THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par

Samira OUARDAD

Ingénieur ENSCMu

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DES POLYMERES

APPROCHES BIO-INSPIREES DU CAOUTCHOUC NATUREL PAR POLYMERISATION CATIONIQUE ET MODIFICATION CHIMIQUE

Soutenue le 19 Décembre 2011

Après avis de :

Mme	B. CHARLEUX	Professeur de l'université de Lyon-C2P2	Rapporteur
M	J.-F. PILARD	Professeur de l'université du Maine-UCO2M	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Mme	B. CHARLEUX	Professeur de l'université de Lyon-C2P2	Rapporteur
MM.	H. CRAMAIL	Professeur de l'université Bordeaux I-LCPO	Président du jury
	A. DEFFIEUX	Directeur de recherches CNRS-LCPO	Directeur de thèse
	F. GANACHAUD	Chargé de recherches CNRS-IMP/INSA Lyon	Examinateur
	F. LEISING	Chercheur associé-Chryso	Examinateur
	F. PERUCH	Chargé de recherches CNRS-LCPO	Directeur de thèse
	J.-F. PILARD	Professeur de l'université du Maine-UCO2M	Rapporteur

-2011-

« La recherche consiste en une démarche rationnelle, organisée et rigoureuse, pour étudier et comprendre. Elle élève le niveau de la pensée, approfondit par la réflexion et la critique des chantiers déjà ouverts, explore par le raisonnement, l'intuition et l'expérience des domaines encore inconnus de notre univers. Une telle démarche comporte, par ailleurs, des moments de création d'où surgit la formulation d'hypothèses et d'approches inédites, qui vont permettre de renouveler les perspectives et les méthodologies, et de procéder à des innovations. La recherche a pour fonction première la formulation de questions nouvelles et la production de nouveaux savoirs; elle contribue à créer ou à baliser le futur par le progrès de tous les domaines de la connaissance, de même que par la diffusion et le partage de ces avancées avec la société. Elle constitue à la fois un moyen de former les individus à la découverte du monde et à sa compréhension, et une source d'innovations technologiques et sociales. La recherche nécessite donc la communication et la diffusion de ses résultats »

C’est une habitude saine que de remercier au début d’un tel travail tous ceux qui ont, plus ou moins directement, contribué à le rendre possible. Même si dans mon cas, cette liste semble plus longue que de coutume, c’est avec mon enthousiasme le plus vif et le plus sincère que je voudrais rendre mérite à tous ceux qui à leur manière m’ont aidée à mener à bien cette thèse.

Tout commença il y a trois ans… A l’époque j’effectuais un stage d’ingénieur avec Mr Frédéric LEISING, un grand homme au grand cœur, qui m’a initié au monde de la recherche. Au plein milieu d’une discussion dans son bureau portant principalement sur mes résultats de stage, il aborda l’éventualité de compléter mes compétences par une thèse. Je m’en souviens très bien…Quelques jours, plus tard sans même avoir envoyé un seul CV, je me suis retrouvée avec une boîte email remplie de propositions de thèse. J’ai éprouvé une grande satisfaction, suivie d’une vague d’angoisse mêlée d’impatience. Je m’en souviens très bien aussi! Je lui en suis infiniment reconnaissante et le remercie profondément pour toute la confiance qu’il a eue en moi alors qu’il me connaissait que depuis quelques mois, pour toutes les connaissances et l’assurance qu’il m’a transmis par son caractère chaleureux, sa générosité exceptionnelle et par son grand savoir. Ne comprenant pas à l’époque ce qu’il m’arrivait, j’ai suivi les conseils de ce chef de confiance assurée et deux mois plus tard, je n’avais en quelque sorte plus qu’à faire mes valises et je pris le train direction Bordeaux. La thèse était lancée et le pacte était scellé! Ma nouvelle mission consistait désormais à mener à bien ce projet dans lequel d’entrée de jeu j’avais mis beaucoup de cœur, d’espoirs et d’énergie, et pour lequel j’avais eu la chance de trouver des interlocuteurs tout aussi motivés que moi.

Parmi ces interlocuteurs, nous pouvons citer d’une part notre très cher Directeur, Professeur Henri CRAMAIL, qui m’a également honoré en acceptant d’être Président du jury. Veuillez Mr le Directeur et Président du Jury, recevoir mes plus vifs remerciements et l’expression de mon plus profond respect pour votre accueil, votre générosité et votre grande gentillesse. D’autre part mes directeurs de thèse, Mr Alain DEFFIEUX et Mr Frédéric PERUCH, pour avoir accepté de me diriger patiemment, pour leur soutien constant tout au long de cette thèse.

Mr PERUCH, comme Mr LEISING, je ne sais comment correctement vous remercier. Cependant j’aimerais essayer de vous dédier quelques mots en essayant d’être à la hauteur de tout ce que vous m’avez apporté. Je tiens à vous remercier pour la bienveillance que vous m’avez témoignée et qui m’a permis de me donner le souffle nécessaire pour achever ces recherches de longue haleine, et plusieurs fois parsemées d’écueils. Puissent-ils tous deux recevoir ici le témoignage de reconnaissance d’une ancienne élève qui conservera un souvenir indéfectible de ses rencontres

avec ces chercheurs admirés pour leur rigueur scientifique et leurs qualités humaines tout en étant très humbles. Leur ouverture d'esprit, leurs conseils, leurs qualités humaines et leurs sens de l'humour ont marqué à jamais ma pensée. Mr PERUCH, a eu la lourde tâche de lire les premières versions de cette thèse. Il a rendu ces années marquées par des hauts et des bas, propres à la vie professionnelle d'un chercheur débutant, agréables par son calme, sa patience, son écoute… On a appris à se connaître, à se jauger et à s'écouter jusqu'à ce que la coopération devienne ce qu'elle est aujourd'hui. J'en suis d'autant plus fière que tout n'a pas forcément toujours coulé de source en raison de la difficulté scientifique de cette thèse et mon acharnement au travail mêlé à ma franchise qui ont conduits de temps en temps à des discussions très animées… C'était juste une merveilleuse expérience. J'ai une grande dette morale envers vous, Mr LEISING et Mr PERUCH.

Merci à vous deux, Mr DEFFIEUX et Mr PERUCH, pour nos échanges, conseils et autres commentaires qui font le cœur même du métier de chercheur. J'ai beaucoup apprécié vos remarques constructives, vos capacités à écouter avec la plus grande attention et à suggérer sans imposer. Notre collaboration n'aura pas toujours été un long fleuve tranquille, mais elle n'a jamais manqué de vie et j'en suis ravie!

Durant toute la durée de la thèse, le trio aura été richement entouré de toute une multitude de personnages secondaires, mais non moins importants. En effet, cette thèse a été le fruit d'une collaboration active avec l'équipe de Mr François GANACHAUD et Mr Sergei KOSTJUK. J'ai énormément apprécié les discussions qu'on a eu, leurs remarques et leurs encouragements. Je vous remercie sincèrement pour votre implication dans ce projet.

Trois ans plus tard, ce sont Mme Bernadette CHARLEUX et Mr Jean-François PILARD qui s'ajoutent aux personnages de l'histoire en acceptant avec gentillesse d'estimer ce travail de thèse. Veuillez accepter l'expression de ma respectueuse gratitude. Je ne pouvais espérer mieux comme Jury de thèse !

J'ai beaucoup de monde à remercier, pas uniquement pour leurs compétences ou leur implication dans ma thèse, mais tout simplement pour leur soutien, leur gentillesse ou le souvenir impérissable qu'elles m'ont laissé.

Je réserve un remerciement chaleureux et une reconnaissance particulière à Anne-Laure WIROTIUS, nouvelle ingénieur au sein du LCPO responsable de la plateforme RMN, pour son influence positive et son aide précieuse lors des caractérisations RMN qui m'ont été

indispensables. Je ne pourrais jamais oublier son soutien, sa disponibilité, ses encouragements généreux. Si je devais qualifier ALW, je dirais que c'est une fille très compétente et qui a de vraies qualités humaines… une vraie amie.

Une mention spéciale à TIC alias Boucle d'or (Maréva FEVRE) pour tous les bons moments qu'on a partagé. Tu as rendu mon quotidien généralement très agréable, ce qui me donnait envie de me lever le matin! Merci pour tous ces moments de détente. Alala à nous deux on a fait les 400 coups, barres de rire sur barres de rire, toujours une grande complicité… On avait même plus besoin de parler un seul regard suffisait pour communiquer... Ce qui nous fut très utile pour dialoguer et délirer sans que personne d'autres ne comprennent nos larmes de rire. J'espère qu'on n'a pas trop traumatisé le laboratoire avec notre hyperactivité, nos blagues incessantes, et nos délires particuliers. Mais je pense que cela nous nous a permis de pouvoir rire avec certains permanents comme Kirikou qui court les jambes au cou (Mr Eric CLOUTET), mini-chef alias le BG (Mr Eric PAPON), ton chef alias khoya de la banlieue 93 (Mr Daniel TATON). Franchement on a été des sketchs… je pense…

Je tiens également à remercier les membres de mon équipe, Karine BERTHELOT, Yannick ESTEVEZ, Marc-Elias BAKLEH. Karine et Yannick, je vous remercie pour toute l'aide que vous m'avez porté pour la compréhension de la biosynthèse, vos conseils de manière générale et toute votre aide qui fut énormissime. Marc, merci à toi pour toutes les idées et astuces concernant la chimie organique, le travail que tu as fourni sur la partie modification chimique et tes blagues quotidiennes.

Un grand merci à tous mes amis ou mes camarades du Doctorat pour l'affectueuse amitié dont ils ont toujours fait preuve : Anne-Laure Brocas, Katerina (KitKat) et Guillaume, Bertrand (merci pour toute ton aide surtout niveau informatique), Jean, Julien, Na, BuiBui, Lise, Thomas(stagiaire 1A), Momar (stagiaire 2A)…et bien sûr Nicolaclasse pour la GPC et tout simplement ce qu'il est !

Merci également à Rhariba et Fadoua pour leur soutien, les bons moments qu'on a passé et les belles amitiés qu'on a créées…

Qu'il me soit permis de dédier cette thèse à mes parents, qui sont pourvus d'une grande sagesse, pour avoir tenu à faire de moi un produit de l'ascension sociale par l'école. Ils m'ont toujours donné sans compter, ont fais preuve de patience et de compréhension durant les périodes les plus difficiles. Lire la fierté dans leurs yeux vaut plus que de l'or. Merci d'être mes parents, de m'avoir

supporté et appuyé durant toutes ces années, de m'avoir inculqué de vraies valeurs et de m'avoir permis de devenir qui je suis aujourd'hui. Grâce à vous, j'ai pu m'épanouir et m'ouvrir à la vie. Ils m'ont appris à construire ma route aujourd'hui, parce qu'on ne peut prévoir de quoi demain sera fait. Ils m'ont appris qu'il faut toujours cultiver son propre jardin et embellir soi-même son âme plutôt que d'attendre qu'on nous apporte des fleurs. Mais ce qu'ils ne savent pas c'est que les fleurs, ils me les ont apportées chaque jour de ma vie d'une manière différente. Par leurs mots, leurs sourires, leurs conseils, leur bonté. Merci également à mes frères et sœurs pour leur soutien et leurs encouragements. Je sais que mes racines sont solides et que j'aurai toujours une famille vers qui me tourner dans les bons et mauvais moments.

Je voudrais remercier très chaleureusement toutes les personnes qui m’ont permis d’écrire cette belle histoire et qui ont contribué à la façonner, chacun à sa façon.

Ainsi s’achève mon aventure. Je suis heureuse d’avoir mené ce projet à son terme et d’avoir accompli ma mission! Quoiqu’on en dise, une thèse, ce n’est pas toujours un long calvaire fait de doutes, de remises en question et d’incompréhensions. Je ne prétends pas que ces difficultés-là n’existent pas, je dis simplement qu’une thèse peut aussi avant tout être une jolie histoire. En tout cas, la mienne l’a été. La vie est tellement belle, pleine de bonnes surprises et d’agréables rencontres.

Table des matières

Liste des abréviations 1
Introduction générale 7
Chapitre I: Etude bibliographique 11
INTRODUCTION 13
Partie I: La biosynthèse des isoprénoïdes et du caoutchouc naturel 14
I. Les isoprénoïdes 14
I.1. Synthèse du monomère, le pyrophosphate d'isopentényle 15
I.2. Elongation de la chaîne isoprénique 16
I.3. Conclusion 21
II. Le caoutchouc naturel 21
II.1. Généralités et problématiques liées au caoutchouc naturel 23
II.2. Biosynthèse 30
III. Conclusion 35
Partie II: Polymérisation cationique 36
I. Généralités 36
II. Systèmes d'amorçage et nature des espèces actives 39
II.1. Amorçage par des acides de Brönsted seuls 40
II.2. Amorçage direct par des acides de Lewis 40
II.3. Amorçage en présence d'un co-amorceur 42
III. Réactions de propagation et nature des centres actifs 44
III.1. Généralités 44
III.2. Influence du système d'amorçage 45
III.3. Stabilisation du centre actif 45
IV. Réactions de terminaison et de transfert 48
V. Conclusion 49
Partie III: Polymérisation cationique des diènes conjugués 50
I. Généralités sur les diènes conjugués et sur les carbocations allyliques 50
II. Polymérisation cationique des diènes conjugués linéaires. 54

II.1. Le 1,3-pentadiène (1,3-PD) 54
II.2. L'isoprène ou2-méthyl-buta-1,3-diène 71
II.3. Autres butadiènes alkylés 78
III. Les diènes conjugués cycliques 79
III.1. Les diènes conjugués monocycliques 80
III.2. Les diènes conjugués bicycliques, exemple du tétrahydroindène (THI) 85
IV. Copolymérisation cationique de l'isoprène avec le 1,3-pentadiène et avec l'isobutène 87
IV.1. Copolymérisation isoprène/diène 87
IV.2. Copolymérisation isoprène/isobutène 88
CONCLUSION 91
REFERENCES 92
Chapitre II: Polymérisation cationique d'homologues de l'IPP et de l'isoprène en présence de système de type (RZ/MtX_n) 103
INTRODUCTION 118
I. Etude de l'ionisation des homologues du 3,3-DMAPP par l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ 119
II. Polymérisation cationique des modèles de l'IPP par des homologues du 3,3-DMAPP en présence d'acides de Lewis 122
II.1. En présence de l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ 122
II.2. Autres acides de Lewis 126
III. Polymérisation de l'isoprène en présence de $B(C_6F_5)_3$ 133
III.1. Amorceurs allyliques 134
III.1.1. Les homologues du 3,3-DMAPP 134
III.1.2. Le 2-cyclohexylidène éthanol (cycloOH) 156
III.1.3. Conclusion 169
III.2. Amorceur non allylique, le chlorure de cumyle 170
III.3. Limitations et succès de $B(C_6F_5)_3$ 178
III.3.1. Limitations de $B(C_6F_5)_3$ en solution 178
III.3.2. Succès du $B(C_6F_5)_3$ 190
III.4. Conclusion 191
IV. Polymérisation de l'isoprène en présence de l'acide de Lewis $TiCl_4$ 192

IV.1. Influence de la température 193
IV.2. Influence de la polarité à -80°C 197
IV.3. Influence du rapport IP/CumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp 198
IV.4. Influence de l'ajout d'additifs 201
IV.5. Caractérisation détaillée 203
IV.5.1. Par infrarouge 204
IV.5.2. Par Raman 207
IV.5.3. Par RMN 208
IV.5.4. Conclusion 212
IV.6. Conclusion 212
REFERENCES 213
Chapitre III : Polymérisation cationique de l'isoprène par des systèmes protoniques 216
INTRODUCTION 218
I. Amorçage par le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide 220
I.1. Influence de la polarité et de la température 220
I.1.1. Effet de la polarité du solvant à 20°C 220
I.1.2. Effet de la température 221
I.2. Influence du rapport IP/acide de Brönsted 226
I.2.1. Influence du rapport IP/acide de Brönsted 226
I.2.2. Influence du temps de polymérisation 228
I.3. Influence de l'ajout d'une base de Lewis comme modérateur 228
I.4. Conclusions 232
II. Système protonique associant des molécules d'eau à B(C_6F_5)$_3$ 233
II.1. Détermination de la quantité d'eau dans B(C_6F_5)$_3$ 233
II.2. Influence de l'ajout de base de Lewis 235
II.3. Influence du rapport IP/B(C_6F_5)$_3$ 238
II.4. Influence de la polarité du solvant 239
II.5. Conclusion 241
CONCLUSION 241
REFERENCES 242

Chapitre IV : Modification chimique de poly(isoprène)s par ancrage de groupes urée: impact sur les propriétés élastomères 246
INTRODUCTION 248
I. Rappel sur les caoutchoucs synthétiques et la chimie du polyisoprène 249
I.1. Rappel sur les caoutchoucs synthétiques 249
I.1.1. Généralités 249
I.1.2. Les propriétés visco-élastiques 252
I.2. La chimie du polyisoprène 253
I.3. Conclusion 257
II. Modèle d'étude 259
III. Modification chimique du poly(isoprène) 1,4-*cis* 261
III.1. Synthèses des mono-isocyanate oligo-urées 261
III.1.1. Mono-Isocyanate Mono-Urée à espaceur C6 (MIMU-C6) 261
III.1.2. Mono-Isocyanate Di-Urée (MIDU-C6) 262
III.1.3. Mono-Isocyanate Mono-Urée coudé (MIMU-coudé) 264
III.2. Modification chimique des poly(isoprène)s par réaction de thiol-ène 265
II.2.1. Synthèses 265
II.2.2. Conclusion 269
III.3. Introduction de fonctions amines par amino-boration 270
III.3.1. Avec $LiHBEt_3$ 270
III.3.2. Avec le 9-Borabicyclo [3.3.1] nonane [9-BBN] 271
III.4. Réactions de condensation entre le PI-NH_2 et les MIOU 273
III.4.1. Réaction de condensation 273
III.4.2. Etude des propriétés viscoélastiques 275
CONCLUSION 279
REFERENCES 280
Chapitre V: Conditions opératoires et techniques de caractérisation 282
I. Conditions opératoires 284
I.1. Purification des solvants 284
I.2. Purification des monomères et amorceurs 284
II. Synthèses des monomères, des amorceurs et des mono-isocyanates oligo-urées. 284

II.1. Synthèses des monomères (homologues de l'IPP) 284
II.1.1. Synthèse de l'acétate d'isopentényle, IPOAc 285
II.1.2. Synthèse du tosylate d'isopentényle, IPtos 286
II.1.3. Synthèse du bromure d'isopentényle, IPBr 287
II.2. Synthèses des amorceurs 288
II.2.1. Synthèses d'amorceurs allyliques 288
II.2.2. Synthèses d'amorceurs de type cumyle 290
II.3. Synthèses des mono-isocyanates oligo-urées, MIOU 292
II.3.1. Mono-Isocyanate Mono-Urée à espaceur C6, MIMU 292
II.3.2. Mono-isocyanate mono-urée coudé, MIMU coudé 293
II.3.3. Mono-Isocyanate Di-Urée à espaceur C6 (MIDU-C6) 293
III. Polymérisations cationique et anionique de l'isoprène 294
III.1. Polymérisation cationique de l'isoprène 294
III.2. Polymérisation anionique de l'isoprène 295
IV. Techniques de caractérisation 295
IV.1. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) 295
IV.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 295
IV.3. Spectrométrie de masse (MALDI-TOF) 295
IV.4. Spectroscopie infra-rouge (IR) 296
IV.5. Analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC) 296
REFERENCE 296
Conclusion générale 298
Liste des figures 303
Liste des schémas 311
Liste des tableaux 317

Liste des abréviations

AE : acétate d'éthyle

AL : acide de Lewis

Ar : aromatique

$B(C_6F_5)_3$: *tris*(pentafluorophényl)borane

BL: base de Lewis

CaH_2 : hydrure de calcium

CCM : chromatographie sur couche mince

$CDCl_3$: chloroforme deutéré

CD_2Cl_2 : dichlorométhane deutéré

CEVE : 2-chloroéthylvinyléther

CHD : cyclohexadiène

COD : cyclooctadiène

CPD : cyclopentadiène

CPP : pyrophosphate de copalyle

cumylOAc : acétate de cumyle

$cumylOCH_3$: éther méthyl de cumyle

cumylCl : chlorure de cumyle

$\overline{D}$: dispersité

DL : double liaison

DCM : dichlorométhane

DMA : diméthylacétamide

DMAOAc : acétate de diméthylallyle

DMABr : bromure de diméthylallyle

DMACl : chlorure de diméthylallyle

DMAPP : pyrophosphate de diméthylallyle

DMPA : 2,2-diméthoxy-2-phénylactéphénone

DMSO : diméthylsulfoxyde

DO: 1,4-dioxane

DP : Degré de polymérisation

DSC : Analyse enthalpique différentielle

DtBp : 2,6-di-*tert*-butylpyridine

EDTA : acide tétra acétique d'éthylène diamine

$EtAlCl_2$: dichlorure d'éthyle aluminium

Et_2O : éther diéthylique

EtOAc : acétate d'éthyle

FPP : pyrophosphate de farnésyle

GPP : pyrophosphate de géranyle

GGPP : pyrophosphate de géranylgéranyle

HOPP : acide pyrophosphorique

IB : isobutène

IBVE : éther vinylique

IP : isoprène

IPAc : acétate d'isopentényle

IPBr : bromure d'isopentényle

IPP : pyrophosphate d'isopentényle

i-Pr_2O : éther di-isopropylique

IPtos : tosylate d'isopentényle

IR : infra-rouge

LPP : pyrophosphate de linalyle

$\overline{M}$: masse molaire en nombre

MALDI-TOF : « Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time of Flight »

MCPD : méthylcyclopentadiène

MIOU : mono-isocyanate oligo-urée

MS : méthylstyrène

Mt : métal

MtX_n : acide de Lewis

n-Bu_4NCl : chlorure de tétrabutylammonium

NPh_3 : triphénylamine

NPh_3Me : tri-*p*-tolylamine

NR : caoutchouc naturel

PD : 1,3-pentadiène

PCHD : poly(cyclohexadiène)

PCOD : poly(cyclooctadiène)

PCPD : poly(cyclopentadiène)

PhNCO : isocyanate de phényle

Ph_2O : éther diphénylique

Ph_2S : sulfure de diphényle

PI : poly(isoprène)

PMCPD : poly(méthylcyclopentadiène)

PPD : poly(1,3-pentadiène)

PS : polystyrène

Rdt : conversion en monomère

RMN : résonance magnétique nucléaire

SEC : chromatographie d'exclusion stérique

TA : température ambiante

TCAA : acide trichloroacétique

Tf : bis(trifluorométhanesulfonyl)imide

Tg : température de transition vitreuse

THF : tétrahydrofurane

THI : tétrahydroindène

TMPCl : 2-chloro-2,4,4-triméthylpentane

TMSY:halogénure de triméthyl silyle

$Yb(tfl)_3$: triflate d'ytterbium

$ZnCl_2$: halogénure de zinc

Introduction générale

Le caoutchouc naturel (NR), connu par les Mayas, les Olmèques puis les Aztèques depuis plus de 2000 ans, a été redécouvert par les Européens au XV^{ème} siècle. Le caoutchouc peut être soit d'origine naturelle, issu de la transformation du latex sécrété par certains végétaux comme l'hévéa, soit synthétique depuis l'essor de la chimie des polymères.

Le caoutchouc naturel issu du latex produit par l'hévéa (40 % de la consommation mondiale) demeure encore une matière première indispensable en raison de ses propriétés exceptionnelles pour des applications très exigeantes comme les pneumatiques pour l'industrie aéronautique, les gants chirurgicaux, l'industrie nucléaire…

A l'heure actuelle, la production mondiale de caoutchouc naturel provient essentiellement de l'hévéa, arbres originellement d'Amérique du Sud et principalement concentrés dans le Sud-Est de l'Asie et, dans une moindre mesure, en Afrique. Le risque que le champignon *Mycrocyclus ulei*, qui a décimé les plantations sud-américaines, se propage aux autres régions du globe est important. Par ailleurs, l'exploitation des plantations d'hévéa est de plus en plus concurrencée par d'autres types de cultures, notamment pour la production de biocarburants, alors même que la demande en NR, qui fait suite à l'industrialisation indienne et chinoise, est en plein essor. En conséquence, une pénurie de caoutchouc naturel se fait ressentir et aurait des conséquences sévères pour l'industrie. Bien que l'hévéa ne soit pas la seule source potentielle de caoutchouc naturel, les autres plantes qui produisent des latex, telles le pissenlit de Russie et le guayule, sont peu productives et l'extraction du latex localisé dans les racines, les feuilles ou les branches de ces plantes est difficile.
De nos jours, les chimistes ont ouvert l'accès à un très grand nombre de caoutchoucs synthétiques de nature et de structures très variées (poly(isoprène), poly(butadiène-nitrile), silicones,…). Mais, jusqu'à aujourd'hui, aucun caoutchouc synthétique n'est capable d'égaler les propriétés du caoutchouc naturel.

Même si grâce à une catalyse organométallique il est possible d'obtenir des poly(isoprène)s 100% 1,4-*cis*, leurs propriétés sont moins bonnes. Il est supposé que les meilleures performances du caoutchouc naturel sont dues à la présence de groupements dits « anormaux » sur les chaînes poly(isoprène)s (aldéhydes, cétones, acide carboxylique, …) et aux protéines présentes dans le latex qui pourraient créer des liens entre chaînes.

Sur la base de ces considérations, les objectifs visés dans le cadre de cette thèse sont de développer une nouvelle méthode de synthèse des poly(terpène)s inspirée de la biosynthèse du caoutchouc naturel et de modifier des poly(isoprène)s modèles afin d'approcher certaines propriétés du caoutchouc naturel.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique. Dans une première partie, la biosynthèse des terpènes et du caoutchouc naturel, est décrite brièvement en nous intéressant en particulier aux mécanismes mis en jeu dans les plantes. La seconde partie de ce chapitre, présente des généralités sur la polymérisation cationique. Celle-ci étant très sensible aux conditions opératoires et relativement « monomère-spécifique », les mécanismes et les études cinétiques ne sont pas abordés. Nous nous sommes plutôt intéressés aux grandes étapes de cette voie de polymérisation et aux différents systèmes utilisés. Enfin, la dernière partie de ce chapitre développe l'état de l'art sur les recherches déjà réalisées dans le domaine de la polymérisation cationique des diènes conjugués.

Le second chapitre traite des synthèses bio-inspirées de poly(isoprène). Dans une première partie nous avons étudié l'aptitude qu'ont les acides de Lewis, plus particulièrement $B(C_6F_5)_3$, à cationiser des dérivés allyliques. Dans une seconde partie, nous avons polymérisé par voie cationique des homologues de l'isopentényle pyrophosphate (monomère employé dans la nature) afin d'essayer de mimer au plus près la biosynthèse du caoutchouc naturel. Dans une troisième partie, nous avons examiné la polymérisation cationique de l'isoprène en présence de plusieurs systèmes d'amorçage (amorceur/acide de Lewis) en faisant varier plusieurs paramètres réactionnels. Les microstructures résultant des réactions secondaires sont discutées.

Le troisième chapitre est consacré à la polymérisation cationique de l'isoprène avec deux systèmes conduisant un amorçage protique. L'influence de divers paramètres réactionnels a également été étudiée.

Le quatrième chapitre porte sur la modification chimique de poly(isoprène) 1,4-*cis* visant à reproduire les propriétés du caoutchouc naturel. Un état de l'art concernant les différentes méthodes de modification chimique réalisées sur le caoutchouc naturel est dressé. Dans le cadre de notre étude, deux grandes méthodes de modifications pour introduire des groupes fonctionnels le long de la chaîne sont abordées, l'une par thiol-ène et l'autre par amino-boration. Des oligo-urées ont ensuite été greffés afin de pouvoir obtenir des interactions tridimensionnelles par l'établissement de liaisons hydrogène. Enfin, les propriétés des polymères greffés ont été étudiées par rhéologie.

Le cinquième chapitre regroupe les modes opératoires détaillés des différentes synthèses effectuées ainsi que des informations sur les appareils utilisés.

Chapitre I:
Etude bibliographique

INTRODUCTION

Jusqu'à présent, les propriétés du caoutchouc naturel, poly(isoprène) 1,4–*cis*, restent inégalées malgré l'amélioration des propriétés des caoutchoucs synthétiques. En effet, de nombreux caoutchoucs synthétiques sont actuellement commercialisés et trouvent leurs applications dans bien des domaines mais certaines applications (dans les domaines aéronautique, nucléaire et médical, par exemple), nécessitent des propriétés que seul le caoutchouc naturel (NR) possède. Ce matériau provenant de l'*Hevea brasiliensis* est très sollicité depuis la croissance de l'industrialisation en même temps que victime de nombreuses menaces (maladies, géopolitiques, allergie…). La nécessité de trouver un moyen de faire face à une éventuelle pénurie en caoutchouc naturel se fait donc fortement ressentir.

Afin de mieux comprendre comment ce polymère précieux est produit et donc de l'approcher au mieux par voie chimique, un retour sur la biosynthèse du NR semble importante. Dans ce chapitre la biosynthèse des terpènes et des polyterpènes incluant le caoutchouc naturel, sera brièvement exposée. Nous nous contenterons de faire ressortir les étapes élémentaires mises en jeu pour voir qu'elles sont comparables à celles qui sont propres à une polymérisation par voie cationique.
Dans un second temps, la polymérisation cationique des diènes sera donc abordée afin de se faire une idée sur leur aptitude à polymériser par voie cationique. Nous commencerons par donner une vue d'ensemble brève sur les systèmes amorçants utilisés en polymérisation cationique avant de relater l'histoire de la polymérisation cationique des diènes conjugués (partant du 1,3-pentadiène, diène le plus étudié, en passant par l'isoprène, monomère d'intérêt, puis en terminant sur d'autres diènes linéaires et cycliques).
Finalement, nous ferons le point sur les copolymérisations de l'isoprène (IP) avec les diènes conjugués et enfin avec l'isobutène (IB), puisque le copolymère IB/IP constitue un élastomère important de nos jours, nommé le caoutchouc butyl.

Partie I: La biosynthèse des isoprénoïdes et du caoutchouc naturel

I. Les isoprénoïdes

Les isoprénoïdes (terpènes, terpénoïdes) constituent la plus vaste famille de produits naturels avec plus de 50000 composés actuellement recensés[1]. Ils sont synthétisés dans les compartiments plastidiaux et/ou cytosoliques et certains assurent des fonctions vitales chez les organismes vivants. On peut citer, par exemple, les stérols qui interviennent dans la structure membranaire et le système hormonal, les quinones qui participent au transfert des électrons dans les chaînes d'oxydo-réduction ou les protéines prénylées qui agissent au niveau du développement cellulaire. Les isoprénoïdes constituent également une source importante de molécules pigmentaires, aromatiques, antioxydantes et médicamenteuses. L'étude de leur métabolisme connaît un regain d'intérêt grâce au développement des méthodes analytiques[2-6] et à l'essor croissant que l'on porte aux produits issus de la biomasse.

Alors que l'étude des différentes voies de biosynthèse des terpènes a donné lieu à plusieurs revues bibliographiques[7-9], peu d'informations sur le rôle de la compartimentation cellulaire et les mécanismes de régulation des systèmes mis en jeu ont été rapportées dans la littérature.

Bien que les terpènes soient très diversifiés d'un point de vue structural et fonctionnel, ils sont tous construits à partir d'une même unité isoprénique à cinq atomes de carbone identifiée par Wallach dès 1887[10]. En 1953, Ruzicka énonce la règle «isoprénique biogénétique», proposant que l'ensemble des composés terpéniques naturels résulte de la condensation d'unités isopréniques[11]. Par la suite, ce concept a été élargi[12, 13]. Selon cette règle, le pyrophosphate d'isopentényle (IPP), désigné sous le nom d'«*isoprène actif*», est considéré comme le véritable précurseur des molécules terpéniques et non l'isoprène (IP) (Schéma 1): d'où le nom d'isoprénoïdes sous lequel on les classifie également.



Schéma 1: Structures de l'isoprène (IP) et du pyrophosphate d'isopentényle (IPP).

Les structures terpéniques (Schéma 2) sont classées en fonction du nombre de chaînons isopréniques qui les composent: monoterpènes (2*C_5, soit deux unités isopréniques), sesquiterpènes (3*C_5, soit trois unités isopréniques), diterpènes (4*C_5, soit quatre unités isopréniques), triterpènes (3*C_5 + 3*C_5) et tétraterpènes (4*C_5 + 4*C_5). Au-delà, on parle plus généralement de polyterpènes.

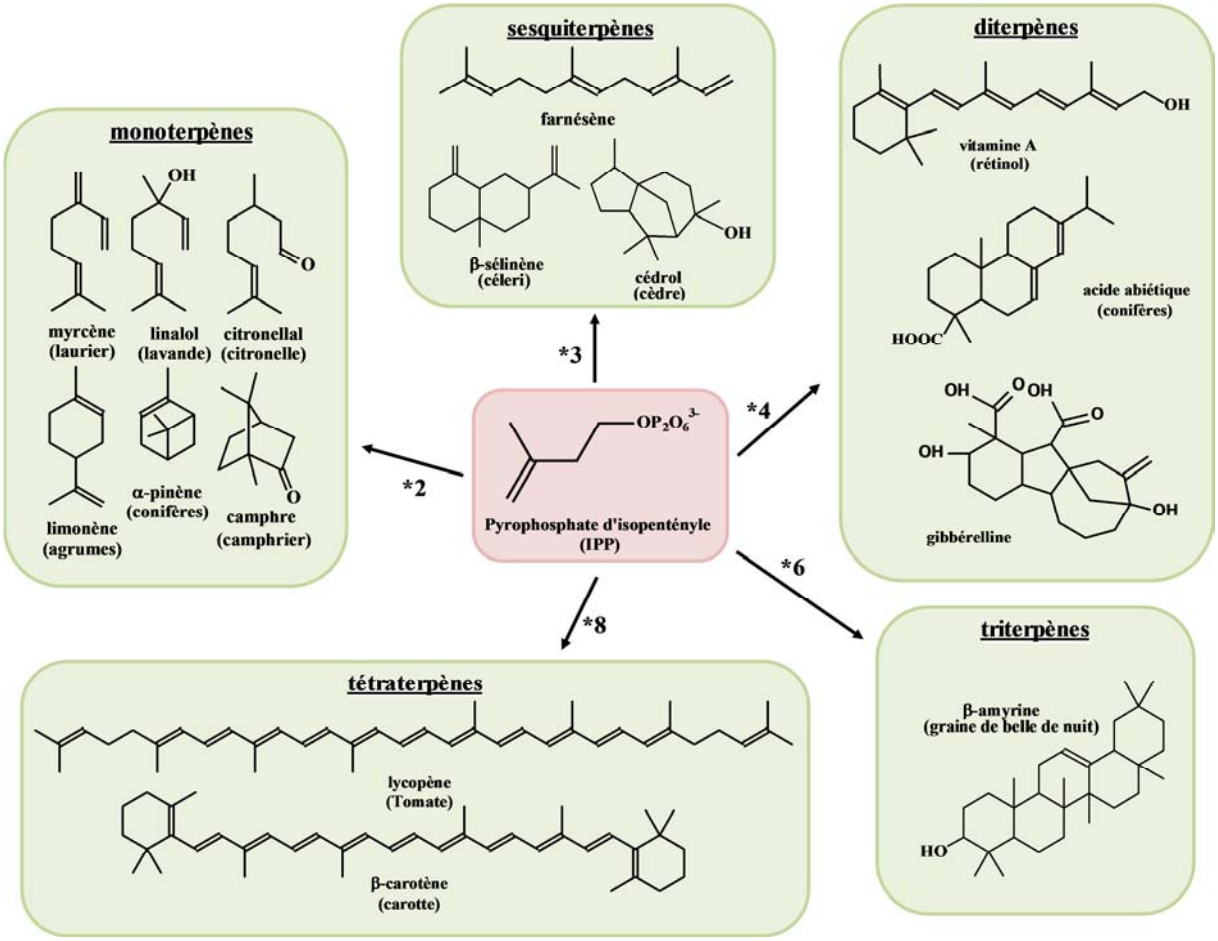


Schéma 2: Exemples d'isoprénoïdes acycliques et cycliques.

Après un bref rappel sur la biosynthèse de l'IPP, nous évoquerons celle des isoprénoïdes acycliques et cycliques puis celle du caoutchouc naturel, poly(isoprène) 1,4-*cis*.

I.1. Synthèse du monomère, le pyrophosphate d'isopentényle

Le pyrophosphate d'isopentényle (IPP), le premier maillon de la chaîne isoprénique, est synthétisé par les plantes selon deux voies métaboliques distinctes:

- La voie du mévalonate qui a longtemps été considérée comme l'unique voie de biosynthèse de l'IPP dans les organismes végétaux[14], et se déroule plus précisément dans le cytosol.

- La voie méthylérythritol, découverte plus récemment[15-17], présente dans la plupart des procaryotes et dans les chloroplastes des végétaux.

La description de ces deux voies ne sera pas détaillée dans ce manuscrit.

I.2. Elongation de la chaîne isoprénique

I.2.1. Isomérisation du pyrophosphate d'isopentényle en pyrophosphate de diméthylallyle

Bien que considéré comme le précurseur de tous les composés isopréniques, le pyrophosphate d'isopentényle (IPP) n'est pas assez réactif (énergétiquement) pour assurer à lui seul les réactions d'élongation. De ce fait, il est dans un premier temps isomérisé en pyrophosphate de diméthylallyle (DMAPP) par l'IPP isomérase[18, 19]. Cette réaction, réversible, nécessite la présence de cations Mg^{2+} et Mn^{2+}.[20-22] Il a par ailleurs été montré que cette isomérisation se déroule *via* la formation d'un carbocation tertiaire[22](Schéma 3).

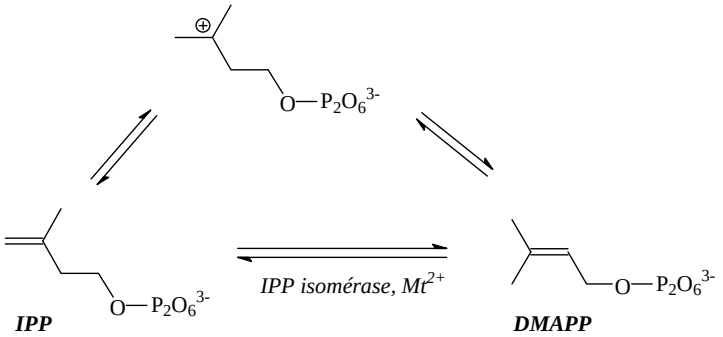


Schéma 3: Réaction catalysée par l'IPP isomérase: formation du DMAPP à partir de l'IPP selon Poulter[22].

I.2.2. Les prényltransférases

Les prényltransférases sont les enzymes qui assurent l'élongation de la chaîne isoprénique afin de synthétiser des composés pyrophosphorylés à dix, quinze ou vingt atomes de carbone voir plus(Schéma 4). Cette réaction se fait par une condensation dite « *tête à queue* » d'une molécule d'IPP, sur un substrat allylique tel que le DMAPP[23].

I.2.2.1. La géranyl pyrophosphate synthase

La géranyl pyrophosphate synthase (GPP synthase) catalyse la formation du pyrophosphate de géranyle (GPP), précurseur des monoterpènes[7, 8, 24-26], composé à dix atomes de carbones soit deux unités isopréniques, par condensation« *tête à queue* » de l'IPP (entité nucléophile) et du DMAPP (entité électrophile) (Schéma 4). La GPP synthase a été mise en évidence chez certains végétaux supérieurs[26, 27].

I.2.2.2. La farnésyl pyrophosphate et la géranylgéranylpyrophosphate synthases.

La farnésyl pyrophosphate synthase (FPP synthase) conduit à l'obtention du précurseur des sesquiterpènes, le pyrophosphate de farnésyle (FPP,3*C_5 = C_{15}), par une condensation « *tête à queue* » du GPP et de l'IPP. Elle a été mise en évidence chez de nombreuses espèces végétales et en particulier chez l'hévéa[28] et le guayule[29].

Une condensation « *tête à tête* » de deux molécules de pyrophosphate de farnésyle aboutit au squalène (C_{30}), précurseur des triterpènes, des stérols et des hopanoïdes (Schéma 4). Comme le soulignent Poulter[30] et Rilling[31], la FPP synthase est une enzyme clé dans les mécanismes de biosynthèse des isoprénoïdes puisqu'elle se situe au carrefour des biosynthèses des stérols et des sesquiterpènes.

Une élongation du FPP avec une molécule d'IPP, par condensation de type « *tête à queue* », conduit à la formation du pyrophosphate de géranylgéranyle (GGPP)[30]. Cette étape est assurée par la GGPP synthase qui a été identifiée dans le latex d'hévéa[32]. Cette enzyme peut accepter d'autres composés allyliques, le DMAPP et le GPP, comme substrats avec des affinités variables selon les précurseurs. Le pyrophosphate de géranylgéranyle est le précurseur des diterpènes et des caroténoïdes (Schéma 4).

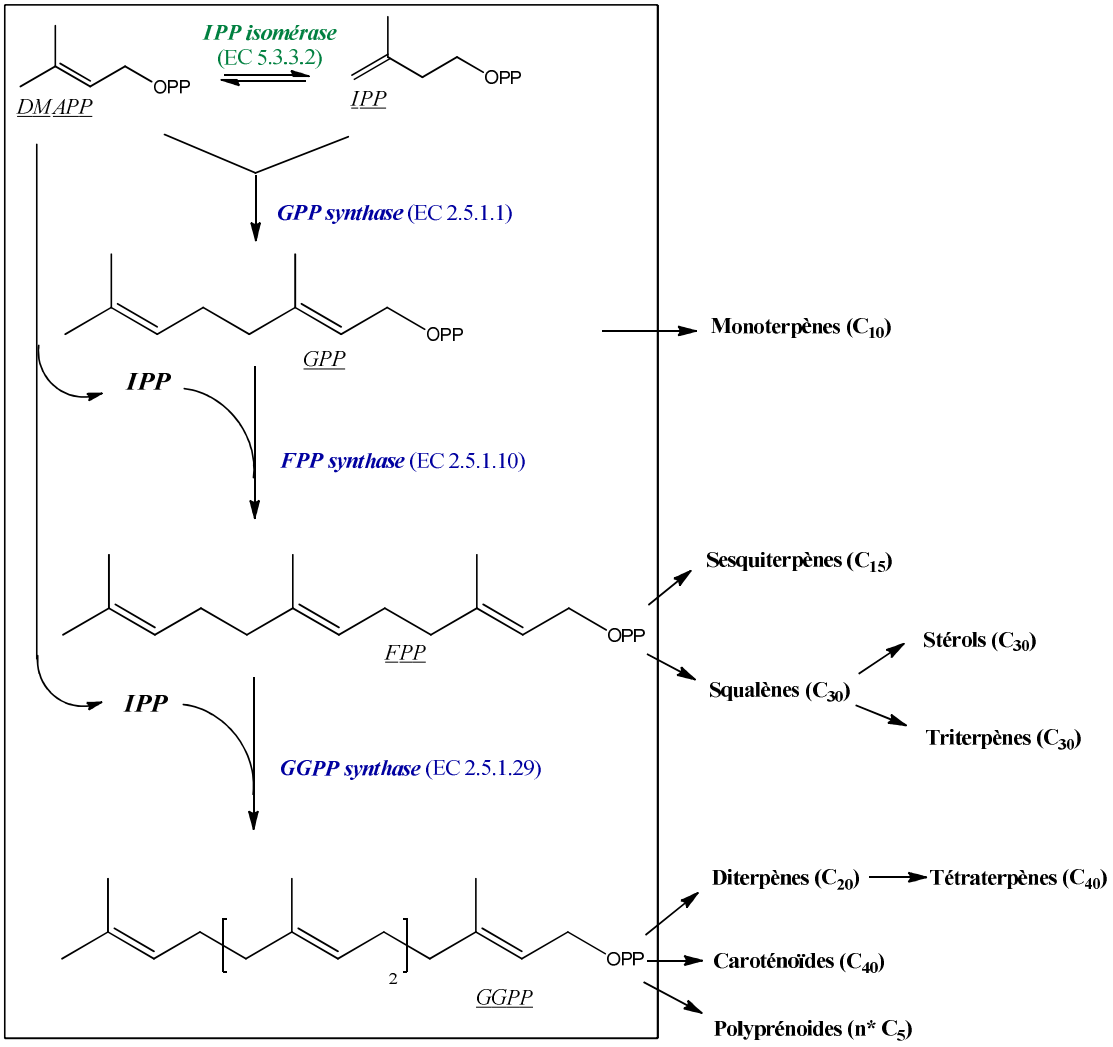


Schéma 4: Biosynthèse des composés isopréniques[33].

I.2.3. Les cyclases terpéniques

Ces enzymes interviennent dans la cyclisation des composés pyrophosphorylés (GPP, FPP, GGPP). Les cyclases se différencient des prényltransférases par trois caractéristiques essentielles :

- elles catalysent la formation des liaisons carbone-carbone intramoléculaires alors que les prényltransférases réalisent des liaisons intermoléculaires,
- elles sont substrat spécifique au contraire des prényltransférases qui peuvent accepter différents substrats comme l'IPP, le DMAPP, le GPP ou le FPP,
- elles peuvent également à partir d'une même molécule, comme le FPP, assurer la synthèse de nombreux composés[34-36].

I.2.3.1. Les cyclases monoterpéniques

Les monoterpènes sont des composés volatils à dix atomes de carbone que l'on trouve dans la composition des résines et des huiles essentielles. Plusieurs centaines de ces composés naturels sont actuellement recensés. Ils peuvent exister sous différentes formes d'hydrocarbures (limonène, α-pinène, β-pinène…) ou sous différentes formes oxygénées comme des alcools (citronellol, géraniol, menthol…), des esters, des aldéhydes, des cétones, ou encore sous forme glycosylée. Ainsi, les monoterpènes peuvent être acycliques, monocycliques ou bicycliques (Schéma 2).

Le rôle supposé de chacun de ces composés dans le règne végétal est encore mal défini. Cependant, ils semblent impliqués dans la défense des végétaux contre les herbivores, les insectes phytophages et les microorganismes pathogènes ainsi que dans les phénomènes d'attraction des insectes pollinisateurs. Par exemple, l'émission maximale de linalol par les pétales de *Clarkia breweri* correspond exactement à l'ouverture de la fleur[37, 38].

La synthèse des hydrocarbures cycliques monoterpéniques est assurée par des cyclases. Ces enzymes acceptent comme précurseur direct le GPP mais pour la formation de certains squelettes monoterpéniques, une isomérisation selon un mécanisme à caractère cationique du GPP en pyrophosphate de linalyle (LPP) est nécessaire avant la cyclisation[39](Schéma 5).

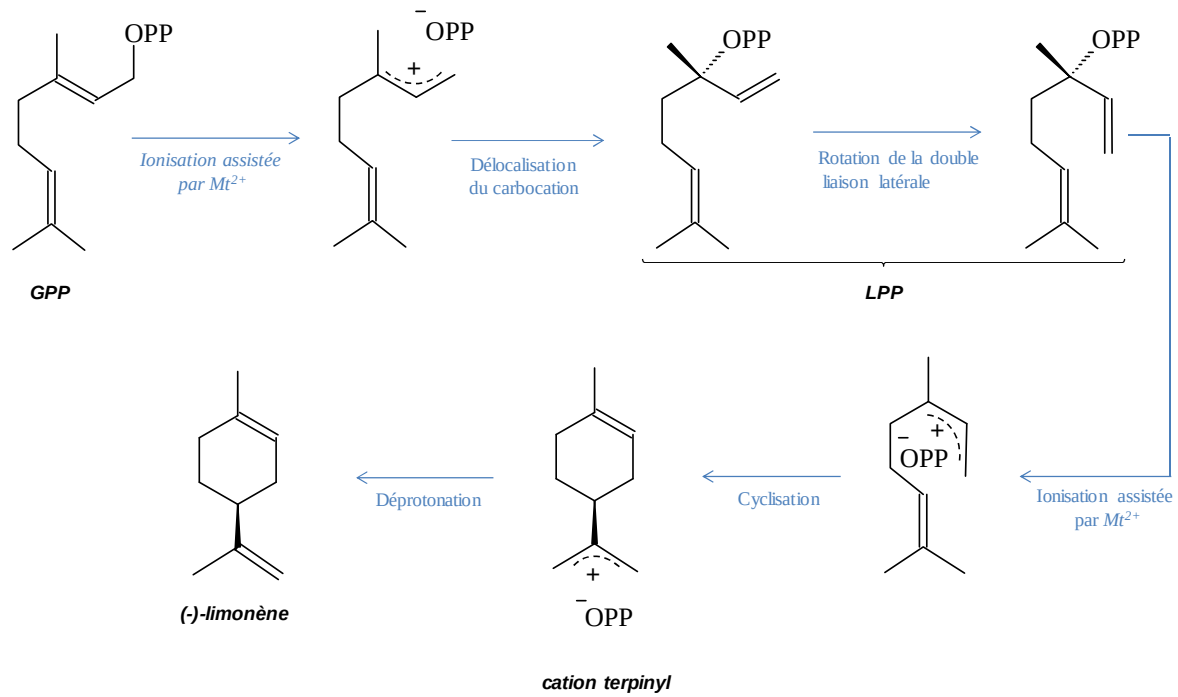


Schéma 5: Réaction de cyclisation du GPP en limonène en présence de cations divalents (Mt^{2+}).

I.2.3.2. Les cyclases sesquiterpéniques

Les sesquiterpènes constituent la plus vaste famille des isoprénoïdes et sont présents chez de nombreux organismes. En effet, on dénombre actuellement plus de cent squelettes carbonés différents et plus d'un millier de sesquiterpènes ont été recensés, qu'ils soient sous forme d'hydrocarbures ou de composés à divers degré d'oxydation[40].

Tous les sesquiterpènes sont formés à partir d'un composé à quinze atomes de carbone: le pyrophosphate de farnésyle (FPP) (Schéma 4). Par analogie avec les monoterpènes, la nature de la réaction de cyclisation détermine la structure du composé final. Les cyclisations et les réarrangements qui interviennent lors de ces réactions enzymatiques aboutissent à des composés mono-, bi- ou tricycliques exception faite pour la famille issue du farnésène (composé acyclique) (Schéma 2). Du fait des nombreuses possibilités de cyclisation, ces réactions sont parfois complexes[31, 34, 41-44].

Bien que quantitativement moins abondants que les monoterpènes dans les organes des plantes à essence, les sesquiterpènes peuvent cependant représenter jusqu'à 50% de l'essence totale chez certaines espèces tropicales comme le Goyavier[45] ou le Patchouli[46].

I.2.3.3. Les cyclases diterpéniques

Les cyclases diterpéniques assurent la cyclisation du GGPP. Les études les plus importantes portent sur la synthèse de l'ent-kaurène[47], un hydrocarbure diterpénique tricyclique, précurseur des gibbérellines (diterpène tétracyclique) qui sont des phytohormones. Cette réaction est réalisée en deux étapes distinctes. Dans un premier temps, le GGPP est partiellement cyclisé afin de former le pyrophosphate de copalyle (CPP) qui est ensuite cyclisé pour former l'ent-kaurène, Schéma 6.

Une autre cyclase, l'abiétadiène synthase, utilise une voie similaire à celle de l'ent-kaurène pour former l'abiétadiène[48], un précurseur de l'acide abiétique, Schéma 6.

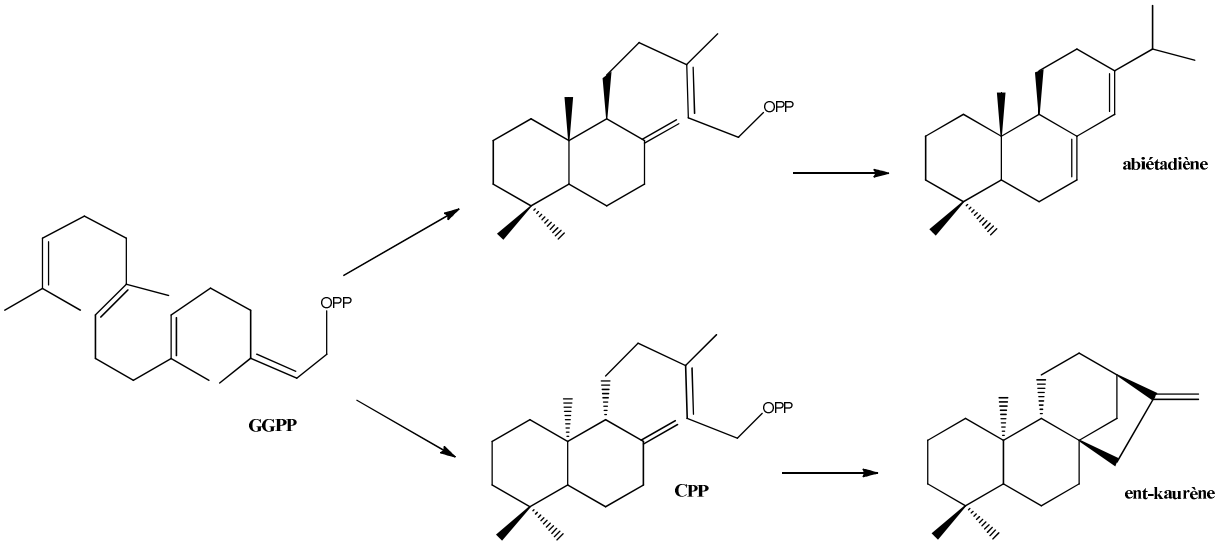


Schéma 6: Voie de synthèse de l'ent-kaurène et de l'abiétadiène[47, 48].

I.3. Conclusion

La condensation d'un nombre croissant d'unités IPP permet l'élaboration de tout l'éventail des composés isopréniques. A chaque addition d'une molécule d'IPP correspond un intermédiaire pyrophosphorylé, précurseur d'une classe d'isoprénoïdes.

II. Le caoutchouc naturel

Le terme caoutchouc tire ses origines du mot indien « *caa-o-chu* » qui signifie « l'arbre qui pleure ». Ce matériau a été découvert pour la première fois en Amérique centrale et en Amérique de sud alors que celui-ci était connu des indiens depuis longtemps. Le caoutchouc naturel (Natural Rubber, NR) est un poly(isoprène) de forte masse molaire (>10^6 g/mol), remarquablement stéréorégulier (100% 1,4-*cis*) qui comporte une à trois unités *trans* en tête de chaîne. Dans son état natif, le latex ne présente pas de propriétés intéressantes. Lorsque la température est élevée, il est collant et fond alors qu'à basse température, il devient cassant. L'origine de la manufacture de Michelin date de 1830, avec la construction d'un atelier de confection de balles pour enfants. En 1839, son futur rival américain, Goodyear, s'aperçoit de l'action de la chaleur sur un mélange « caoutchouc/soufre » : un maintien à 150°C durant 45 minutes permet de fixer l'élasticité de la gomme tout en supprimant son adhésivité. Il en résulte un matériau qui conserve ses qualités dans une grande plage de températures. Puis en 1843, Hancock déposera un brevet sur ce procédé nommé vulcanisation[33, 49]. C'est en 1888 que voit le jour l'industrie qui va être la plus

consommatrice de caoutchouc: celle du pneumatique. Les bicyclettes sont les premières à profiter des pneumatiques développés par John Dunlop et les frères Michelin qui équiperont très rapidement tous les types de véhicules.

Le NR est un biomatériau très précieux pour de nombreuses applications[50]. Cela en fait une matière première stratégique qui est utilisée dans plus de 40000 produits[51-53], dont plus de 400 dans le domaine médical[54]. En effet, des milliers de produits de consommation courante en contiennent: gants en latex, tubes de cathéter ou préservatifs. Ce sont toutefois les pneumatiques qui absorbent près de 70 % de la production[54]. De nos jours, si les caoutchoucs synthétiques ont supplanté le NR dans de nombreuses applications, ceux-ci n'égalent pas ses propriétés d'élasticité, de résistance à l'usure, d'absorption de chocs thermiques et mécaniques. De plus, les caoutchoucs synthétiques qui sont issus du pétrole, ressource non renouvelable, risquent de voir leur production impactée dans les prochaines années par la baisse de la production du pétrole conduisant à un accroissement de leurs prix.

Actuellement, la seule source commerciale de caoutchouc naturel provient de l'*Hevea brasiliensis*. Ceci est principalement dû à sa structure, sa masse molaire élevée (> 1 million de daltons)[55, 56] et à son rendement de production élevé (25-40% en poids sec de latex). Cette monodépendance et ce manque de biodiversité dans la production du caoutchouc naturel présentent un risque certain. En effet, la diminution des superficies des plantations de caoutchouc pour des raisons économiques, l'appauvrissement du parc génétique, les contraintes climatiques et les facteurs géopolitiques affectent la production et pointent un besoin de sources alternatives. Pour répondre à cela, de nombreuses recherches ont été entreprises.

Bien que plus de 2500 espèces de plantes[57, 58] soient connues pour produire des latex contenant des polyterpènes, le mécanisme moléculaire de la biosynthèse du caoutchouc dans la plupart de ces plantes n'a pas été étudié en détail. Des efforts intenses pour isoler et caractériser les enzymes clés impliquées dans la biosynthèse du caoutchouc dans l'hévéa mais aussi dans le guayule, le pissenlit russe (Russian dandelion) et le *Ficus elastica* ont été entrepris[59-64]. Cependant, la fonction et le rôle de nombreuses protéines impliquées dans la synthèse et intervenant dans les propriétés finales du caoutchouc naturel restent à élucider.

Le décryptage du processus de la biosynthèse est d'une grande importance pour de nombreuses applications. On pourrait ainsi augmenter la productivité de l'hévéa et élargir le nombre de plantes aptes à produire le NR, voir même produire de façon synthétique un caoutchouc ayant des propriétés équivalentes au caoutchouc naturel. Aujourd'hui, la connaissance des mécanismes élémentaires mis en jeu lors de la polymérisation dans les plantes s'appuie essentiellement sur la

biosynthèse du poly(isoprène) obtenu à partir de l'hévéa et du guayule. Ils seront détaillés ultérieurement dans cette partie.

II.1. Généralités et problématiques liées au caoutchouc naturel

II.1.1. Production et consommation du caoutchouc naturel

Actuellement, la demande mondiale en caoutchouc naturel (NR) ne cesse d'augmenter (Tableau 1 et Figure 1)[65] malgré la concurrence du caoutchouc synthétique[66]. La production de NR croît régulièrement et pourrait dépasser le marché du caoutchouc synthétique (60% du marché) d'ici quelques années. L'Asie produit actuellement plus de 90% de la demande mondiale de NR qui en 2009 était d'environ 10 millions de tonnes (Figure 2)[66]. Par ailleurs, l'évolution économique rapide des pays comme la Chine et l'Inde accroît la demande et a conduit à une augmentation spectaculaire des prix, qui restent toutefois très fluctuants.

Tableau 1: Production mondiale du caoutchouc naturel(NR) et des caoutchoucs synthétiques (SRs) entre 2005-2009 (10^3 tonnes) (IRSG 2010)[66]

Année	NR	SRs	Total
2005	**8904 (42,3%)**	12136	21040
2006	**9791 (43,5%)**	12690	22481
2007	**9801 (42,2%)**	13430	23231
2008	**10031 (43,9%)**	12784	22815
2009	**9602 (44,1%)**	12168	21770

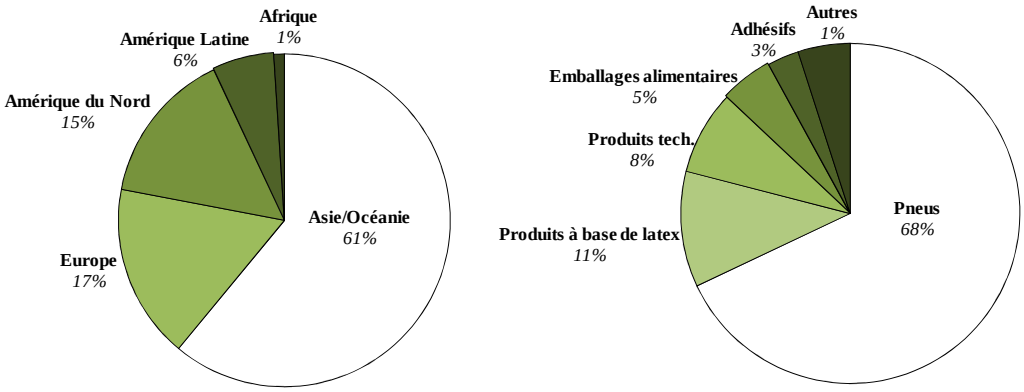
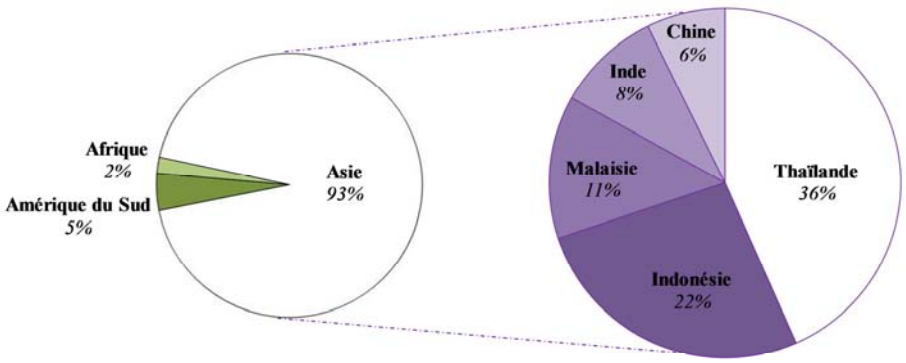


Figure 1: Consommation et domaines d'application du NR[65].



Année	Thaïlande	Indonésie	Malaisie	Inde	Vietnam	Chine	Autres	Total
2005	2937	2271	1126	772	482	482	806	**8904**
2006	3137	2637	1284	853	555	533	792	**9791**
2007	3056	2755	1200	811	606	590	783	**9801**
2008	3090	2751	1072	881	660	560	1017	**10031**
2009	3164	2535	856	817	724	630	954	**9602**

Figure 2: Producteurs de NR[65] et production mondiale de NR entre 2005-2009 (10^3tonnes) (IRSG 2010)[66].

II.1.2. Composition du latex

Le latex, d'aspect laiteux, est bien plus complexe qu'il n'y paraît[67]. Il n'est rien d'autre qu'une émulsion naturelle instable qui coagule spontanément quelques heures après la sortie de l'arbre[68]. Afin de maintenir cette émulsion stable et de permettre un transport à bon port sans aucune altération, le latex recueilli à la sortie de l'arbre est ammoniaqué. Le latex, fraichement récolté, est constitué principalement de (Figure 3):

1- particules de caoutchouc (25-45% V/V), constituées à 86% de poly(isoprène), 1% de protéines, 3% de lipides, 0,5% d'esters phospholipidiques, d'acides gras et de cires, 0,5% de stérols et9% d'eau[67, 69].

2- particules de Frey-wyssling (1-3% V/V)[67, 69]. Ce sont des organites ayant un diamètre supérieur à celui des particules de caoutchouc (5 à 6 µm de diamètre) et de couleur jaune due à la présence de caroténoïdes et de lipides. La structure extrêmement élaborée de ces organites amène à penser qu'ils doivent être fonctionnels et impliqués dans la biosynthèse, en particulier des caroténoïdes et de lipides. Cependant, aucune preuve expérimentale n'est encore venue appuyer l'hypothèse qu'ils sont impliqués dans la biosynthèse du caoutchouc.

3- sérum ou cytosol (40-50% V/V)[67, 69], constitué à 39% de cyclitols, 30% de protéines, 15% de sucres (saccharose + raffinose) ainsi que d'acides organiques (acide citrique et maléique), d'acides nucléiques, de composés phénoliques, d'acides aminés et de composés azotés.

4- lutoïdes (15-20% V/V)[67, 69], constitués à 23% de protéines, 29% de sucres, 44% de lipides ainsi que de coenzyme, d'acides aminés et d'alcaloïdes.

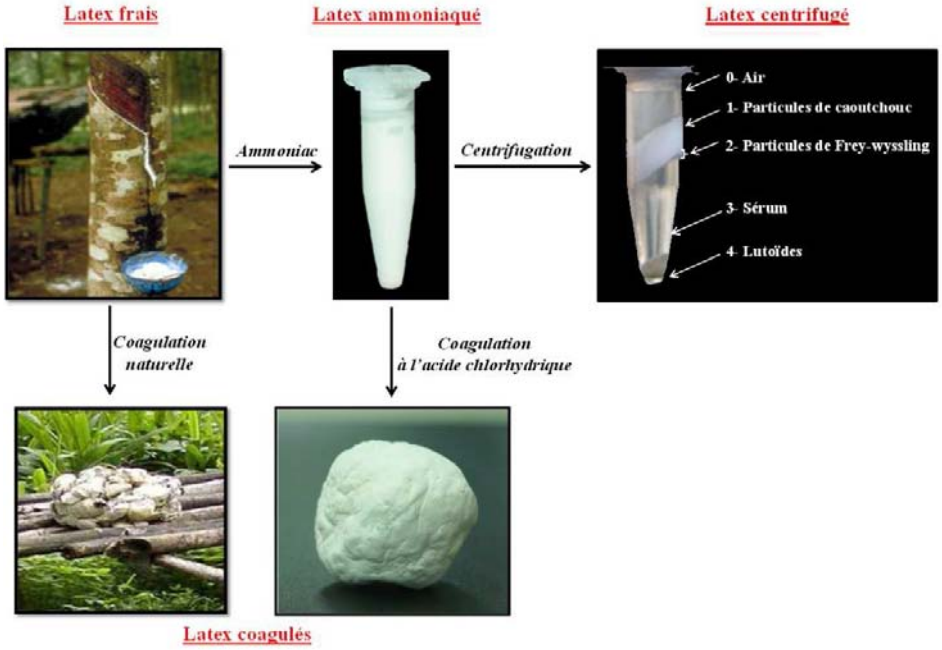


Figure 3: Latex d'hévéa avant et après traitement.

II.1.3. Propriétés et applications

Roberts a répertorié les caractéristiques du caoutchouc naturel, couvrant des domaines allant de la chimie à la physique et de la production aux applications[70]. Barlow[71] a également décrit de manière complète les propriétés et les applications du caoutchouc naturel.

A l'état cru, le caoutchouc ne présente pas de liaisons fortes entre chaînes. A haute température (loin de la température de transition vitreuse), les chaînes glissent librement les unes par rapport aux autres et l'échantillon, soumis à une contrainte, se déforme librement. Une fois la contrainte relâchée, le retour de l'échantillon à sa forme initiale nécessite un temps infini. Le but de la vulcanisation est de créer des liaisons covalentes fortes entre les chaînes macromoléculaires, créant ainsi un réseau tridimensionnel. Cette opération confère à l'élastomère une très forte élasticité. En effet, après vulcanisation, le caoutchouc naturel devient un matériau capable de déformation et de récupération rapide de ses propriétés initiales. Il est insoluble dans de nombreux solvants, mais gonfle lorsqu'il est immergé dans des solvants organiques à des températures élevées. Parmi ses propriétés exceptionnelles, on peut citer: la résistance à l'abrasion, de bonnes propriétés d'hystérèse, une grande résistance au déchirement et une haute résistance à la traction.

Une des principales applications du caoutchouc naturel concerne l'industrie du pneumatique: avions, engins de travaux publics, camions, voitures, motocyclettes et bicyclettes possèdent des

pneumatiques qui en contiennent. Grâce à son élasticité maximale et à ses propriétés d'absorption des vibrations, le caoutchouc naturel est également utilisé dans les suspensions de moteur et de machine, ainsi que dans celles du T.G.V. et des trains d'atterrissage d'avion. Le développement de l'industrie électromécanique repose, en grande partie, sur le NR du fait de ses propriétés isolantes et mécaniques exceptionnelles: élasticité d'abord, résistance aux chocs, qualités d'amortissement des bruits. Le NR s'impose également quand il faut amortir des vibrations, en dissipant l'énergie absorbée au cours de ses sollicitations mécaniques sous forme de chaleur. Pour des applications statiques (cales, joints de machines, de bâtiments, de tuyauteries), sa déformabilité est la qualité la plus recherchée. Pour les applications cinématiques, telles que les articulations élastiques, les clapets, les membranes et les obturateurs de pompe, les joints de transmission, on recherche son élasticité et ses possibilités de déformation alternée (allongement/compression). Le caoutchouc naturel entre aussi dans la composition de matériaux composites de complexité croissante: caoutchouc-métal et caoutchouc-fibres (courroies de puissance ou transporteuses dans lesquelles le caoutchouc lie les fibres et les protège contre l'usure et l'attaque chimique). De plus, ses propriétés adhésives exceptionnelles l'ont rendu indispensable dans la confection de joints adhésifs à chaud, de colles et de rubans adhésifs. Les applications directes du latex et du caoutchouc naturel sont nombreuses: gants, préservatifs, matelas et articles chirurgicaux, ballons de baudruche, envers de tapis et de moquettes. Le caoutchouc naturel est d'une extrême importance en médecine. Par exemple, les caoutchoucs synthétiques ne permettent pas la conception de gants aussi fins que ceux obtenus avec le caoutchouc naturel, ce qui aurait pour conséquence une perte de sensibilité pour les chirurgiens. Sans caoutchouc naturel, pas d'objets sécuritaires comme les pneus pour les navettes spatiales, les avions, les camions et les voitures, pas de préservatifs parfaitement résistants. Ainsi, le caoutchouc naturel demeure d'une importance vitale et irremplaçable malgré l'apparition de dizaines de caoutchoucs synthétiques.

L'hévéa n'est pas uniquement exploité pour son caoutchouc, c'est aussi une source de charbon de bois pour la cuisine locale en Afrique ou en Asie et également un bois pour l'ameublement. La couleur naturelle du bois d'hévéa est l'une des principales raisons de sa popularité au Japon, où il est de plus en plus utilisé pour remplacer les pièces de bois plus traditionnelles[54].

Ces arguments ont poussé les gouvernements à réagir afin de garantir l'approvisionnement en caoutchouc d'importance stratégique, étant donnés les applications essentielles dans lesquelles il est utilisé. Il est donc devenu primordial de trouver d'autres sources de production en explorant la biodiversité, en exploitant les biotechnologies ou en développant des synthèses chimiques bio-inspirées afin de satisfaire les besoins dans le cas d'applications où il est irremplaçable.

II.1.4. Les menaces et les risques pour l'*H. brasiliensis*

Comme il a déjà été mentionné, la dépendance globale de la production de caoutchouc naturel à une seule espèce de plantes est très risquée, car l'*Hevea brasiliensis* a une très faible diversité génétique[72], le rendant très vulnérable à des attaques pathogènes. Ainsi, l'hévéa est actuellement menacé par des épidémies.

L'hévéa est originaire d'Amazonie. Dès le début du XIX^{ème} siècle, les Anglais l'introduisent en Asie du Sud-Est dans le but de valoriser leurs colonies, plus particulièrement l'Indonésie et la Malaisie. Peu de temps après, un champignon microscopique très agressif, le *Mycrocyclus ulei*, attaque et dévaste les plantations commerciales d'Amérique latine. Depuis, ce champignon reste confiné dans cette région. Le risque latent extrêmement grave est que ce champignon traverse les océans. Le champignon *Mycrocyclus ulei* s'attaque aux feuilles de l'arbre et provoque leur chute. L'arbre concentre alors tous ses efforts à refolier au détriment de la fabrication du latex. Les tentatives au Brésil dans les années 80 et 90 de former des clones résistants à cet agent n'ont pas eues le succès escompté. Bien que certains progrès aient été réalisées, ces lignées prometteuses ont toutes succombées à l'attaque de champignons[54]. Outre ces efforts pour créer des souches résistant aux maladies, des recherches ont aussi été entreprises en France sur l'*H. brasiliensis* dans le but de produire des variétés de feuilles plus résistantes et d'obtenir de meilleurs rendements. Cependant, la base génétique étroite, les cycles de reproduction prolongés, et la nature hétérozygote de l'*H. brasiliensis* font que sa culture est complexe, fastidieuse et nécessite beaucoup de main-d'œuvre.

Par ailleurs, le caoutchouc issu du latex d'hévéa, utilisé dans plusieurs articles ménagers, est responsable de réactions allergiques pouvant être sévères. Ces réactions ont beaucoup augmenté ces quinze dernières années et, actuellement, entre 1 à 6% de la population mondiale souffrirait d'allergie au latex. Des études ont montré que plus de 17% des personnes travaillant dans le domaine médical sont des personnes à risques[54]. Cette allergie au latex est provoquée par la présence de protéines dans le caoutchouc. L'élimination complète des protéines est difficile et coûteuse, et a un impact négatif sur les performances du latex.
Une solution à ce problème serait de trouver d'autres plantes productrices de caoutchouc possédant des propriétés égalant le NR et hypoallergénique. Si l'*H. brasiliensis* appartient à la famille des Euphorbiacée, la famille la plus connue pour sa substance laiteuse, il existe actuellement plus de 2500 plantes connues pour leur production de 1,4-poly(isoprène). Le Tableau 2 donne un aperçu des espèces végétales les plus importantes, de leur habitat naturel et de quelques caractéristiques essentielles des poly(isoprène)s produits.

L'*H. brasiliensis* occupe la place de leader en raison de son rendement en latex et de la masse molaire élevée du polymère récolté. Parmi les autres espèces, le guayule, qui est une source de latex hypoallergénique de haute qualité, a reçu le plus d'attention. Des essais de cultures sont en cours dans plusieurs pays. Cette espèce est limitée aux régions semi-arides, et supporte des températures comprises entre -18°C et 50°C. Avant et durant la 2ème guerre mondiale, le guayule et quelques autres espèces de pissenlit ont été utilisés avec succès pour la conception de pneus des véhicules militaires, mais leurs performances agronomiques médiocres ont limité leur exploitation. Ces essais avaient montré qu'il ne fallait pas se limiter aux plantes équatoriales du genre *Euphorbia*. Actuellement, le rendement en caoutchouc (en poids d'unité 1,4- par volume de latex) est entre 25 et 45% pour *l'H. brasiliensis*, entre 15 et 30% pour le *Ficus spp*. et 8% pour le guayule, mais la masse molaire qui est le facteur déterminant de la qualité du caoutchouc est plus grande pour l'hévéa et pour le guayule (> 1 million daltons). Jusqu'à présent, plus de 60 espèces du genre *Euphorbia* ont été identifiées en Europe, dont la plupart n'ont pas été étudiées pour leur possible production de caoutchouc[72].

Ce regain d'intérêt envers d'autres espèces peut s'expliquer par :

- les risques pathogènes liés à l'exploitation d'une espèce unique,
- l'insécurité politique des zones géographiques productrices de caoutchouc d'hévéa,
- la potentialité de certaines plantes surtout si l'on procède, conjointement à leur développement, à des recherches à caractère plus fondamental,
- le choix de certains pays de rechercher une indépendance économique, par la mise en place de productions nationales,
- le développement des régions à climat sévère ou semi-désertique, en leur procurant une activité rémunératrice,
- les fluctuations des cours du pétrole dont dépend la production des caoutchoucs synthétiques.

Actuellement, il est encore impossible de supplanter l'hévéa, principale source de caoutchouc naturel. Le guayule et le pissenlit russe, qui ont des potentiels intéressants, pourraient devenir de sérieux concurrents à condition que leur culture devienne économiquement rentable et que l'extraction de leur caoutchouc soit mieux maîtrisée à l'échelle industrielle.

Tableau 2: Espèces végétales les plus importantes produisant du caoutchouc[57, 58, 72]

Espèce	Lieu de culture	Commentaire
Asclepias spp		
A.speciosa	Arizona	1,4-*cis* Mw = $5,2*10^4$ Da
A. syriaca L		1,4-*cis*
Castilla spp	Amérique du Sud	10 espèces, La saignée tue l'arbre
Euphorbia spp.		13 espèces
Ficus spp.		
F.elastica	Nigéria	1,4-PI (24,8% en poids)
F.ovata	Nigéria	1,4-PI (20,4% en poids)
F.pumila	Nigéria	1,4-PI (14,7% en poids)
Hevea brasiliensis	Asie du Sud-est	1,4-PI (25-45% en poids) Mw = $5*10^5$-$2*10^6$ Da
Landolphia spp.		
L.owariensis	Nigéria	1,4-PI (24,2% en poids)
Manihot glaziovii	Brésil	
Manilkara zapota (Chicle)	Mexique	
Parthenium argentatum (Guayule)	Désert Chihuahuan	1,4-PI (3-12% en poids) Mw > 10^6 Da
Solidago spp.		
S. altissima (Goldenrod)		1,4-PI (5-12% en poids)
S. ridelli (Goldenrod)	Ohio	
Taraxacum koksaghyz (Russian Dandelion)	Russie	1,4-PI (0-15% en poids)

Une autre menace à la production du caoutchouc naturel par l'hévéa est la concurrence d'autres cultures. Par exemple, les plantations de palmiers à huile en Malaisie, dont les superficies ont augmentées rapidement en moins de trois décennies en passant de 100000 hectares à près de 2 000000 hectares, dépassent la superficie des plantations d'hévéa[54]. Ensemble, les deux cultures représentent plus de 70% de l'utilisation totale des terres agricoles de ce pays. Des évolutions similaires sont en cours en Thaïlande et en Indonésie. La récolte du latex est un travail très intensif, et la hausse du coût du travail peut être une cause de ces changements de superficie. A cela peuvent s'ajouter, comme pour tout produit agricole, les effets du changement climatique, la

pollution, le développement économique et la croissance démographique qui sont autant de facteurs imprévisibles mais qui induisent des changements majeurs dans la superficie disponible, le rendement, et la demande de caoutchouc naturel.

En vertu de ses qualités exceptionnelles, on estime que la demande en caoutchouc naturel augmentera d'au moins 50 % dans les dix prochaines années. Mais curieusement, on anticipe aussi une baisse dramatique de la production de latex, car au-delà des maladies et de la fragilité génétique de l'hévéa, il y a en jeu une composante humaine de première importance. Quelques 80 % de la production relève des petits planteurs indépendants des pays en voie de développement. Si l'exploitation du caoutchouc naturel s'effondre, c'est plus 50 millions de paysans, pauvres, qui seront touchés. Ce sera aussi des centaines de millions de consommateurs qui seront privés des performances inégalées de cette macromolécule miracle.

II.2. Biosynthèse

Il est important d'examiner les réactions élémentaires et leur mécanisme mis en jeu lors de la construction d'une chaîne de caoutchouc naturel.

II.2.1. L'amorçage

Les étapes élémentaires mises en jeu au cours de l'étape d'amorçage de la biosynthèse du caoutchouc naturel ont été partiellement détaillées en I.2.1. et I.2.2..

Rappelons que l'amorçage fait intervenir deux grandes étapes :

- Une première étape, au cours de laquelle le DMAPP est obtenu par isomérisation de l'IPP sous le contrôle de l'IPP isomérase associée à des cations divalents.

- Une deuxième étape, au cours de laquelle les amorceurs 1,4-*trans* allyliques sont formés sous le contrôle d'enzymes spécifiques de type *trans*-prényl transférase associées à des cations divalents.

Ainsi les amorceurs de la biosynthèse du NR sont tous des oligomères1,4-*trans* allyliques: le DMAPP, le GPP, le FPP et le GGPP[73] (dont nous avons vu les synthèses dans le paragraphe I.2.2.).

Comme cela a également été mentionné, l'étape d'amorçage fait appel à un co-facteur qui est un cation divalent (Mg^{2+}et Mn^{2+}) impliqué dans le processus d'activation/insertion[60, 62, 64, 74]. Vraisemblablement, le cation se coordine au groupe pyrophosphate pour favoriser l'étape d'ionisation. Expérimentalement, ce phénomène est mis en évidence par ajout d'un groupe

chélatant: l'acide tétra acétique d'éthylène diamine (EDTA) qui, suivant ses proportions, ralentit la cinétique ou stoppe la réaction. Le cation étant piégé, l'activité enzymatique chute[75].

Cette « *coordination activante* » intervient sélectivement en bout de chaîne, facilitant la cationisation de l'espèce *trans*-allylique par départ du groupe pyrophosphate et formation d'un carbocation allylique primaire stabilisé par résonnance (Schéma 7).

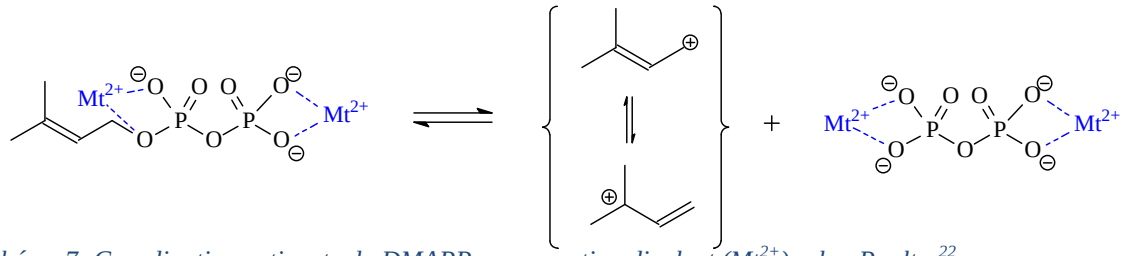


Schéma 7: Coordination activante du DMAPP par un cation divalent (Mt^{2+}) selon Poulter[22].

L'attaque nucléophile de l'IPP forme un carbocation tertiaire, qui donne une double liaison allylique par l'élimination spécifique d'un proton en β (Schéma 8). Ce mécanisme d'ionisation n'est pas possible pour le monomère IPP car la liaison carbone-phosphate non allylique est beaucoup plus forte.

Cette analyse des étapes élémentaires de la biosynthèse du NR montre que l'étape d'amorçage met en jeu la même séquence: cationisation/addition de l'IPP/élimination spécifique d'un proton, que celle conduisant à la formation de GPP, FPP et GGPP (Schéma 8).

La participation d'espèces à caractère carbocationique au cours de la biosynthèse du caoutchouc naturel est soutenue par les travaux de Poulter et *al.*[76-78]. Ces derniers ont suggérés la formation d'intermédiaires carbocationiques stabilisés par résonnance allylique lors de la réaction de l'IPP avec un pyrophosphate de diméthylallyle.

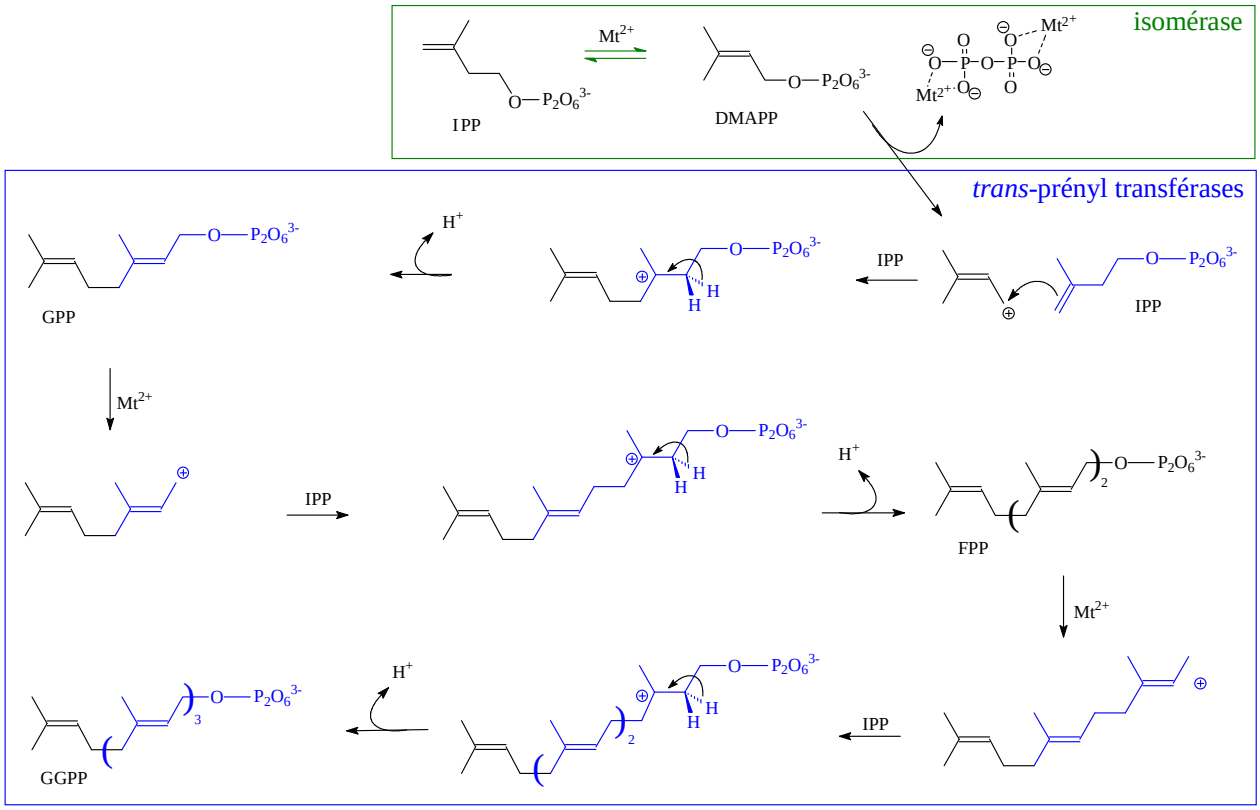


Schéma 8: Etapes d'amorçage au cours de la biosynthèse du caoutchouc naturel.

II.2.2. La propagation

La conversion de l'IPP en poly(isoprène) 1,4-*cis* se produit en présence d'une enzyme de type *Rubber*-transférase[60, 62, 64, 74, 79, 80]. Cette enzyme est encore présente après lavage des particules et son activité augmente avec la concentration de caoutchouc lavé. Ceci suggère que la quantité de *Rubber*-transférase est proportionnelle à la concentration de ces particules. Il a été proposé qu'elle se situe à la surface des particules de caoutchouc préexistantes. La *Rubber*-transférase est une protéine membranaire intégrale, de structure encore méconnue. Elle a pour fonction de synthétiser à partir de substrats hydrophiles du cytoplasme le caoutchouc, polymère hydrophobe[81]. La réaction de polymérisation a lieu à la surface de la particule de caoutchouc[52] (Figure 4).

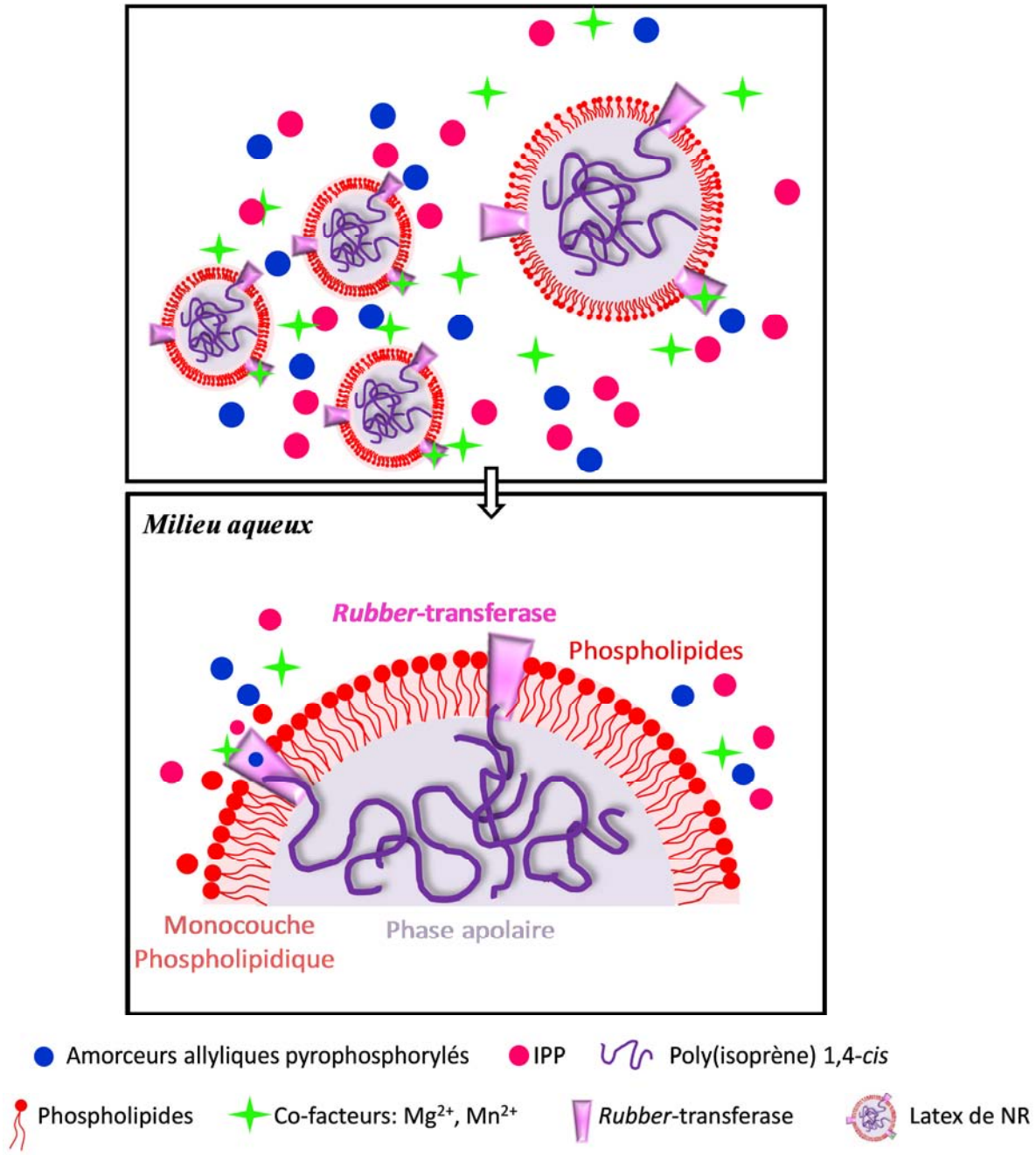


Figure 4: Représentation des billes de latex de NR in vivo[81, 82].

Outre la présence de l'enzyme *Rubber*-transférase, l'étape de propagation fait également appel à un co-substrat, un des amorceurs *trans*-allyliques, et à un cofacteur, qui est un cation divalent (Mg^{2+} ou Mn^{2+}) impliqué dans l'activation de l'extrémité allylique (Schéma 9).

En fait, la même séquence, que celle observée lors de l'étape d'amorçage, est mise en jeu lors de la propagation: cationisation/addition de l'IPP/élimination spécifique d'un proton en β.La différence réside sur le type d'incorporation de l'IPP qui est une addition 1,4-*trans* lors de la formation des amorceurs et 1,4-*cis* lors de la propagation. Les mécanismes d'ionisation et de

propagation mis en jeu sont très proches de ceux d'une polymérisation cationique vivante gouvernée par un équilibre espèces dormantes-espèces actives. La seule différence est que dans la biosynthèse chaque étape de propagation est suivie par une étape d'isomérisation, accompagnée par l'élimination d'une molécule d'acide pyrophosphorique HOPP, alors qu'en polymérisation cationique vivante la chaîne active incorpore plusieurs unités de monomère avant qu'une éventuelle désactivation temporaire ne se produise (Schéma 9).

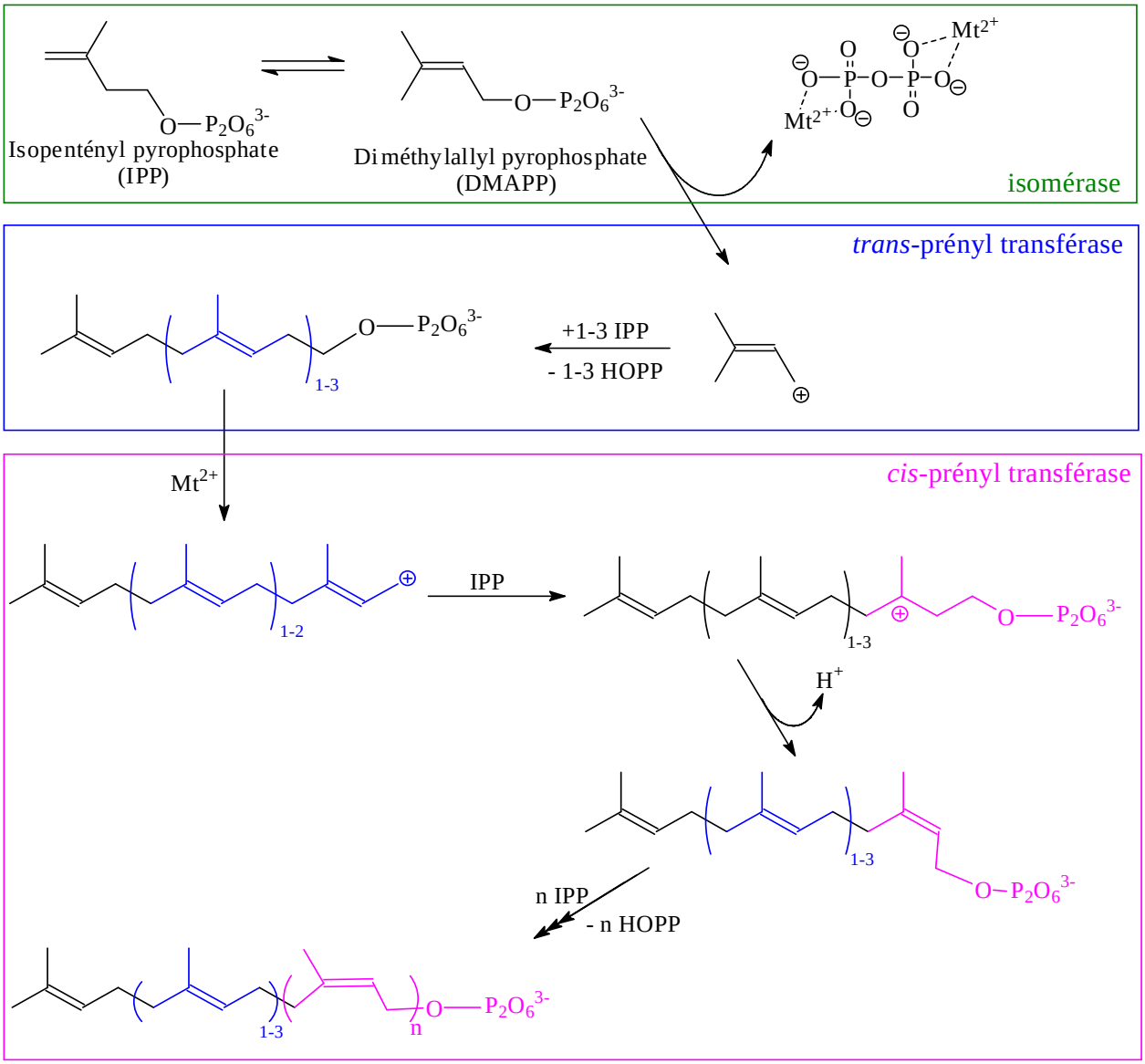


Schéma 9: Etape de propagation durant la biosynthèse du NR selon Tanaka[73].

II.2.3. Les processus de terminaison

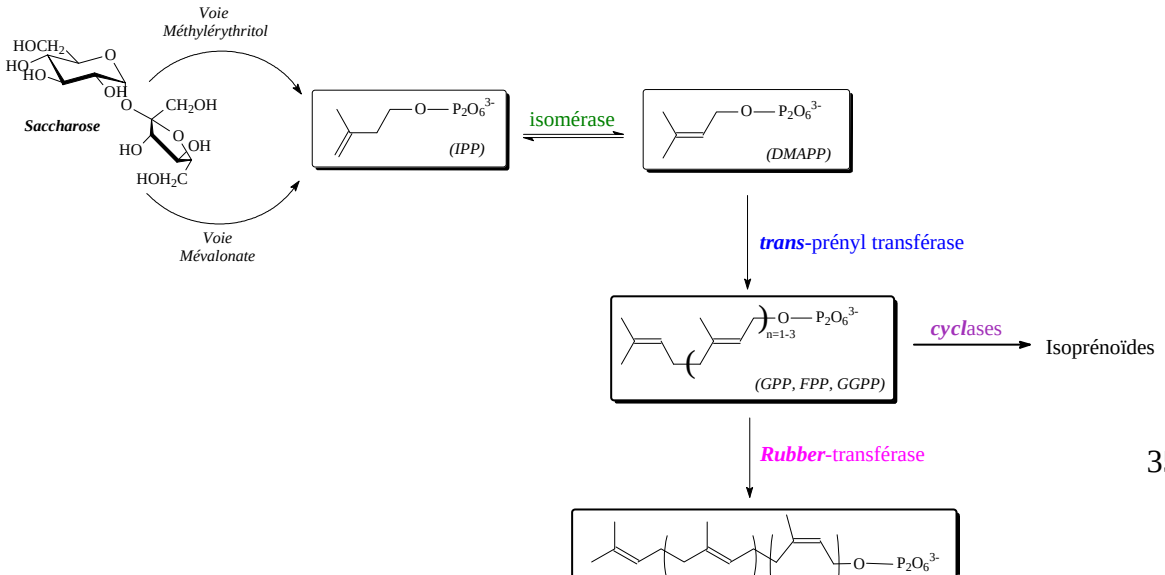
La terminaison des chaînes en croissance se fait lorsque l'enzyme libère la molécule de caoutchouc. Si le détachement de l'enzyme se produisait à une longueur de chaîne spécifique cela conduirait à des longueurs de chaîne uniformes: ce qui n'est pas le cas. Le NR présente en fait une distribution des masses molaires large. Il a été montré que le latex frais d'hévéa peut avoir une distribution monomodale ou multimodale, dépendant de l'âge de l'arbre[79, 83-86]: monomodale pour le latex provenant d'un arbre jeune et multimodale pour celui provenant d'un arbre âgé. Les distributions des masses molaires des latex traités sont toutes multimodales. Cela s'explique par le couplage entre chaînes lors du traitement en milieu acide.

Le NR peut posséder des groupements hydroxyle en bout de chaîne, formés par hydrolyse de la liaison polymère-pyrophosphate terminale. Ces extrémités de chaîne peuvent également réagir avec des acides gras, générant ainsi des groupements ester terminaux. Cette terminaison hydrolytique peut se produire au cours de la biosynthèse ou durant le traitement du latex. A un pH physiologique, le groupement pyrophosphate terminal se trouve sous la forme d'un dianion, relativement stable.

Le caoutchouc issu de l'hévéa après traitement présente aussi des séquences cyclisées[73]. Les autres réactions chimiques se produisant pendant ou après la polymérisation ont été décrites dans diverses études[83, 84].

III. Conclusion

La biosynthèse des composés isopréniques et du caoutchouc naturel peut être schématisée de la façon suivante:



Comme nous l'avons expliqué précédemment, il y a un besoin urgent de trouver une alternative pour la production de caoutchouc naturel ou de polymères équivalents. De plus en plus de chercheurs s'adonnent à cette tâche d'un abord difficile mais stimulant. Cela constitue un grand défi étant donné que le système de la biosynthèse est relativement complexe et met en jeu plusieurs types de composants dont le rôle reste obscur pour certains d'entre eux. Le poly(isoprène) synthétique est un homologue du caoutchouc naturel tant au niveau de la structure que de ses propriétés. Bien qu'il ait certains avantages, comme sa pureté, sa consistance et sa facilité de synthèse, il a été démontré que son module élastique ainsi que son élongation à la rupture sont plus faibles. C'est ce qui justifie la poursuite actuelle des recherches de nouvelles voies de synthèse industrielle du poly(isoprène) 1,4-*cis*.

Nous avons vu que la biosynthèse peut être décrite, par bien des aspects, par des processus propres à une polymérisation par voie cationique. Nous détaillerons donc cette voie de polymérisation afin de trouver comment chimiquement on pourrait se rapprocher des étapes élémentaires de la biosynthèse. Nous nous intéresserons aussi bien aux travaux portant sur la polymérisation cationique de l'isoprène que sur ceux portant sur les diènes de manière générale, afin de mieux comprendre les grandes étapes mises en jeu et de s'informer sur la facilité qu'ont les diènes conjugués à se polymériser par voie cationique.

Partie II: Polymérisation cationique

I. Généralités

La polymérisation cationique est, par définition, une réaction en chaîne se produisant par l'intermédiaire de centres actifs chargés ou polarisés positivement, susceptibles de réagir avec des molécules de monomère.

La polymérisation cationique est connue depuis plus d'un siècle, mais ce n'est qu'au début des années 80 que sont apparues les premières polymérisations cationiques « vivantes »[87, 88]. Une polymérisation est appelée « vivante » lorsque l'étape de propagation s'effectue sans réaction de

transfert et de terminaison. On associe souvent à ce critère un amorçage rapide et quantitatif, ce qui permet d'avoir des masses molaires contrôlées.

Pendant longtemps, il a été postulé que les polymérisations carbocationiques ne pouvaient être vivantes du fait de la grande réactivité des carbocations qui tendent vers des réactions de terminaison irréversibles et des réactions de transfert de chaîne par élimination d'un proton. La clé du développement de la polymérisation cationique vivante a été de trouver des conditions où le carbocation est protégé par une désactivation temporaire et réversible. Cette désactivation temporaire réduit la vitesse globale de polymérisation au niveau de celle de l'amorçage, ce qui donne une chance aux chaînes de polymères de se propager à la même vitesse, menant ainsi à des distributions de masses molaires plus étroites.

Depuis les années 80, de nombreux monomères et amorceurs ont été développés dans le domaine de la polymérisation cationique[89-92]. Les monomères se polymérisant par voie cationique peuvent être considérés comme des bases de Lewis avec des groupements donneurs soit de type π (comme les alcènes et les alcynes), soit de type σ (comme les éthers ou les sulfures) (Schéma 10).

La nature des substituants portés par la double liaison du monomère a une grande influence sur leur réactivité. En effet, la présence de groupements électro-donneurs favorise la réactivité vis-à-vis des espèces électrophiles et la formation d'un carbocation final plus stable. Un classement des monomères basé sur la rapidité de formation d'un carbocation ne correspond pas obligatoirement à l'ordre de polymérisabilité de ces monomères. L'encombrement stérique du monomère et les effets électroniques de ses substituants ainsi que la nature de l'amorceur et de celle du solvant, la température, sont les facteurs primordiaux quant à la faculté du monomère à se polymériser.

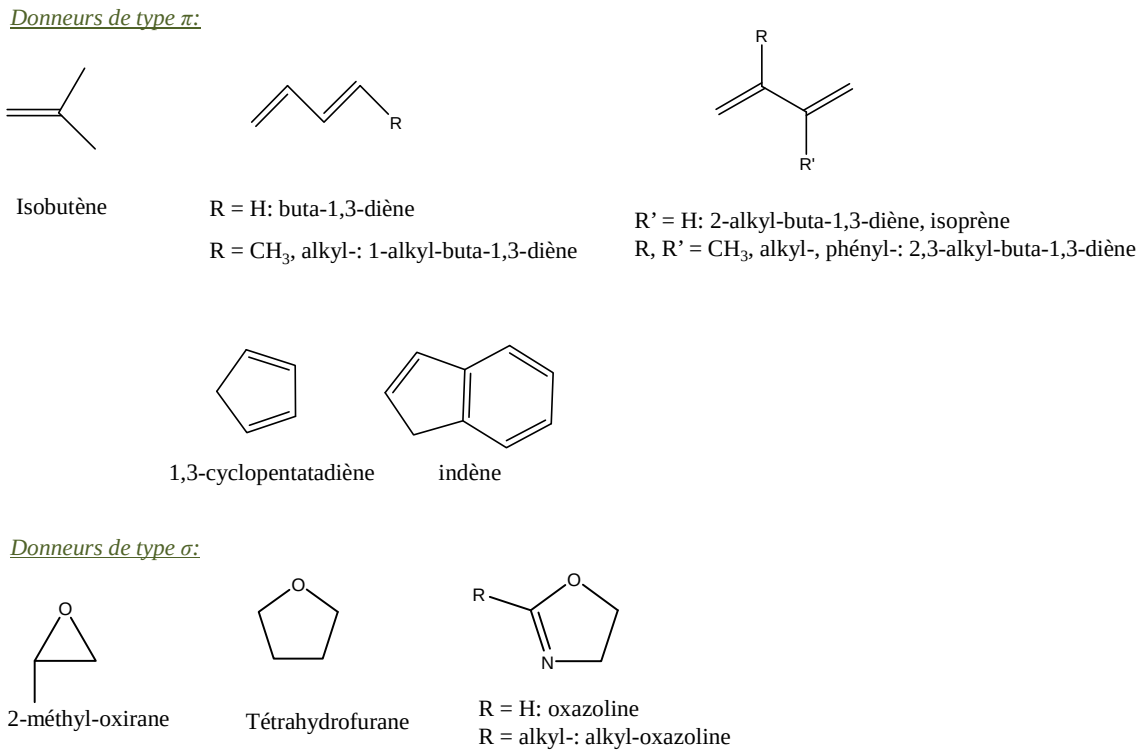


Schéma 10: Exemples de monomères polymérisables par voie cationique.

Comme cela vient d'être mentionné, le rôle du solvant est important puisqu'il est susceptible de modifier les cinétiques d'amorçage et de propagation, par son pouvoir ionisant et dissociant des espèces actives, espèces covalentes, paires d'ions et ions libres. Les solvants les plus couramment utilisés sont aprotiques (CCl_4, CH_2Cl_2, $C_2H_4Cl_2$) et possèdent souvent une constante diélectrique élevée afin de favoriser l'ionisation des espèces. Les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques sont également utilisés seuls ou en mélange avec des solvants polaires, afin de contrôler la réactivité.

La polymérisation cationique met en jeu des processus réactionnels souvent moins bien définis que ceux de la polymérisation anionique[93]. Autrefois, le manque de contrôle des différentes étapes de la polymérisation rendait impossible la synthèse de polymères de structure bien définie. En effet, les espèces carbocationiques responsables de la propagation sont très réactives, les rendant très instables et donc sujettes à de nombreuses réactions secondaires: réactions de cyclisation, de terminaison, de transfert (spontanées ou au monomère). Ceci rend leur étude expérimentale délicate. Les réactions de transfert sont inhérentes à la nature de l'espèce carbocationique. Celle-ci étant instable, elle a tendance à se « stabiliser » en éliminant un proton en β, formant ainsi une insaturation terminale. En effet, en raison de la charge positive portée par le centre actif, l'hydrogène en β possède un caractère acide favorisant son expulsion sous forme de proton. Par

ailleurs, les monomères polymérisables par voie cationique sont par définition nucléophiles ou basiques et favorisent également l'abstraction des hydrogènes acides. Ainsi, les réactions de transfert sont très difficiles à supprimer. Alors que les réactions de terminaison entraînent l'arrêt de la polymérisation, les réactions de transfert conduisent à la formation de nouvelles chaînes macromoléculaires ou sont responsables de branchement. Il en résulte un élargissement de la distribution des masses molaires du polymère et une impossibilité d'assurer une fonctionnalisation quantitative des extrémités de chaîne.

A la fin des années 1970, la formation d'espèces cationiques ayant une durée de vie plus longue a été finalement obtenue dans le cas des dérivés styréniques[94-96], des éthers vinyliques[97] et de l'isobutène[98]. Toutefois, les percées majeures furent obtenues en 1984 par Higashimura et Sawamoto qui découvrirent les conditions de la polymérisation vivante des éthers vinyliques[88, 99] et par Kennedy et Faust dans le cas de la polymérisation vivante de l'isobutène[100, 101].Dans les deux cas, l'idée a été de stabiliser les centres actifs responsables de la propagation, en leur conférant ainsi une réactivité amoindrie qui permet d'éviter les réactions secondaires indésirables. Ainsi, sont nés les premiers polymères de structure contrôlée par voie cationique. Ce contrôle a permis d'accéder à des polymères d'architectures particulières: copolymères à blocs[101-103], polymères téléchéliques[104-106], polymères en étoiles[107, 108]… Par la suite, ces concepts ont été élargis à d'autres monomères, en particulier styréniques, tandis qu'une grande variété de systèmes amorçants ont été développés[109-112].

Dans la suite de l'étude bibliographique, nous décrirons les différents systèmes amorçants utilisés en polymérisation cationique dont ceux ayant permis d'obtenir des polymérisations cationiques « vivantes ». Nous examinerons ensuite les processus de propagation, de terminaison et de transfert. Nous tenterons d'analyser la nature des différentes espèces actives mises en jeu. Dans une seconde partie, nous présenterons les principaux résultats concernant la polymérisation cationique des diènes conjugués, incluant l'isoprène (notre monomère d'intérêt), et terminerons par la copolymérisation de l'isoprène, d'une part avec les diènes conjugués et, d'autre part avec l'isobutène.

II. Systèmes d'amorçage et nature des espèces actives

Les principaux amorceurs utilisés en polymérisation cationique sont essentiellement:

- des acides de Brönsted ($HClO_4$, CF_3SO_3H, HI…voir II.1),
- des acides de Lewis (BF_3, $TiCl_4$, $ZnCl_2$,…voir II.2),
- des combinaisons entre un acide de Brönsted et un acide de Lewis ($CF_3COOH/TiCl_4$, $Cl_3COOH/TiCl_4$,… voir II.3)

II.1. Amorçage par des acides de Brönsted seuls

Certains acides protoniques, acides de Brönsted (HY), peuvent amorcer les polymérisations cationiques des oléfines par protonation. Ce type d'amorçage dépend du type d'acide choisi. Ce dernier doit être suffisamment fort pour pouvoir protoner le monomère et son contre-anion doit être peu nucléophile, afin de ne pas se recombiner avec l'oléfine protonée (formation d'une liaison covalente) (Schéma 11), et peu basique pour éviter l'abstraction d'un hydrogène en position β par le contre-anion (transfert au contre-anion).

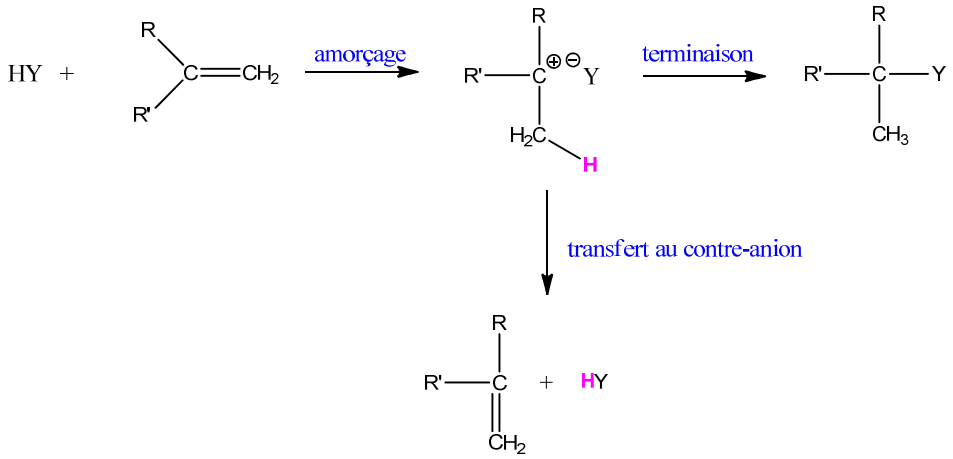


Schéma 11: Amorçage par un acide de Brönsted (HY) et réaction de terminaison par recombinaison avec le contre-anion (Y⁻).

La nécessité d'un contre-anion peu nucléophile limite les polymérisations cationiques à l'utilisation d'acides forts. Les halogénures d'hydrogène sont des amorceurs inefficaces en polymérisation cationique du fait du caractère hautement nucléophile des ions halogénés. Ceux-ci conduisent généralement à l'addition d'une seule molécule de monomère. Néanmoins, l'iodure d'hydrogène s'est révélé apte à amorcer les monomères les plus réactifs, tels que les éthers vinyliques[113] et le N-vinylcarbazole[114]. Des acides forts possédant des anions moins nucléophiles, tels que l'acide perchlorique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, les acides fluoro- et chlorosulfoniques[115], l'acide trifluorométhane sulfonique[116] peuvent amorcer la polymérisation d'un plus grand nombre d'oléfines mais conduisent essentiellement à la formation d'oligomères.

Un amorçage direct par un acide de Brönsted seul n'a jamais été rapporté dans le cas des diènes conjugués.

II.2. Amorçage direct par des acides de Lewis

Un grand nombre d'acides de Lewis (MtX_n) ont été utilisés pour amorcer les polymérisations cationiques, généralement à basse température. Ils conduisent à des conversions élevées et à la formation de polymères de plus fortes masses molaires. Parmi ces acides, on peut citer les

halogénures de métaux (comme $AlCl_3$, BF_3, $SnCl_4$, $SbCl_5$, $ZnCl_2$, $TiCl_4$) et leurs dérivés organométalliques (comme $RAlCl_2$, R_2AlCl). Les acides de Lewis les plus fréquemment utilisés sont ceux à base d'aluminium, de bore, d'étain et de titane.

L'acidité de l'acide de Lewis augmente avec le numéro atomique: Ti > Al > B; Sn > Sb. De plus, pour un métal donné, l'acidité augmente avec son degré d'oxydation. Par exemple $TiCl_2$< $TiCl_4$. L'acidité de Lewis, est également dépendante de la nature des ligands et diminue dans cet ordre: F > Cl > Br > I > RO > ROO > R, Ar.
Les acides de Lewis les plus forts ne sont pas toujours les meilleurs car ils peuvent conduire à des polymérisations trop rapides et totalement incontrôlées[117, 118].

La théorie selon laquelle un acide de Lewis peut amorcer directement une polymérisation cationique a été mise en évidence pour certains système: avec BCl_3[119-121],$AlBr_3$ ou $AlCl_3$[122-124], $AlEtCl_2$[125], $TiCl_4$[120] et $SnCl_4$[120].

Deux mécanismes possibles ont été proposés:

(I) l'ionisation bimoléculaire suivie d'une réaction sur le monomère (M). Dans ce cas, l'acide de Lewis (MtX_n) se comporte à la fois comme un amorceur et comme un co-amorceur[121, 122, 124] (Schéma 12).

(II) l'addition directe de l'acide de Lewis sur le monomère. L'adduit formé réagit ensuite avec une autre molécule d'acide de Lewis (Schéma 12)[119, 126, 127].

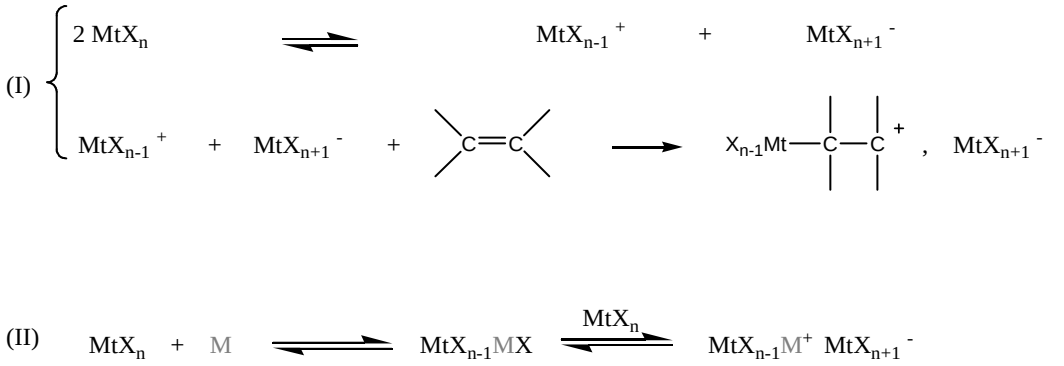


Schéma 12: Amorçage par un acide de Lewis seul[128].

L'amorçage par un acide de Lewis seul est très dépendant des conditions expérimentales et, beaucoup moins fréquent que le co-amorçage (cf. II.3). En effet, les polymérisations mettant en jeu un amorçage direct sont lentes. Les amorçages mettant en jeu des acides de Lewis en présence de protogène (tels que l'eau, un halogénure d'hydrogène, un alcool, un acide carboxylique) ou de catiogène (tels qu'un halogénure d'alkyle, un ester, un éther,…) sont efficaces et sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

II.3. Amorçage en présence d'un co-amorceur

II.3.1. Acide de Brönsted associé à un acide de Lewis

En se basant sur le modèle HI/I_2,premier système à permettre la polymérisation cationique vivante d'éthers vinyliques[129], de nombreux autres systèmes d'amorçage de type HY/MtX_n permettant d'accéder à des polymérisations à caractère « vivant » ont été développés[130-133]. Ces systèmes font appel à la combinaison entre un acide de Brönsted (eau, halogénure d'hydrogène, acide carboxylique) et un acide de Lewis. Le mécanisme d'amorçage proposé est le suivant (Schéma 13):

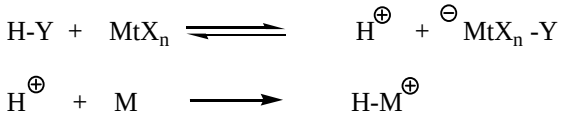


Schéma 13: Co-amorçage mettant en jeu un acide de Brönsted HY activé par un acide de Lewis MtX_n.

La cinétique de l'amorçage est essentiellement fonction de la nature de l'amorceur, de celle du co-amorceur ainsi que de la structure du monomère. L'ordre de réactivité des co-amorceurs dépend du système considéré. Dans le cas de la polymérisation de l'isobutène en présence de $AlEt_2Cl$, l'ordre de réactivité des acides de Brönsted est le suivant: $HCl > H_2O \approx HF > CH_3COOH > CH_3OH > CH_3COCH_3$. Lorsque BCl_3 est utilisé[134], l'eau est plus efficace que HCl.

Plusieurs autres systèmes ont été utilisés comme par exemple l'association d'un borane électrophile $B(C_6F_5)_3$ avec une variété d'acides carboxyliques RCO_2H donnant des adduits 1/1 et1/2 entre $B(C_6F_5)_3$ et RCO_2H. Parmi ces adduits, l'adduit 1/2 obtenu avec l'acide n-décanoïque (acide stéarique) amorce la polymérisation cationique de l'isobutène et permet la copolymérisation cationique de l'isobutène avec l'isoprène dans le chloroforme et dans le dichlorométhane[135].

II.3.2.Amorçage par un amorceur associé à un acide de Lewis

L'amorçage par les systèmes RZ/MtX_n fait intervenir deux étapes. La première correspond à l'ionisation de l'amorceur RZ par l'acide de Lewis MtX_n, générant un carbocation, et la seconde correspond à l'addition d'une molécule de monomère sur le carbocation (Schéma 14).

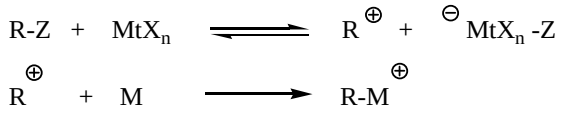


Schéma 14: Amorçage par un amorceur RZ associé à un acide de Lewis MtX_n.

Deux facteurs influencent les vitesses d'ionisation des amorceurs RZ par les acides de Lewis **(**MtX_n), la nature de RZ et l'acidité de MtX_n.

II.3.2.1. Influence de l'amorceur

L'ionisation de RZ dépend de la nature du groupement alkyl (R) et de celle du groupement partant (Z)[107, 108]. L'ionisation des catiogènes dépend de la stabilité des carbocations. En effet, une augmentation de la stabilité des carbocations conduit à la génération d'une plus grande concentration en carbocations. Cependant, ces derniers ont une réactivité plus faible. L'efficacité de l'amorceur est également dépendante de la différence de stabilité entre le carbocation issu de l'amorceur et celle du carbocation propageant. Sa stabilité ne doit pas être supérieure à celle du carbocation propageant. Les halogénures d'alkyle primaires et secondaires sont généralement inefficaces en polymérisation cationique puisque leur ionisation est difficile[136, 137]. Les halogénures d'alkyle tertiaires et les aromatiques sont les amorceurs les plus adaptés[100, 138]. Cependant, ces derniers génèrent des carbocations très stables. Ainsi, les carbocations trityle et cycloheptatrienyl (tropylium), sont peu efficaces pour la polymérisation de l'isobutène et du styrène. En revanche, ils polymérisent rapidement des monomères plus réactifs, tels que le *p*-méthoxystyrène, les éthers vinyliques, l'indène, le N-vinylcarbazole[139, 140].

L'ionisation dépend également du groupe partant et augmente généralement dans l'ordre :
R-OH << R-Cl < R-Br <R-I. Cet ordre est également fortement dépendant de l'acide de Lewis associé.

II.3.2.1. Influence de l'acide de Lewis

La vitesse d'ionisation des amorceurs est très dépendante de l'acide de Lewis choisi. En effet, certains acides de Lewis, tels que, $SnCl_4$ et $ZnCl_2$, interagissent plus fortement avec les atomes de chlore qu'avec les groupements contenant des atomes d'oxygène. En revanche, $TiCl_4$ et $AlCl_3$, interagissent plus fortement avec les atomes d'oxygène[92].

Plusieurs systèmes amorçants de type RZ/acide de Lewis ont permis de réaliser la polymérisation cationique « vivante » de l'isobutène, sans adjonction d'additifs. Parmi eux, on peut retenir les systèmes suivants:

- les chlorures d'alkyle tertiaires, tel que le 2-chloro-2,4,4-triméthylpentane, associés au Me_2AlCl[141, 142]. Ces systèmes ont conduit à l'obtention de poly(isobutène)s de fortes masses molaires avec de faibles dispersités.

- les acétates d'alkyle tertiaires, tels que l'acétate de cumyle et le 2,4,4-triméthylpentane-2-acetate, associés à BCl_3[87, 138, 143]ou à $TiCl_4$[100, 144]. Ces systèmes permettent la polymérisation cationique contrôlée de l'isobutène dans une grande variété de solvants, tels que CH_3Cl, CH_2Cl_2, C_2H_5Cl, ainsi que dans des mélanges de solvant (solvant chloré/n-hexane), dans un domaine de plage de température allant de-10°C à -50°C.

- les alcools tertiaires, tels que l'alcool de cumyle et le 2,4,4-triméthyl-2-pentanol associés à BCl_3, dans CH_3Cl et CH_2Cl_2 entre -10°C et -80°C[145].

Ainsi, la plupart des catiogènes ayant permis le contrôle de la polymérisation de l'isobutène, sans ajout d'additifs, sont des halogénures ou des alcools d'alkyle tertiaires[146-148]. Cependant, d'autres systèmes se sont révélés efficaces. Par exemple, des époxydes substitués, ont été rapportés plus récemment par l'équipe de Puskas[110].

III. Réactions de propagation et nature des centres actifs.

III.1. Généralités

En raison de la grande instabilité des centres actifs et de leur durée de vie très courte, pour beaucoup de systèmes, la nature des espèces propageantes est très controversée. Un carbocation est plus ou moins intimement associé à son contre-ion, sous forme de paires d'ions, ou d'ions libres (Schéma 15). Selon les travaux de Mayr[149], il semblerait que la réactivité des ions libres et des paires d'ions soit similaire, ce qui remettrait en cause la théorie selon laquelle les ions libres sont plus réactifs[149].

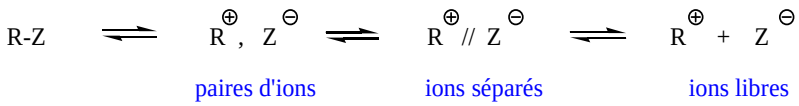


Schéma 15: Equilibre entre des paires d'ions associés, séparés et libres.

La réaction de propagation, dans le cas des monomères vinyliques, conduit à un enchaînement essentiellement régio-régulier, ce qui n'est pas forcément le cas pour la polymérisation de diènes conjugués où plusieurs types d'enchaînements sont possibles.

III.2. Influence du système d'amorçage

La vitesse de polymérisation dépend de la polarisabilité de la liaison H-Y ou R-Z, qui dépend elle-même de la force de l'acide de Lewis associé. La nature de l'acide de Lewis et du métal est également déterminante pour le contrôle de la polymérisation.

Par exemple, pour un même α-halogénoéther, on peut observer en fonction du métal (Tableau **3)**[132]:

- une activation trop faible pour induire une polymérisation (cas de $MgCl_2$),
- une activation correcte permettant d'obtenir une polymérisation « contrôlée » (cas de $ZnCl_2$ et $SnCl_2$),
- une activation trop forte de la liaison C-Z de l' α-halogénoéther, conduisant à une polymérisation rapide et incontrôlée (cas de $SnCl_4$).

Tableau 3: Influence de la nature du métal de MtX_n sur la polymérisation de l'IBVE amorcée par HI/MtX_n[132]

$MgCl_2$ (acide de Lewis très faible)	*$ZnCl_2$, $SnCl_2$ (acides de Lewis faibles)*	*$SnCl_4$ (acide de Lewis fort)*
Pas de polymérisation	Polymérisation « vivante »	Polymérisation non « vivante »

III.3. Stabilisation du centre actif

La polymérisation des éthers vinyliques peut être amorcée par des systèmes amorceur/co-amorceur, dans lequel l'activateur est un acide de Lewis fort ($AlCl_3$, $EtAlCl_2$,…). Toutefois, ces polymérisations ne présentent pas les caractéristiques des systèmes « vivants », en raison de la faible nucléophilie du contre-ion qui ne permet pas de stabiliser suffisamment l'espèce propageante[92]. Une base de Lewis ou un sel dissocié sont alors utilisés avec des systèmes d'amorçage générant des anions peu nucléophiles (Y^-ou Z^-). Ces derniers étant des nucléophiles trop faibles pour interagir avec le centre actif conduisent, en l'absence de base de Lewis ou de sel, à des polymérisations non contrôlées. Higashimura et Aoshima[150, 151] ont montré que l'addition d'un ester ou d'un éther, convenablement choisi, à ces systèmes conduit en revanche à des polymérisations « vivantes ». De nombreux systèmes ont alors été conçus sur ce modèle:

amorceur/co-amorceur/base de Lewis ou sel dissocié. Plusieurs voies de stabilisation des espèces actives, faisant intervenir des interactions nucléophiles, ont été décrites. Elles font appel à des interactions entre le carbocation et:

- le contre-ion (Y^-, Z^-), apporté par l'amorceur et de nucléophilie convenablement choisie,
- une base de Lewis (B),
- un sel dissocié ($A^+B'^-$).

On peut noter ici que ces trois méthodes visent le même effet: réduire la charge positive des espèces carbocationiques et abaisser ainsi, d'une part, la réactivité des espèces propageantes et, d'autres part, le caractère acide des protons en β de façon à réduire/supprimer les réactions de transfert par rapport à la propagation[118].

III.3.1. Ajout d'une base de Lewis

Différentes hypothèses concernant le rôle mécanistique des bases de Lewis (BL)s ont été proposées:

- Selon Kaszas et al.[152, 153], Higashimura[154] ainsi que Kennedy et Iván[155], le rôle des bases de Lewis est d'interagir avec le carbocation propageant et/ou de se complexer avec les acides de Lewis (MtX_n). L'interaction de BL avec les centres actifs conduirait à une stabilisation de ces derniers, diminuant ainsi leur réactivité et réduisant l'acidité des protons en position β. Par ailleurs, la formation de complexes BL/MtX_n, diminuerait principalement l'acidité des acides de Lewis. Dans les deux cas, l'ajout de bases de Lewis a pour effet une diminution de la vitesse de polymérisation, une réduction ou une suppression des réactions de transfert et de terminaison ainsi qu'une diminution de la dispersité des masses molaires des polymères.
- Matyjaszewski propose une diminution de la concentration en espèce active par formation d'ions non-propageants (formation d'ions oxoniums par ajout d'éther diéthylique)[156].
- Faust[157, 158] suggère que les bases de Lewis jouent la fonction de piège à proton ou d'agent de transfert[159].

De nos jours, il est admis que deux des paramètres qui déterminent l'aptitude d'une base de Lewis à générer une polymérisation « vivante »sont sa basicité et son encombrement stérique[160-162]. Une augmentation du caractère basique favorise l'interaction entre l'espèce propageante et la base de Lewis, entrainant ainsi une diminution de la vitesse de polymérisation. En revanche, un accroissement de l'encombrement stérique rend cette interaction plus difficile. Par ailleurs, la basicité et l'encombrement stérique de la base de Lewis déterminent également la quantité

minimale de base à utiliser pour obtenir un système « vivant ». Par exemple, lorsque la base de Lewis présente un caractère basique élevé, de faibles quantités suffisent pour contrôler la polymérisation[160, 162, 163]. Une diminution de la vitesse de polymérisation est observée avec l'augmentation de la concentration en base[151, 164]. Les bases de Lewis généralement utilisées sont des esters, des éthers (cycliques ou linéaires), des amines encombrées ou des thioéthers.

Plusieurs bases de Lewis ont permis d'accéder à la polymérisation « vivante » des éthers vinyliques[165-167]. Par exemple, l'utilisation de bases de Lewis possédant un faible caractère basique, telle que $ClCH_2CO_2CH_3$ ou $Cl_2CHCO_2CH_3$, conduit à des polymérisations « vivantes » très rapides. Elles permettent ainsi de synthétiser des poly(benzylvinyléther)s[168] de très fortes masses molaires ou de polymériser des éthers vinyliques peu réactifs, tels que le 2-chloroéthylvinyléther (CEVE)[161].

Les bases de Lewis ont également un effet bénéfique en polymérisation cationique de l'isobutène. En effet, l'ajout d'un grand nombre de bases de Lewis (pyridine, triéthyle amine, acétate de méthyle, acrylate de méthyle, benzoate de méthyle, diméthylacétamide (DMA), diméthyl sulfoxide (DMSO)…) au système ($H_2O/TiCl_4$) conduit à des polymérisations contrôlées caractérisées par des distributions de masses molaires étroites même à des conversions élevées[169].

Le Tableau 4 fournit quelques exemples de polymérisation en présence de base de Lewis.

Tableau 4: Systèmes d'amorçage faisant intervenir une base de Lewis

Monomère	Polymérisation	Système amorçant	Base de Lewis	Réf
Ethers vinyliques	« vivante »	$H_2O/EtAlCl_2$ $H_2O/AlCl_3$ $CF_3COOH/EtAlCl_2$	***RCO_2Et*** R= Me, Ph, OEt ***$R'CO_2Me$*** R'= Me, Et, *i*-Pr,*tert*-Bu	150, 170-173 160, 168, 173, 174
		CF_3SO_3H	EtO_2 $EtO(CH_2)_2OEt$	162 160
Isobutène	« vivante »	$H_2O/TiCl_4$ BCl_3 or $TiCl_4$	EtOAc, DMA, DMSO DMA, DMSO	169 175
Cylopentadiène	« vivante »	(CPD-HCl/$SnCl_4$)	EtOAc et Et_2O	176
Tétrahydroindène	« vivante »	CEVE-HCl/$SnCl_4$	EtOAc	177, 178
1,3-pentadiène	« non vivante »	$AlCl_3$	tri-*p*-tolylamine, NPh_3 Me_2S et Ph_2S	179, 180 181

III.3.2. Ajout d'un sel dissocié

Comme dans les systèmes d'amorçage précédents, cette approche fait intervenir en général un acide de Lewis fort ($SnCl_4$, $TiCl_4$) associé à un sel dissocié. D'une manière générale, la vitesse décroît avec l'augmentation de la concentration en sel[182, 183]. Cette diminution dépend de la polarité du solvant[184]. Seules de faibles quantités de sel (inférieures à la quantité d'acide) sont nécessaires à l'obtention de polymérisations « vivantes »[182]. L'ajout de sels d'ammonium (NBu_4X; X = Cl, Br, I) a surtout été utilisé dans le cas des éthers vinyliques, en permettant par exemple le contrôle de la polymérisation cationique du cyclohexylvinyl éther[113].

IV. Réactions de terminaison et de transfert

Plusieurs types de réactions conduisent à la terminaison des chaînes pour former des espèces dormantes ou mortes. La première met en jeu la recombinaison des espèces actives avec le contre-anion (Z^-) (Schéma 16).

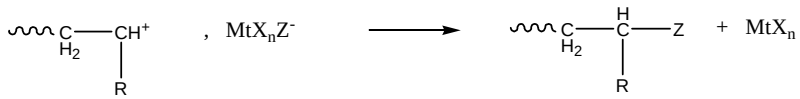


Schéma 16: Réactions de terminaison par recombinaison avec le contre-anion (Z^-).

Toutefois, les réactions les plus caractéristiques en polymérisation cationique sont les réactions de transfert par élimination d'un proton en β du centre actif qui vient ensuite réagir avec un élément du système. Les principales réactions de transfert sont[185]:

- le transfert spontané au contre-ion (Schéma 17, a),
- le transfert au monomère (Schéma 17,b),
- le transfert au polymère, (Schéma 17, c). Ceci se produit lorsque l'unité répétitive est plus réactive que le monomère,
- le transfert sur un noyau aromatique (réaction de Friedel-Crafts) (Schéma 17, d).

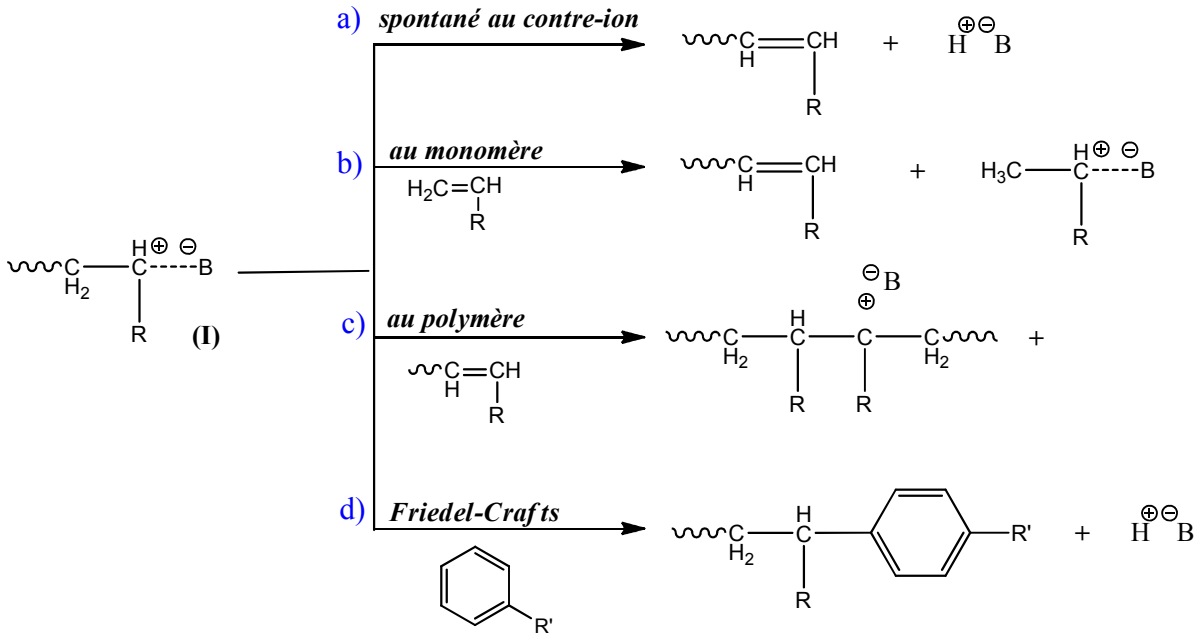


Schéma 17: Représentation des réactions de transfert en polymérisation cationique.

Ainsi les réactions de transfert sont responsables de l'interruption de la croissance des chaînes polymères et conduisent à la formation de polymères de faibles masses molaires, sauf dans le cas d'un transfert au polymère (branchement). La concentration en espèces actives reste inchangée et de ce fait, les réactions de transfert affectent peu les cinétiques de polymérisations (sauf en présence de piège à protons).

Le transfert est un des problèmes majeurs en polymérisation cationique des alcènes. Les réactions majeures sont la β-élimination conduisant à des extrémités de chaînes insaturées et l'alkylation aromatique (substitution électrophile aromatique de Friedel-Crafts). Des contre-ions, peu ou pas basiques doivent être utilisés pour limiter l'abstraction de protons en β.

Dans le cas de l'isoprène, le risque du transfert au monomère ou au polymère est important. Le transfert au monomère se traduit par la présence de nouvelles chaînes amorcées par les protons libérés tandis que le transfert au polymère conduit à des chaînes portant des ramifications.

V. Conclusion

Comme on peut le constater au travers de cette analyse bibliographique, bien que quelques règles concernant la polymérisation cationique puissent être tirées, chaque système réagit différemment. De ce fait, il est difficile d'extrapoler des règles générales à un système donné, sans avoir pris le soin de l'étudier expérimentalement.

Partie III: Polymérisation cationique des diènes conjugués

I. Généralités sur les diènes conjugués et sur les carbocations allyliques

Jusqu'à ce jour, certains monomères n'ont pas pu être polymérisés par polymérisation cationique de façon contrôlée ou quasi-vivante[186]. C'est typiquement le cas des diènes conjugués. En effet, la polymérisation des 1,3-diènes sous l'action d'amorceurs cationiques conduit à des polydiènes ayant une structure complexe et présentant une diminution du nombre d'insaturation. Ceci est dû aux réactions secondaires entre les espèces actives propageantes et les doubles liaisons portées par les chaînes polymères. Ces processus secondaires se caractérisent par des réactions de cyclisation, d'isomérisation, de branchement et de réticulation[187-198].

Plusieurs travaux ont été consacrés non seulement à l'étude des polymérisations électrophiles des diènes conjugués[191, 199, 200] mais également aux réactions de cyclisation des poly(diène)s sous l'effet d'acides de Brönsted ou d'acides de Lewis[201-203]. Ces deux processus mènent à des « cyclopolymères ». Ceux dérivant du butadiène et de l'isoprène ont trouvé des applications dans la formulation d'adhésifs, de peintures, d'encres ainsi que dans le domaine des élastomères thermoplastiques. Les microstructures complexes de ces produits ne sont pas encore complètement identifiées[204] et sont sujettes à controverses[200, 205-207]. En se basant sur l'analyse RMN du proton et sur l'analyse IR, il semble admis que les polydiènes contiennent des séquences cyclisées constituées de cycles cyclohexane fusionnés dont la proportion varie selon les conditions opératoires[191, 201].

Les diènes conjugués les plus étudiés en polymérisation cationique sont le 1,3-pentadiène et le cyclopentadiène. Cependant, certains travaux ont également portés sur plusieurs alkyl-butadiènes[208-213] (dont l'isoprène[214-220]), les phényl-butadiènes[196, 199] et les cyclodiènes (tétrahydroindène[177, 178], méthylcyclopentadiène[221], cyclohexadiène[222, 223]…).

Une addition électrophile sur les diènes conjugués conduit à un mélange de produits: le produit 1,2qui répond à la règle de Markovnikov et le produit 1,4 obtenu par addition/isomérisation (Schéma 18). La proportion des produits formés par addition électrophile 1,2- et 1,4- dépend des conditions de réaction. En effet, à basse température, le produit majoritaire est le produit cinétique, obtenu par addition 1,2-. En revanche, à haute température, le produit 1,4 qui est le produit thermodynamique prédomine (Schéma 18). Ce dernier requiert une énergie d'activation plus élevée qui implique la formation d'un carbocation allylique intermédiaire. Cependant, l'alcène correspondant (qui est le plus substitué) est le produit le plus stable thermodynamiquement.

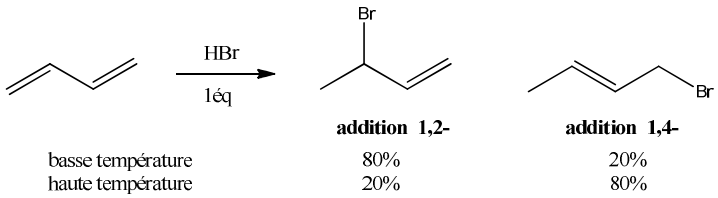


Schéma 18: Influence de la température sur l'addition électrophile.

La conjugaison dépend du recouvrement des orbitales π de deux atomes adjacents. Dans un système conjugué, ce recouvrement permet une délocalisation des électrons ce qui abaisse l'énergie de la molécule et la rend plus stable. Ainsi, le carbocation allylique est stabilisé par résonnance et la vraie structure est un hybride de deux formes mésomères où la charge positive est délocalisée sur les trois carbones. Ainsi, au cours de la polymérisation des diènes conjugués, il peut être attendu d'observer des unités de type 1,2- et 1,4-.

Certains auteurs ont étudié la réactivité relative des diènes conjugués entre eux mais également par rapport aux autres monomères polymérisables par voie cationique. Ainsi, plusieurs classements ont été établis[149, 224]. La Figure 5 représente l'ordre de réactivité des diènes conjugués linéaires et cycliques et de l'isobutène vis-à-vis du cation *p*-méthoxy-benzylhydryle (cation largement utilisé pour des études cinétiques)[117, 225, 226].

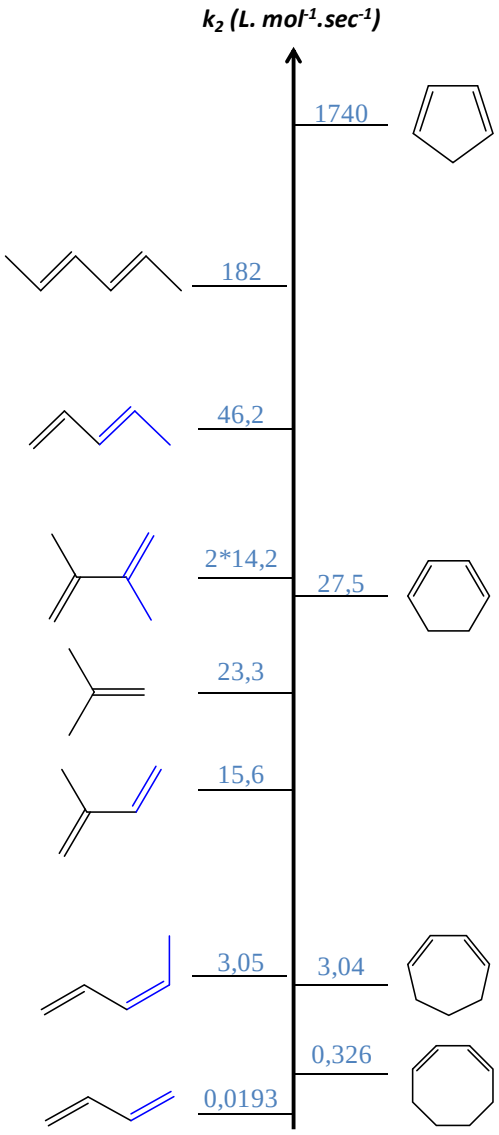


Figure 5: Constantes de vitesses k_2 ($L.mol^{-1}.sec^{-1}$) des réactions d'addition du cation $AnPhCH^+$ sur les diènes conjugués et l'isobutène dans CH_2Cl_2 à -70°C[225].

Cette figure montre que le 1,3-butadiène et le 1,3-cyclooctadiène sont les diènes conjugués les moins réactifs et que le cyclopentadiène est considérablement plus réactif que son analogue acyclique. Cependant, la réactivité des diènes conjugués cycliques dépend de la taille des cycles. En effet, l'augmentation de la taille du cycle perturbe la coplanarité du fragment cyclopentadiène et du cation allylique intermédiaire. Ainsi, la réactivité des 1,3-diènes cycliques diminue avec la taille des cyles: cyclopentadiène >>>1,3-cyclohexadiène >> 1,3-cyclooctadiène. De plus, on peut noter que l'isoprène (monomère d'intérêt) a une réactivité 1,5 fois plus faible que l'isobutène et 3 fois plus faible que le 1,3-pentadiène[225].

En terme de stabilité thermodynamique, les carbocations peuvent être classés en utilisant différentes méthodes: capacité à former un hydrure en phase gaz, chaleur d'ionisation, vitesse de solvolyse[117]. Ces méthodes conduisent à des résultats comparables. La Figure 6 illustre la stabilité de divers cations formés à partir de différents diènes conjugués ainsi que de l'isobutène. On peut constater que l'augmentation des effets inductifs ou de résonance augmente la stabilité des carbocations mais diminue leur réactivité.

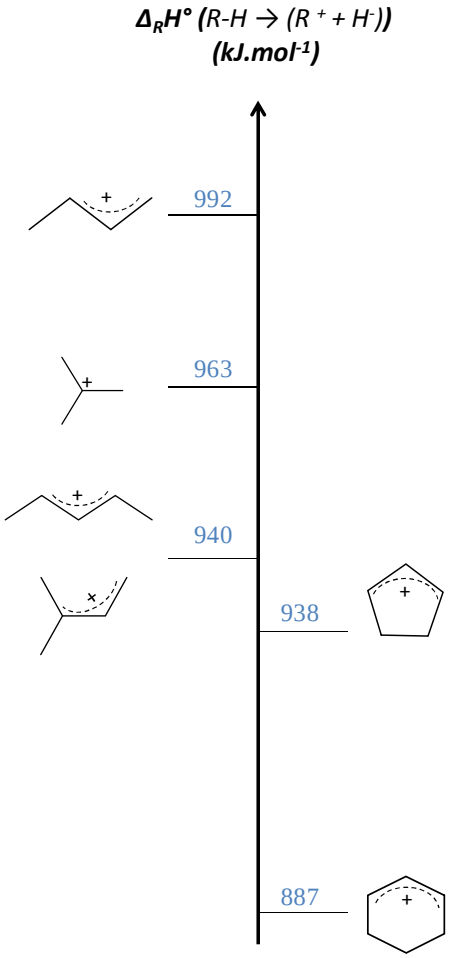
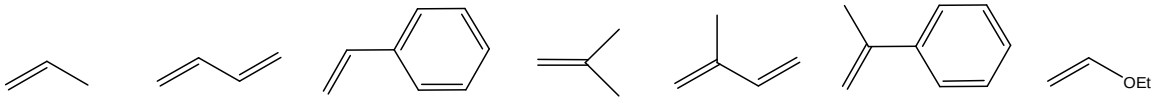


Figure 6: Stabilité relative des carbocations en fonction de la capacité des composés à générer un hydrure[117].

La polymérisation cationique est dépendante de la stabilité relative des carbocations mais également du caractère nucléophile des monomères. La nucléophilie d'un monomère est généralement définie par le nombre N, développé par Mayr. Les valeurs N sont déduites par mesure des vitesses de réaction entre l'ion diarylcarbénium et les monomères en utilisant la spectrométrie UV-Vis[227]. L'isobutène, se positionnant au milieu de l'échelle de la stabilité des carbocations (Figure 5 et Figure 6) ainsi que celle relative à la nucléophilie des monomères (Figure 7), peut être polymérisé efficacement pour former des polymères de fortes masses molaires en polymérisation par voie cationique.



N: -2,63 -1,15 0,78 1,07 1,12 2,39 3,9

Figure 7: Classement des monomères par nucléophilie

D'après les trois échelles (vitesses de réactions des diènes, stabilité des carbocations et nucléophilie des monomères), le cyclopentadiène devrait se polymériser plus rapidement que le 1,3-pentadiène. L'isoprène devrait être plus difficile à polymériser que le 1,3-pentadiène et que l'isobutène. Dans ce qui suit, nous passerons en revue la polymérisation cationique d'un grand nombre de diènes conjugués.

II. Polymérisation cationique des diènes conjugués linéaires.

La polymérisation des diènes conjugués est très mal contrôlée et est sujette à de nombreuses réactions secondaires. Elle se caractérise notamment par une perte de doubles liaisons suite à des réactions secondaires telles que les réactions d'isomérisation, de branchement et de cyclisation[213]. Alors que les réactions de cyclisation et de branchement conduisent à une perte de protons et de carbones oléfiniques, l'isomérisation conduit seulement à un réarrangement s'accompagnant d'une perte de protons oléfiniques selon la règle de Zaytsev.

De nombreux travaux ont été menés sur la polymérisation cationique du 1,3-pentadiène. Ainsi, nous nous intéresserons à ce monomère, avant d'examiner la polymérisation cationique de l'isoprène. Nous passerons en revue brièvement d'autres 1- et 2-alkyl-butadiène ainsi que certains dienes conjugués cycliques. Nous terminerons ce chapitre bibliographique par la copolymérisation de l'isoprène avec les dienes conjugués puis avec l'isobutène puisque cette dernière voie conduit à un élastomère important d'un point de vue industriel.

II.1. Le 1,3-pentadiène (1,3-PD)

Les applications potentielles du poly(pentadiène), PPD, sont essentiellement dans le domaine des élastomères[228, 229] et des fibres de textiles synthétiques[230, 231]. Cependant ces produits n'ont jamais été commercialisés. Le 1,3-pentadiène (1,3-PD) est présent sous la forme Z et E (Schéma 19). L'isomère E est le plus abondant et le plus réactif. De nombreuses études concernant sa polymérisation cationique ont été réalisées et vont être développées dans ce qui suit. Théoriquement, plusieurs modes d'addition du 1,3-PD sont envisageables: 1,2-; 1,4-; 2,1- ; 3,4-; 4,3- et 4,1-. Ces modes d'addition sont illustrés sur le Schéma 20 pour le cas de l'isomère E.

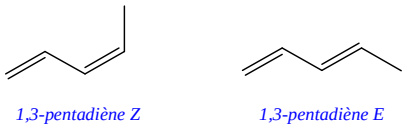


Schéma 19: Représentation des isomères Z et E du 1,3-pentadiène.

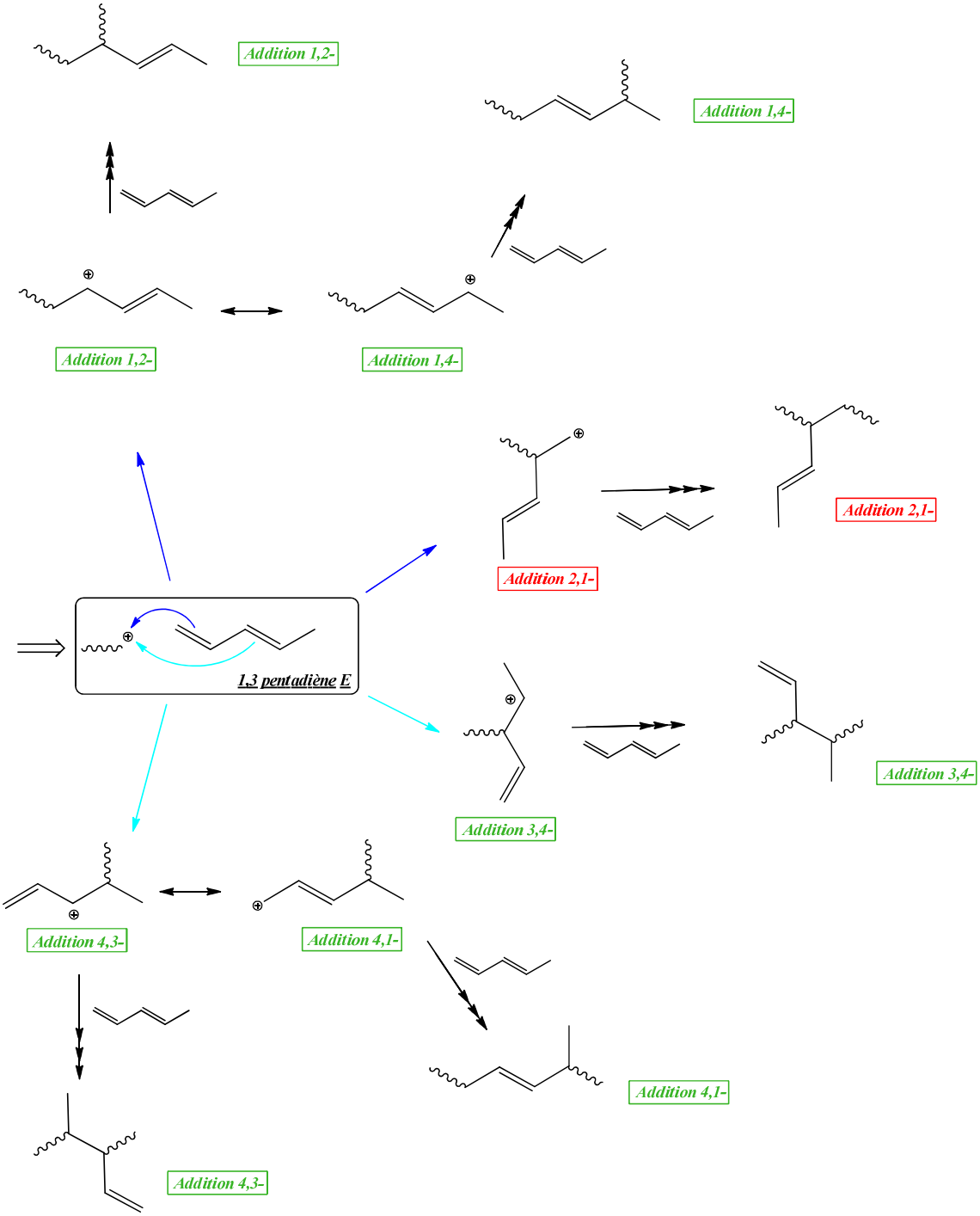


Schéma 20:Différents modes d'addition possibles du 1,3-PD en polymérisation cationique (vert: favorable et rouge: défavorable).

De nombreux travaux portant sur la polymérisation cationique du 1,3-pentadiène (1,3-PD) dans diverses conditions (température, polarité, concentration en réactifs) ont été rapportés. En effet,

divers systèmes amorçant mettant en jeu des acides de Lewis tels que les $Al(CF_3SO_3)_3$[232], $FeCl_3$[233], $VOCl_3$[234], $AlCl_3$ [88, 153, 179-181, 198, 200, 208, 209, 211, 213, 235-241] et $TiCl_4$ ont été étudiés, seuls et en présence d'amorceurs de type Me_3SiY(Me_3SiBr[242-246], Me_3SiCl[246, 247] et $Me_3SiOSO_2CF_3$[248]) ou de type RCl (chlorure d'alkyles, chlorure de benzyle et chlorure d'allyles). Ces polymérisations sont possibles à différentes températures (ambiante et basse température) et dans des solvants de polarité différente (hexane, CH_2Cl_2…).

En général, l'ion carbénium allylique formé à partir du 1,3-PD peut incorporer la prochaine dioléfine de trois manières (1,4-, 1,2- et 3,4-). La microstructure du polymère résultant peut être encore plus compliquée par la stéréochimie (*cis* et *trans*) et par la présence de différents types d'enchaînements (« *tête à tête* », « *tête à queue* », « *queue à queue* »).

Plusieurs auteurs[249-257] ont étudié l'influence de différents paramètres réactionnels (polarité du solvant, nature de l'amorceur, concentration en monomère, température…) sur la microstructure du PPD[198, 200, 258] et ont mis en évidence la perte d'insaturation. Selon Rozentsvet et Koslov, ces insaturations sont impliquées dans des réactions de réticulation qui sont favorisées lorsque la concentration en PPD augmente[195]. Ces résultats sont en accord avec les réactions de transfert au polymère rapportées par Peng [232]. Tous les auteurs ayant étudiés la polymérisation cationique du 1,3-pentadiène s'accordent sur le mode d'enchaînement constituant les segments insaturés. Comme nous l'avons vu précédemment, des additions de type (1,4 et 1,2)-*trans* sont exclusivement obtenus avec le monomère *trans* alors que des additions de type (1,4 et 1,2)-*trans*, (1,4 et 1,2)-*cis* et 3,4- ont été observées[209] avec le monomère *cis*.

Ainsi, la polymérisation cationique du 1,3-PD produit une fraction soluble (correspondant aux chaînes linéaires et peu ramifiées) et une fraction insoluble (correspondant aux chaînes réticulées)[232, 259, 260].

La polymérisation du 1,3-PD, comme la majorité des polymérisations cationiques, est caractérisée par diverses réactions secondaires mais également par une conversion incomplète en monomère à l'exception des polymérisations effectuées en présence d'une large quantité d'acide de Lewis. Certains auteurs ont essayé de comprendre le « vrai » rôle du catalyseur[179-181, 198, 209, 239] et d'autres se sont plus intéressés aux mécanismes[198, 229, 237].

Nous chercherons à travers les travaux rapportés de mettre en avant les grandes caractéristiques de la polymérisation cationique du 1,3-PD en partant des cinétiques, suivie de la composition du produit final (proportion de la fraction soluble par rapport à la fraction insoluble, ainsi que la microstructure des polymères solubles). Nous terminerons l'analyse par les réactions secondaires

mises en jeu (réticulation, branchement, cyclisation).Pour chacun de ces points, l'effet des différentes conditions utilisées sera considéré.

II.1.1. Etude de la conversion

II.1.1.1. Effet du système amorçant

II.1.1.1.1. En présence d'acides de Lewis seuls

La vitesse de polymérisation est dépendante de l'acide de Lewis. En effet, la conversion du monomère est plus lente avec $FeCl_3$ qu'avec $AlCl_3$, $Al(CF_3SO_3)_3$ [261] et $VOCl_3$[234] et demeure incomplète sauf pour des concentrations en $FeCl_3$ élevées. Ces différences de vitesses de polymérisation en fonction de la nature de l'acide de Lewis pourraient être en partie expliquées par les différents modes d'amorçage mis en jeu. En effet, la polymérisation en présence d'$AlCl_3$se fait selon un amorçage direct[213] alors que pour celle en présence d'$Al(CF_3SO_3)_3$[261] et de $FeCl_3$[233], les traces d'eau jouent le rôle de co-amorceur.

III.1.1.1.2. Avec des acides de Lewis seuls associés à des amorceurs

L'utilisation d'un amorceur de type Me_3SiY (Me_3SiBr[242-246], Me_3SiCl[246, 247] et $Me_3SiOSO_2CF_3$[248]) en présence d'$AlCl_3$ permet d'augmenter la vitesse de polymérisation du 1,3-pentadiène. L'amorceur réel est HY provenant de l'hydrolyse du Me_3SiY par les traces d'eau[232, 242, 246-248]. Il est suggéré que l'augmentation de la conversion lors de l'ajout de Me_3SiY à $AlCl_3$ est due à une plus grande réactivité d'$AlCl_3$ vis-à-vis d'HY comparée à celle vis-à-vis d'H_2O. Cependant, cette accélération de la cinétique est très dépendante de la nature du groupement Y. Par exemple, les vitesses de polymérisation du 1,3-PD avec le système $Me_3SiBr/AlCl_3$ et avec $AlCl_3$ seul sont comparables alors que l'ajout de Me_3SiCl à $AlCl_3$ accélère de manière significative la conversion en monomère; la vitesse de polymérisation, effectuée dans l'hexane, est dix fois plus grande avec $Me_3SiCl/AlCl_3$ qu'avec $AlCl_3$ seul. Cette accélération, en plus d'être dépendante de la nature du groupement Y, est également dépendante de la nature de solvant. Alors que l'ajout de Me_3SiCl à $AlCl_3$ accélère la polymérisation d'un facteur 10 dans l'hexane, l'accélération n'est que d'un facteur 2,8 dans le toluène[248].

Comme avec $AlCl_3$, l'ajout de Me_3SiCl (dans l'hexane) à $TiCl_4$[212] accélère la vitesse de polymérisation, mais seulement d'un facteur 4,5. L'amorçage se fait également par HCl. Ces

mêmes auteurs ont également montré que le système $Me_3SiOTf/TiCl_4$ conduit aux mêmes résultats que le système $Me_3SiBr/AlCl_3$[248] .

Ainsi, les cinétiques de polymérisation du 1,3-pentadiène sont très dépendantes des conditions de polymérisations, du système amorçant et du solvant.

II.1.1.2. Effet de la température

La conversion du 1,3-pentadiène à température ambiante est caractérisée par une première phase rapide (80% en 2h) suivie d'une seconde plus lente (conversion totale au bout de 30h)[262]. La diminution de la vitesse au bout de deux heures est expliquée par la formation de complexe entre le centre actif propageant et les doubles liaisons du polymère conduisant à des espèces inactives (C^+/P). Ce sont les espèces actives restantes qui permettent d'atteindre 100% de conversion. Les masses molaires de la partie soluble augmentent avec la conversion par un mécanisme continu de branchement (transfert au polymère). Ainsi, le nombre de chaînes de faibles masses diminue et celui de fortes masses augmente avec la conversion.

L'abaissement de la température ralentit fortement la polymérisation et ne permet pas d'atteindre des conversions élevées en un temps raisonnable[262]. En effet, à -10°C, la polymérisation s'effectue en deux temps selon une cinétique lente entre 0 et 15h, puis extrêmement lente (100% de conversion au bout de 48h).

Ainsi, l'abaissement de température ralentit fortement la conversion.

III.1.1.3. Effet de la nature du solvant

L'utilisation de solvants aromatiques augmente les cinétiques de polymérisation du 1,3-pentadiène. La conversion en monomère est plus rapide dans les solvants aromatiques (benzène, toluène…) que dans l'hexane[181, 235].

Ainsi, la vitesse de polymérisation est plus élevée dans les solvants aromatiques que dans les solvants aliphatiques.

III.1.1.4. Effet des bases de Lewis

L'effet des bases de Lewis (BL) sur les cinétiques dépend de leur encombrement stérique et de leur nucléophilie.

L'ajout de sulfure de diméthyle (peu encombré) inhibe totalement la polymérisation alors que celle-ci a lieu en présence de sulfure de di-*tert*-butyle et de sulfure de diphényle. L'inhibition de la polymérisation en présence de sulfure de diméthyle est expliquée par la formation d'un complexe stable entre la base de Lewis et l'acide de Lewis. Celle-ci est évitée par l'encombrement stérique lié aux groupements *tert*-butyle et diphényle. De manière générale, les sulfures d'alkyle n'apportent aucun contrôle significatif en polymérisation cationique du 1,3-PD[181].

L'ajout d'éther diphénylique (Ph_2O) affecte peu la conversion en monomère alors que la présence d'éther diéthylique (Et_2O) ou d'éther di-isopropylique (i-Pr_2O) diminue fortement la conversion. L'effet des éthers (éther diéthylique, THF, dioxane, éther di-isopropylique, anisole, éther diphénylique) sur la polymérisation cationique du 1,3-pentadiène est dépendante de la nucléophilie de ces derniers, qui est principalement déterminée par leur encombrement stérique relatif[202, 247, 248, 263]. Par exemple, la conversion et les masses molaires des poly(pentadiène)s obtenus en présence d'anisole (éther de méthyle et de phényle)sont plus faibles qu'en présence d'éther diphénylique, en accord avec la faible interaction entre Ph_2O et les carbocations[211]. Par ailleurs, plus la nucléophile de l'éther est grande, plus la réactivité des carbocations est réduite. Ceci a pour effet un ralentissement de la vitesse de propagation, expliquant ainsi la diminution de la conversion et des masses molaires. L'éther di-isopropylique, i-Pr_2O, possédant une nucléophilie élevée, joue le rôle d'agent de terminaison (formation d'espèces dormantes).

Ainsi, les bases peu encombrées et nucléophiles, diminuent fortement les conversions ou inhibent la polymérisation.

II.1.2. Composition globale des polymères et microstructure

Indépendamment du système amorçant, la polymérisation cationique du 1,3-PD est sujette à des réactions secondaires qui induisent la perte des doubles liaisons. Cette perte se traduit par la formation d'une fraction insoluble ainsi que par des irrégularités microstructurales des polymères de la fraction soluble. Les poly(pentadiène)s obtenus par voie cationique sont composés de segments saturés en plus des segments insaturés. La proportion entre la fraction soluble et insoluble varie selon les conditions de polymérisation (Cf. II.1.3.1.). Cependant, la microstructure des segments insaturés, composée d'unités de type (1,4 et 1,2)-*trans*, est indépendante des conditions de polymérisation (système amorçant, nature du solvant, température).

A notre connaissance, aucune influence de l'ajout de bases de Lewis sur la microstructure des poly(pentadiène)s n'a été rapporté, à l'exception de la triphényle amine, qui accroît la proportion

en unités (1,4 et 1,2)-*cis*. Cependant, quelle que soit la quantité de NPh_3 ajoutée, les unités *trans* demeurent majoritaires[180].

II.1.3. Réactions secondaires

II.1.3.1. Réaction de branchement et de réticulation

II.1.3.1.1. Effet de la concentration en monomère

La concentration en monomère joue un rôle très important sur les caractéristiques de la polymérisation cationique du 1,3-PD. Plusieurs études ont montré que plus la concentration en monomère est élevée plus la fraction insoluble est importante[195, 209, 264, 265]. La dispersité et le taux d'insoluble augmentent également avec la conversion. Alors que des masses molaires élevées sont obtenues en présence d'$AlCl_3$, celles-ci demeurent faibles, quelle que soit la conversion, en présence d'$Al(CF_3SO_3)_3$ [261] et de $FeCl_3$[233209].

Quel que soit l'acide de Lewis[209, 233, 255], à faibles concentrations en monomère initiale (< 2M), la fraction soluble augmente avec la concentration initiale en monomère, alors qu'elle reste constante pour des concentrations allant de 2M à 9M[233].

Selon Koslov[195], Chéradame[261] et Barré[209], le poly(pentadiène) est un agent de transfert important qui implique les doubles liaisons.

II.1.3.1.2. Effet de l'homogénéité du milieu

L'insolubilité partielle du catalyseur dans le milieu réactionnel contribue à la formation de la fraction de polymère insoluble[213]. Le polymère réticulé se forme à la surface des grains du catalyseur $AlCl_3$ insolubilisé[209]. La sublimation du catalyseur favorise sa solubilité et limite le taux d'insoluble. Cet effet a également été rapporté par Chéradame avec $FeCl_3$.

II.1.3.1.3. Effet de la nature du solvant

Habituellement, la polymérisation cationique du 1,3-pentadiène est amorcée par des acides de Lewis tel que $AlCl_3$ dans des solvants apolaires, aliphatiques ou aromatiques[241]. La fraction de polymère insoluble est plus importante dans les solvants aliphatiques que dans les solvants aromatiques. Cependant, il est connu que les composés aromatiques peuvent agir comme des agents de transfert *via* des réactions de Friedel Crafts, ce qui limiterait la croissance des chaînes. L'effet des arènes sur le taux d'insoluble décroît dans l'ordre suivant : benzène < toluène <m-xylène[181,235]. Certaines études ont pu établir les conditions permettant la synthèse des PPD sans

gel en utilisant des solvants aromatiques très basiques, comme par exemple le mésitylène ou l'hexaméthylbenzène[235].

II.1.3.1.4. Effet du système amorçant

Avec les acides de Lewis seuls ($AlCl_3$[209] , $Al(CF_3SO_3)_3$ [261], $TiCl_4$[212], $FeCl_3$[233], $VOCl_3$[234]…), la présence de réactions de transfert au polymère (branchement) et de réticulation a été mise en évidence. L'ajout de Me_3SiY aux acides de Lewis[209, 212, 232, 243, 246-248], en cours de polymérisation, augmente la conversion mais n'empêche pas la formation de gel. En présence d'halogénures d'alkyles allyliques[244, 263] et de chlorure de benzyle[245], la réticulation est fortement diminuée.

Ainsi, la formation d'insoluble est observée quel que soit le système amorçant utilisé: en présence d'acides de Lewis (MtX_n) comme en présence de systèmes amorçant de type (Me_3SiY/MtX_n) et (RZ/MtX_n). Néanmoins, la fraction d'insoluble est fortement diminuée en présence de composés pouvant jouer le rôle d'agent de transfert.

II.1.3.1.5. Effet de la température

L'abaissement de température ne permet pas de remédier aux réactions secondaires, le processus de branchement est toujours présent et même favorisé ($6{,}0 < \overline{D} < 25{,}6$) [262].

II.1.3.1.6. Effet des bases de Lewis

L'ajout de base de Lewis (BL) a beaucoup été utilisé pour moduler la réactivité des espèces actives, par stabilisation du carbocation et/ou par diminution de l'acidité de l'acide de Lewis et permettre un contrôle des polymérisations[88, 152, 194, 208, 239, 240]. Par exemple, Zlamal[266, 267] a montré que certains éthers ROR' peuvent former des complexes avec $AlCl_3$ et que les polymérisations induites avec ROR'/$AlCl_3$ 1/1 conduisent à des poly(pentadiène)s de masses molaires plus élevées. En plus de se complexer avec l'acide de Lewis, les éthers peuvent aussi interagir avec les espèces propageantes et stabiliser les carbocations. Selon Sawamoto[268, 269], une redistribution de la charge positive entre le carbocation et l'atome d'oxygène s'établit, entraînant une stabilisation du carbocation et une diminution de sa réactivité (Schéma 21). Ceci permet de réduire, voir d'éliminer, les réactions de branchement et de réticulation.

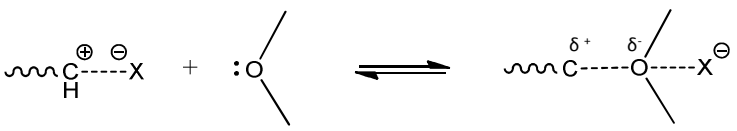


Schéma 21: Stabilisation du centre actif par un éther.

L'ajout de (BL)s a également été largement utilisé lors de la polymérisation cationique du 1,3-PD. En effet, Peng *et al*. ont étudié l'effet de l'ajout d'arène[211], d'éthers[202, 247, 248, 263], d'esters[211, 247, 263] ainsi que de cétones[247] sur le processus de réticulation des poly(pentadiène)s. Chéradame *et al.* ont étudié, l'effet d'autres additifs tels que: Ph_2O ou Ph_2S, NPh_3, $N(PhMe)_3$ et du9-phénylcarbazole[208, 239].

L'introduction de ces composés a permis de réduire la réticulation mais les processus mis en jeu sont différents selon le type d'additifs introduits. En effet, alors que certains (tels que les éthers, les esters et les cétones) établissent de réelles interactions avec les centres actifs et/ou les acides de Lewis, d'autres jouent le rôle d'agent de transfert (composés aromatiques et vinyliques). En effet, la plupart des bases de Lewis possédant un noyau aromatique, telles que NPh_3 et le 9-phenylcarbazole, peuvent induire des réactions de transfert par alkylation du noyau aromatique en position *para* par la chaîne de polymère en croissance[180, 239]. De même, Kakas *et al*.[270] ont montré que NPh_3, qui a une faible basicité, s'incorpore dans la chaîne par alkylation des noyaux aromatiques sans formation de groupement alkyl ammonium. Ainsi, l'ajout de NPh_3 permet d'augmenter les masses molaires sans formation d'insoluble.
En présence de tri-*p*-tolylamine $N(PhMe)_3$ (triphénylamine substituée en position *para*), une disparition quasi complète des fortes masses molaires est accompagnée par une diminution de la dispersité ainsi que par une diminution drastique de la fraction insoluble[198,239]. Ainsi, en présence de tri-*p*-tolylamine, une structure plus régulière du polypentadiène est obtenu par une interaction de $N(PhMe)_3$ avec le centre actif et/ou l'acide de Lewis[179].

Comme il a été mentionné précédemment, plusieurs éthers ont été ajoutés, en faibles quantités, en polymérisation cationique du 1,3-pentadiène.L'effet de ces éthers sur les réactions de branchement et de réticulation est dépendante de la nature de l'éther utilisé (nucléophilie et encombrement stérique)[202, 247, 248, 263]. Par exemple, la conversion et les masses molaires des poly(pentadiène)s sont plus faibles avec le phényl méthyl éther qu'avec l'éther diphénylique. Ainsi, Ph_2O a un effet plus faible sur la formation de gel en accord avec la faible interaction entre Ph_2O et les carbocations[211].*i*-Pr_2O, ayant une nucléophilie élevée, ralentit fortement la réaction de propagation et les réactions de branchements et de réticulation, expliquant ainsi la diminution de la conversion et des masses molaires. Ainsi, les éthers peuvent exercer deux effets distincts sur la polymérisation cationique: (I) les (BL)s donnent lieu à la formation d'un complexe $AlCl_3$.BL, considéré comme étant le nouveau système amorçant; (II) les (BL)s interagissent avec le carbocation propageant, réduisant ainsi sa réactivité et les réactions de réticulation. Ces mêmes effets ont été observés avec les esters et les cétones.

Des mêmes effets similaires ont été trouvés avec tous les systèmes amorçants examinés (acide de Lewis seul, Me_3SiY/acide de Lewis, et RZ/acide de Lewis).

II.1.3.2. Cyclisation

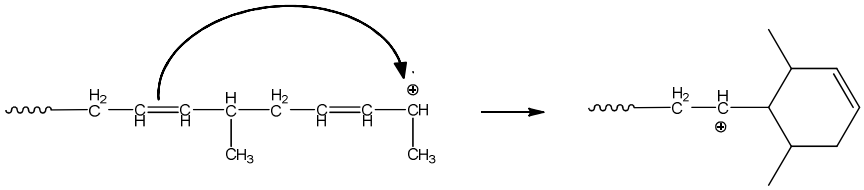
Avec $AlCl_3$[237], $Al(CF_3SO_3)_3$ [261], $FeCl_3$[233], et $VOCl_3$[234], en plus des réactions de transfert au polymère (branchement) et de réticulation, l'intervention de réactions de cyclisation a été mise en évidence. Chéradame a montré que la fraction cyclisée des PPDs est plus importante avec $Al(CF_3SO_3)_3$ (48%)[261] qu'avec $AlCl_3$ (25%)[271], lorsque les polymérisations sont effectuées dans CH_2Cl_2 à 20°C. La cyclisation peut se faire selon deux mécanismes:

(I) par transfert intramoléculaire de chaîne et,

(II) par protonation des doubles liaisons des chaînes.

Avec $AlCl_3$, la cyclisation se fait majoritairement via (I) alors qu'avec $Al(CF_3SO_3)_3$, la cyclisation se fait majoritairement via (II) (Schéma 22).

(I) Par transfert de chaîne intramoléculaire



(II) Par protonation

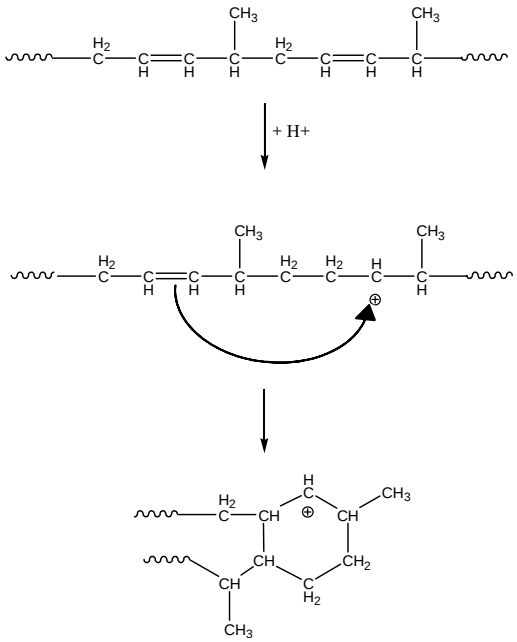


Schéma 22:Formation de structures cycliques par réaction intramoléculaire (I) et par protonation de doubles liaisons des chaînes (II).

En conclusion, la polymérisation cationique du 1,3-PD amorcée par les acides de Lewis seuls est caractérisée par la présence de nombreuses réactions secondaires (transfert, branchement, réticulation, isomérisation et cyclisation). Ces réactions secondaires induisent une perte en doubles liaisons qui se traduit par la formation d'insoluble et la présence de segments saturés dans la microstructure des polymères solubles. La nature des segments insaturés des polymères est indépendante des conditions de polymérisation et seuls le taux de réticulation et le rapport (proportion en unités insaturées/proportion en unités saturées) semblent pouvoir être modulés par la variation des conditions opératoires.

Hormis lors de l'ajout de NPh_3 et $NPhMe_3$, aucune condition n'a permis la suppression complète de la réticulation. Toutefois, celle-ci peut être diminuée:

- *par l'ajout aux acides de Lewis d'amorceurs de type tri-alkyl silyl, d'halogénures d'alkyles.*
- *par l'utilisation de solvants ou ajout d'additifs aromatiques qui induisent des réactions de transfert de type Friedel-Crafts.*

Globalement, l'abaissement de la température comme l'ajout de bases de Lewis diminuent la vitesse de polymérisation. Un choix judicieux d'additifs permet de réduire fortement les réactions secondaires par interaction avec le centre actif et/ou par complexation avec l'acide de Lewis.
Il est à noter également que les deux isomères Z et E du 1,3-pentadiène ont des réactivités différentes. De ce fait, la polymérisation du 1,3-PD est très sensible à la structure du monomère mise en jeu. Alors que l'isomère trans est plus réactif et favorise les réactions de cyclisation, le monomère cis favorise les réactions de propagation, de branchement et d'isomérisation. Les différences observées entre les deux isomères sont[209, 237, 258]*:*

- *une perte de double liaison plus importante avec le monomère trans,*
- *une fraction insoluble plus importante avec le monomère cis,*
- *seules des additions de type (1,4 et 1,2)-trans sont observées avec le monomère trans alors que des additions de type (1,4 et 1,2)-cis et 3,4- sont observées, en plus des additions de type (1,4 et 1,2)-trans, avec le monomère cis. Ceci montre probablement l'impact de la microstructure des motifs sur les processus de branchement et cyclisation.*

II.1.3. Caractérisations et mécanismes réactionnels mis en jeu

Plusieurs études ont été réalisées afin de caractériser les différentes fractions du PPD[199, 258, 264, 272] et obtenir une meilleure compréhension des mécanismes[200, 258, 272]. Toutefois, seuls Pla[237] et Chéradame[198] ont essayé d'identifier précisément les cycles et d'évaluer le degré de cyclisation.

Pla[237] a proposé une méthode, basée sur la combinaison de l'analyse IR et des analyses RMN ^{1}H et ^{13}C, permettant de calculer le degré de cyclisation. Cependant, cette méthode n'est pas totalement satisfaisante car Pla[237] ne prend pas en compte toutes les possibilités de cyclisation ainsi que les réactions d'isomérisation. De son calcul, il déduit la présence de doubles liaisons tétra-substituées par unité cyclique.
Chéradame[198] a repris cette étude en considérant que les réactions de cyclisation induisent une perte de protons et de carbones oléfiniques alors que les réactions d'isomérisation conduisent seulement à une perte de protons oléfiniques. Ceci confirme que la microstructure ne peut être comprise qu'en comparant les spectres RMN du proton et du carbone.

II.1.3.1. Les réactions de cyclisation

Dans leur discussion, ces auteurs considèrent que la cyclisation peut se produire selon deux mécanismes:

- une cyclisation intramoléculaire de la chaîne en propagation (Schéma 23) et,
- une cyclisation par protonation (Schéma 24).

Chéradame a montré que la perte de doubles liaisons diminue légèrement avec la concentration en 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylpyridine, utilisé en tant que piège à protons. Ce résultat montre que la cyclisation n'est ni exclusivement, ni majoritairement, due à des réactions de protonation des doubles liaisons[233].

Cheradame[198], comme Pla[237], ne mentionne pas de cyclisation *via* un branchement causé par l'attaque par une chaîne active. Selon Cheradame[198], la cyclisation peut être accompagnée d'une étape de propagation, d'une isomérisation ou de l'élimination d'un proton (réaction de transfert). Il a constaté, d'un point de vue mécanistique uniquement, et non expérimentalement, que selon les séquences de réactions en cascade mises en jeu les rapports, nombre de protons oléfiniques obtenu mesuré/nombre de protons oléfiniques théorique (noté α_H) d'une part et, nombre de carbones oléfiniques obtenu mesuré/nombre de carbones oléfiniques théorique (noté α_C) d'autre part, sont différents. Des exemples de combinaisons illustrant cette démarche seront illustrés par la suite.

➢ *Cyclisation par réaction d'une extrémité de chaîne active sur une double liaison de l'unité pénultième (*Schéma 23*).*

Lorsque la cyclisation est suivie:

- d'une étape de propagation, une perte de protons oléfinique et de carbones oléfiniques de 1/2 est observée (**AM**), par unité cyclisée ($\alpha_H = \alpha_C = 1/2$).
- d'une élimination d'un proton (**C**), alors $\alpha_H = 1/4$ et $\alpha_C = 0$.
- d'une isomérisation (formant un carbocation endocyclique **B** plus stable) suivie soit d'une étape de propagation (**BM**) alors $\alpha_H = \alpha_C = 1/2$, soit d'une élimination d'un proton, dans ce cas $\alpha_H = 1/2$ et $\alpha_C = 0$ (**D**).

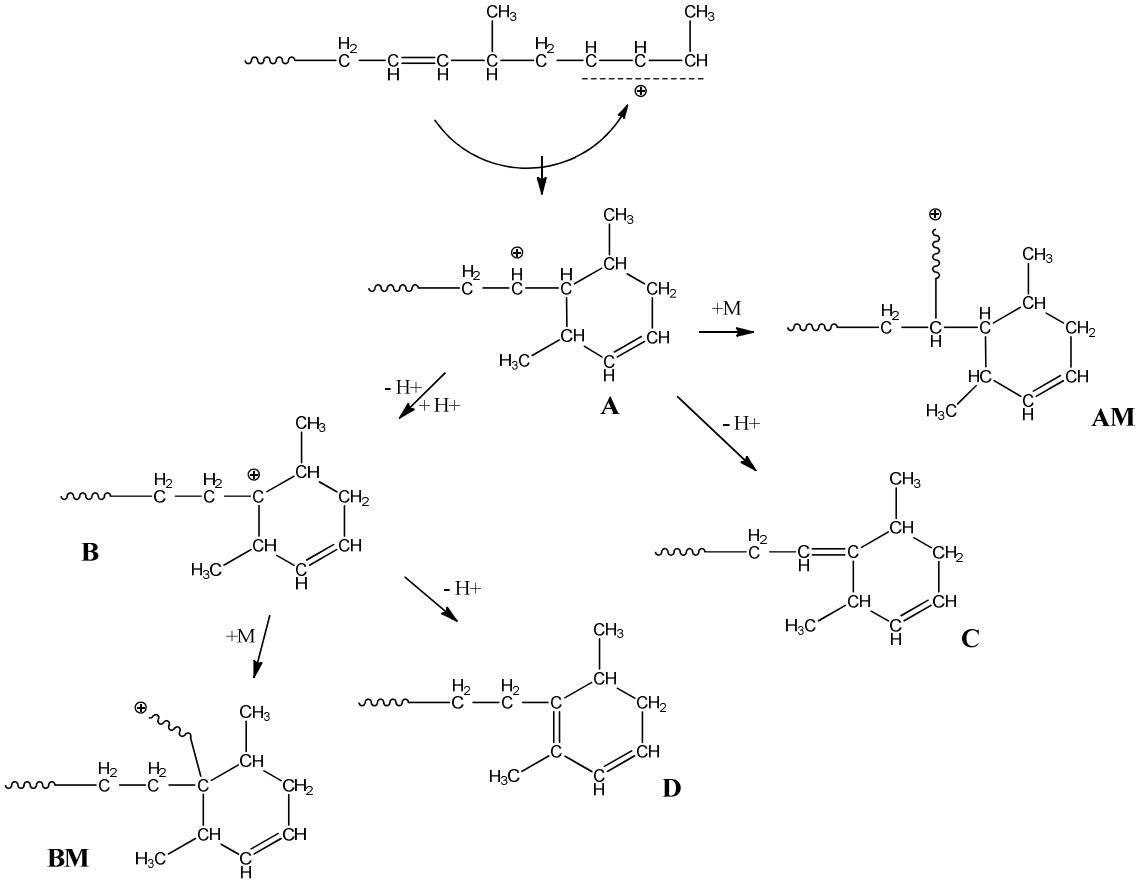


Schéma 23: Formation de structures cycliques par cyclisation intramoléculaire en cours de polymérisation (cas des unités 1,4-).

➢ *Cyclisation par protonation d'une double liaison d'une chaîne polymère (Schéma 24)*

Ce mécanisme est valide quel que soit le site d'attaque du proton et quel que soit le type d'enchaînement (1,4- et 1,2-)[273]. Si la protonation du polymère est suivie :

- d'une cyclisation et d'une réaction de transfert, la structure **E** (également proposée par Denisova[258]) est obtenue[273]. Chaque unité cyclique de la structure **E** est caractérisée par α_H= 3/4 et α_C = 1/2.
- d'une isomérisation et d'une réaction de transfert, la structure **F** qui en résulte est caractérisée par α_H= 1 et α_C =1/2.
- de plusieurs réactions de cyclisation, la formation de structure polycondensée (**J**) sera observée. Dans ce processus, les protons oléfiniques comme les carbones oléfiniques disparaissent (α_H = α_C =1).

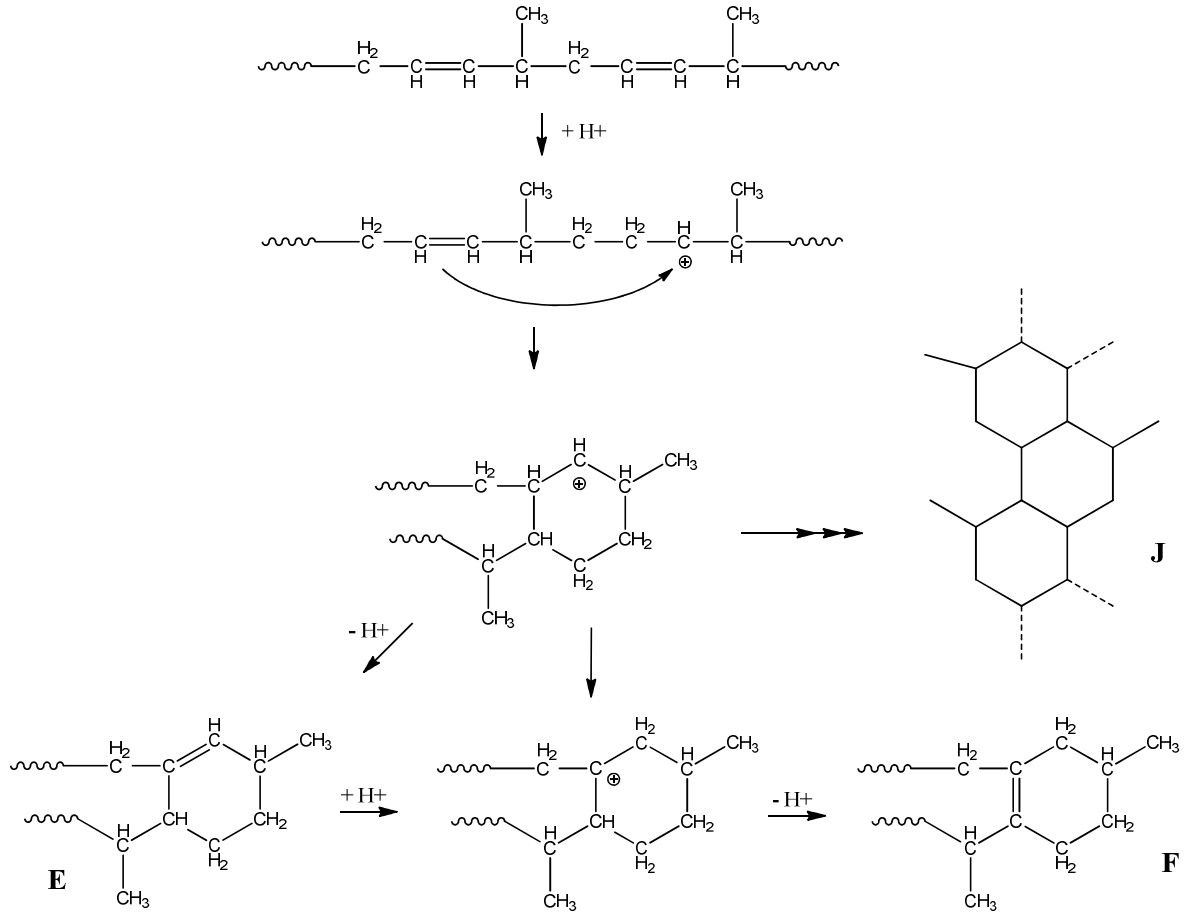
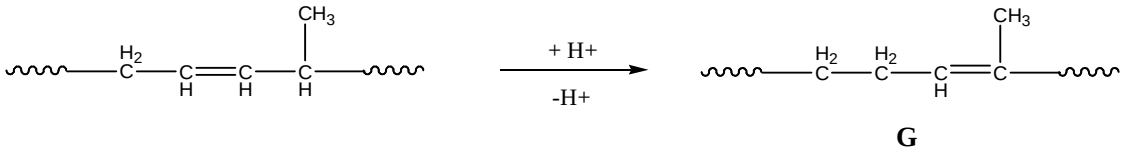


Schéma 24: Formation de structures cycliques par protonation des doubles liaisons des chaînes.

II.1.3.2. Les réactions d'isomérisation

Dans ce qui précède, il a été indiqué que l'isomérisation peut avoir lieu suite à une cyclisation mais celle-ci peut également se produire de manière indépendante (Schéma 25). Ces réactions mettent en jeu la migration d'un carbocation et le transfert d'un hydrogène. Néanmoins, selon Chéradame[198], quelle que soit la microstructure, une isomérisation est caractérisée par α_H = 1/2 et α_C = 0 par unité modifiée. Ce qui signifie que ces auteurs considèrent que seule l'isomérisation

répondant à la règle de Zaytsev peut se produire, à savoir un passage par un carbocation plus stabilisé.



G

Schéma 25: Isomérisation d'une double liaison de type 1,4.

II.1.3.3. Les réactions de branchement

Elles résultent de l'attaque d'une insaturation de chaîne (active, dormante ou morte) par une chaîne en croissance suivie d'une étape de propagation ou de transfert (Schéma 26). Cette réaction qui dépend de la gêne stérique autour du carbocation mène d'abord à la formation de polymères solubles hyper-ramifiés de plus fortes masses, puis si plusieurs réactions de branchement ont lieu à la formation d'une fraction insoluble. Un branchement conduit à $\alpha_H = \alpha_C = 1$.

Ces observations sont rassemblées dans le Tableau 5. Selon Chéradame, les structures **AM**, **BM**, **J**, **E**, **F** et **G** sont présentes en plus large proportion que les structures **C** et **D** puisqu'elles peuvent être formées tout au long de la chaîne alors que les structures **C** et **D** sont formées seulement par cyclisation des bouts de chaîne marquant ainsi une interruption de la croissance de la chaîne.

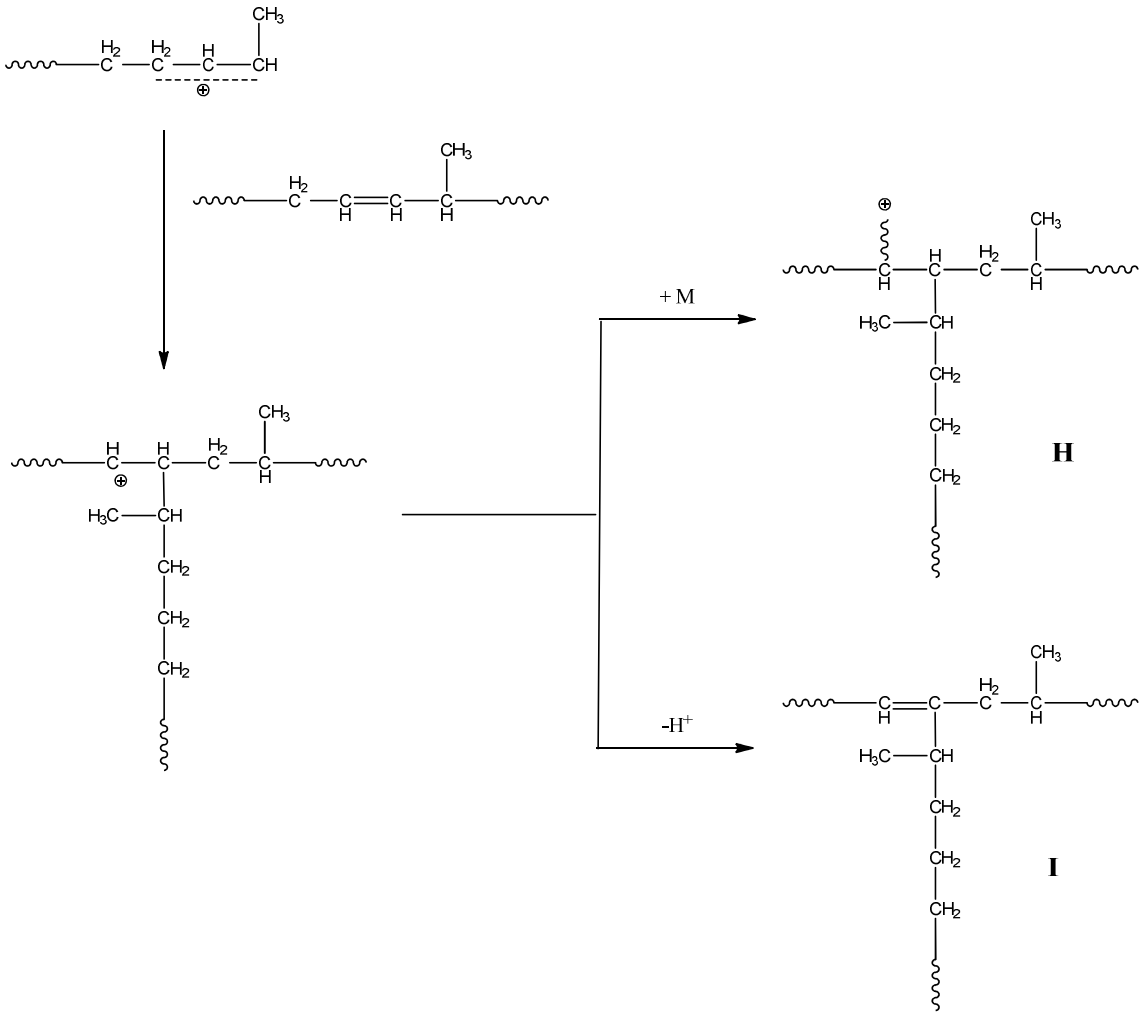


Schéma 26: Réactions de branchement.

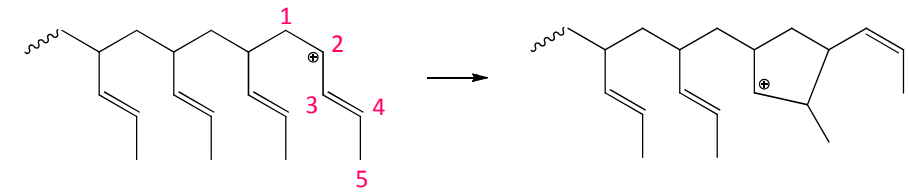
Tableau 5: Valeurs de α_H et α_C selon le type de réactions secondaires mis en jeu en polymérisation cationique du 1,3-pentadiène

Type de réaction	Schéma	Structure	α_H	α_C
Cyclisation + propagation	23	AM	1/2	1/2
Cyclisation + élimination		C	1/4	0
Cyclisation + isomérisation + propagation		BM	1/2	1/2
Cyclisation + isomérisation + élimination		D	1/2	0
Cyclisation + élimination	24	E	3/4	1/2
Cyclisation + isomérisation + propagation		F	1	1/2
Cyclisations multiples		J	1	1
Isomérisation	25	G	1/2	0
Branchement + propagation	26	H	1	1
Branchement + élimination		I	1/2	0

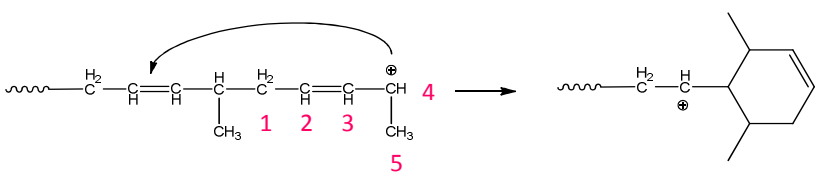
Comme nous l'avons mentionné, Chéradame[198] a illustré sa démarche en se basant sur des enchaînement de type 1,4- mais les mêmes séquences de réactions peuvent se faire avec des unités 1,2-, ainsi que Pla[237] l'a souligné (Schéma 27).

(I) Par transfert de chaîne intramoléculaire

(Ia) Cyclisation intramoléculaire *via* le carbone C_2



(Ib) Cyclisation intramoléculaire *via* le carbone C_4



(II) Par protonation

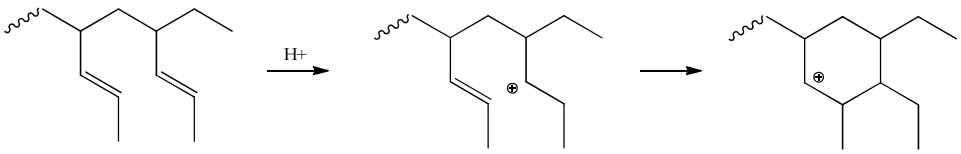


Schéma 27: Exemples de réactions de cyclisation intramoléculaire (I) et par protonation (II).

En conclusion, on peut retenir de ces différentes études portant sur les réactions secondaires, les caractéristiques suivantes:

- *en l'absence de réaction secondaire, $\alpha_H = \alpha_C = 0$,*
- *une réaction d'isomérisation résulte en la perte d'un proton oléfinique ($\alpha_H = 1/2$) mais pas celle de carbone oléfinique ($\alpha_C = 1$). Celle-ci conduit à la formation de doubles liaisons tri- et tétra-substituées,*
- *une réaction de cyclisation peut conduire à différentes valeurs de α_H et α_C. Le rapport α_H/α_C peut donner une estimation de la contribution de la cyclisation. Par exemple, une cyclisation non suivie d'une isomérisation conduit à $\alpha_H = \alpha_C$,*

- *plus la cyclisation est importante plus la réaction de réticulation est limitée. La réticulation qui met en jeu des réactions intermoléculaires est dépendante de l'encombrement stérique. Or la cyclisation accroît l'encombrement stérique.*

D'autres travaux ont également concerné l'étude des mécanismes de cyclisations des PPDs[232, 237, 258, 260, 274, 275]*, mais ne seront pas développés ici.*

II.2. L'isoprène ou2-méthyl-buta-1,3-diène

La polymérisation cationique de l'isoprène (IP) a été beaucoup moins étudiée que celle du 1,3-pentadiène. Théoriquement, plusieurs addition d'IP sont envisageables: 1,2-; 2,1-; 3,4- et 4,3- (Schéma 28) mais également des additions de type 1,4- et 4,1- qui peuvent former des unités de configurations différentes (*cis* ou *trans*) ainsi que des enchaînements différents (« *tête à queue* », « *tête à tête* » et « *queue à queue* ») (Schéma 29):

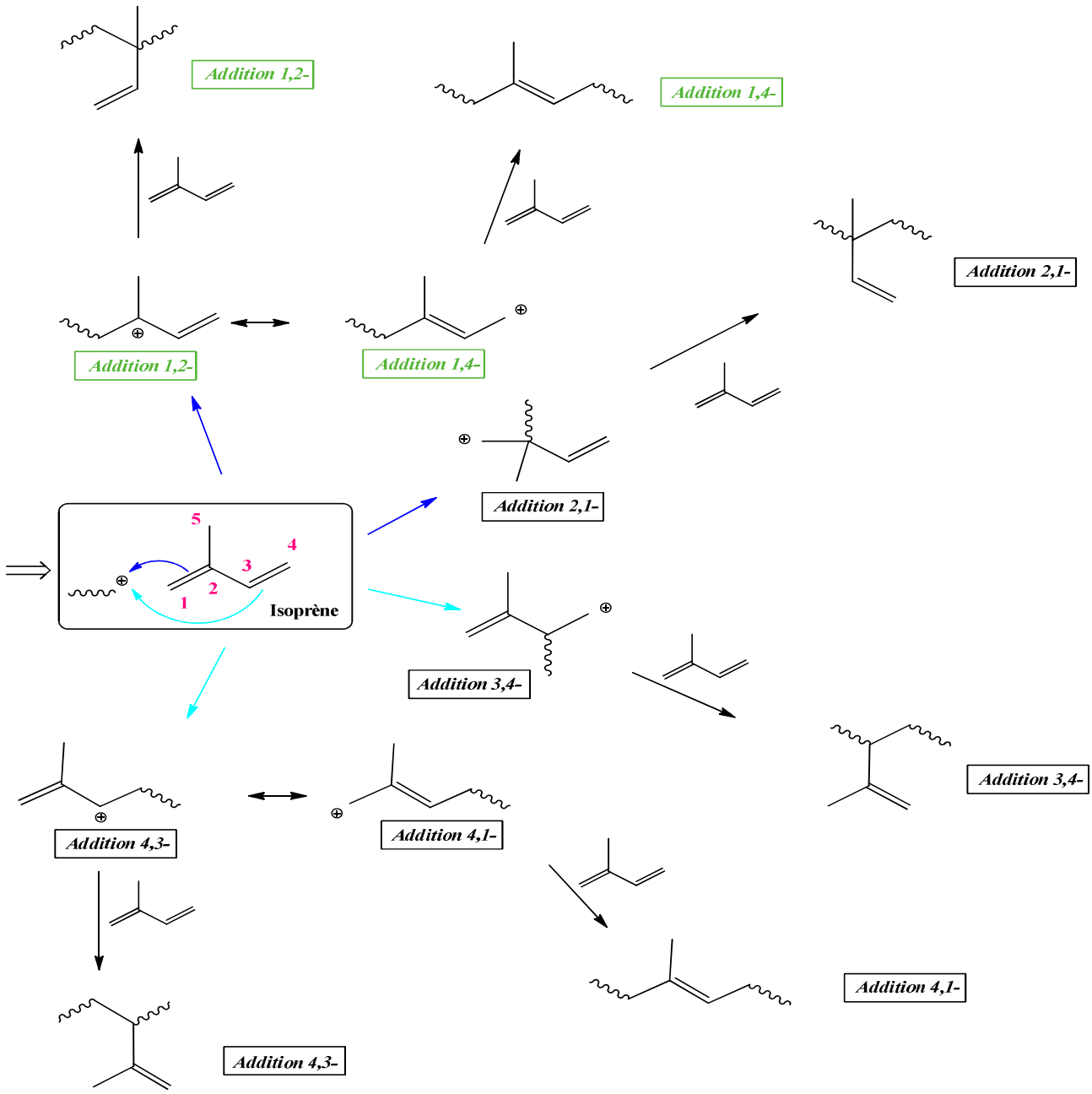


Schéma 28:Différentes modes d'additions possibles de l'isoprène en polymérisation cationique(en vert les additions les plus favorables).

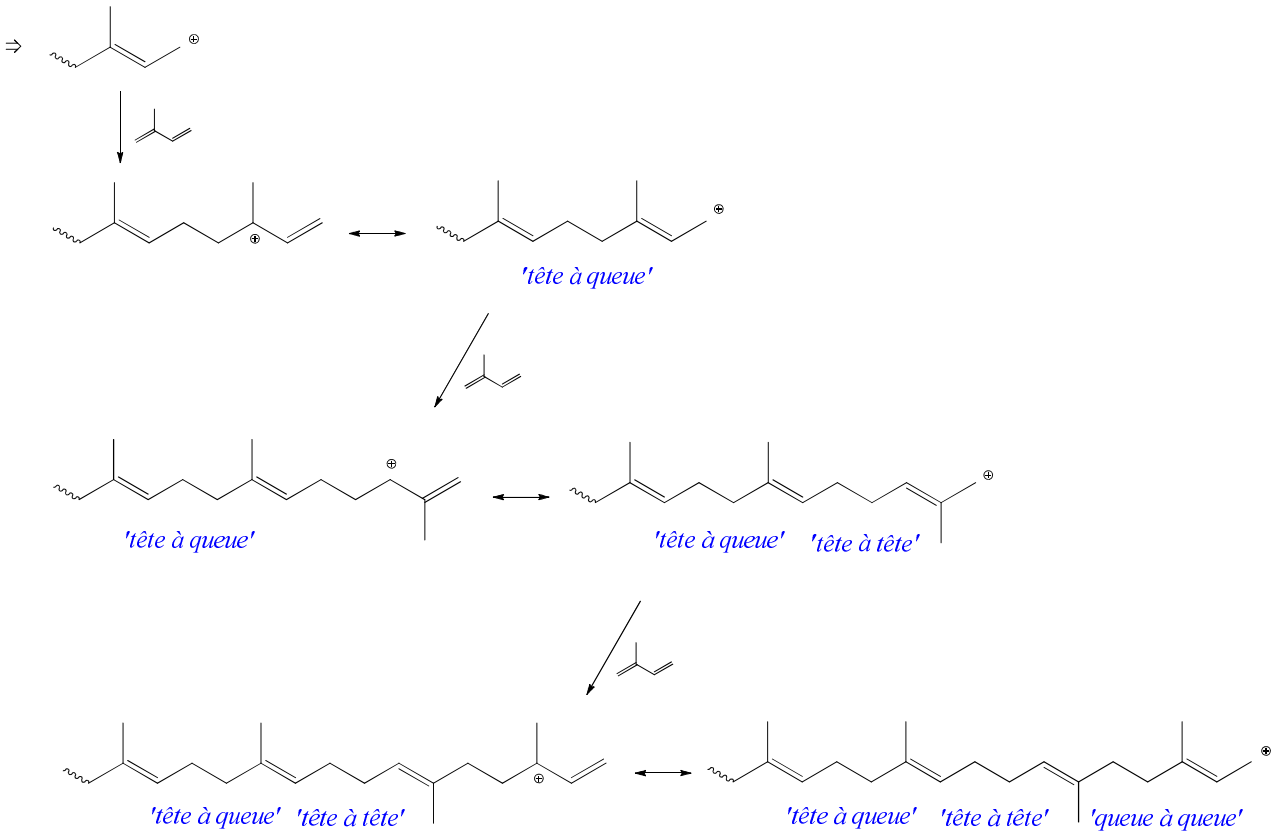


Schéma 29: Différents enchaînements de type 1,4- possibles en polymérisation de l'isoprène.

Outre les différents modes d'addition, la polymérisation cationique de l'isoprène peut engendrer de nombreuses réactions secondaires[89, 276]. Elle a été étudiée dans des solvants organiques en utilisant plusieurs catalyseurs tels que Ph_3CSbCl_6[192], $AlR_nX.H_2O$[277, 278], HCl[277, 278], $AlBr_3$[279], $AlCl_3$, $SnCl_4$ et $SbCl_4$[280, 281], $TiCl_4$ et BF_3[281].

Comme pour le 1,3-pentadiène, l'utilisation de solvants aromatiques conduit à des polymères de masses molaires plus faibles en raison de réactions de transfert au solvant (réaction de Friedel-Crafts). Le rendement final en poly(isoprène)est dans ce cas faible[282-284]. Une étude par spectroscopie IR a démontré que les structures des poly(isoprène)s obtenus, dans le n-heptane[192], les solvants aromatiques[191] ou dans le dichlorométhane[283] sont principalement constituées d'unités 1,4- avec des traces d'unités 3,4-.

La structure des poly(isoprène)s « cationiques » a également été étudiée par spectroscopie RMN[193, 194]. Il a été observé que la partie soluble des macromolécules est majoritairement composée d'unités 1,4-*trans*. Les poly(isoprène)s obtenus par voie cationique ne sont pas exclusivement constitués de chaînes linéaires mais contiennent également des structures cyclisées et ramifiées en quantités plus ou moins importantes selon les conditions expérimentales et surtout selon l'avancement de la réaction. En effet, quelles que soient les conditions opératoires, une perte

en doubles liaisons est observée (>20%) et ce, même à très faibles conversions[191-194, 283]. Par exemple, des poly(isoprène)s synthétisés en présence de trifluorure de bore[285] possèdent seulement 50% des insaturations attendues. Cette perte d'insaturation est généralement accentuée avec la conversion. Dans certains cas, un poly(isoprène) réticulé peut même être obtenu[187, 194, 282-284].

Les polymérisations cationiques utilisant BF_3, $SnCl_4$ ou $AlCl_3$ comme catalyseurs dans le pentane, dans le chloroforme ou dans l'ethylbenzène, entre -78°C et 30°C, conduisent à la formation d'une fraction soluble et d'une fraction insoluble. La fraction soluble des PIs contient 50% à 80% des insaturations résiduelles[204]. Les poly(isoprène)s sont constitués d'environ 90% d'unités 1,4-*trans* à 50% de conversion. Le reste correspond à des structures de type 1,2- et 3,4- tandis que la formation d'unités de type 1,4-*cis* n'a jamais été détectée.

Avec le dichlorure d'éthyle aluminium dans le *n*-hexane à 0°C, la polymérisation de l'isoprène (52% de conversion) conduit à un polymère réticulé qui est insoluble dans le benzène chaud.
L'utilisation d'$AlCl_3$ seul produit un polymère réticulé à des conversions encore plus faibles (6,7%) dans les mêmes conditions[286]. En revanche, l'ajout d'halogénures organiques (chlorure de *tert*-butyle, 3-chloro-1-butène, chlorure de benzyle) à $AlCl_3$ permet de supprimer les réactions de réticulation.[287]. Ces halogénures exercent également un effet sur la cyclisation. Les investigations portant sur la microstructure des polymères montrent que le taux en segments cyclisés augmente avec l'ajout d'halogénure.
Il a été rapporté que $TiCl_4$ seul, dans les solvants secs, n'amorce pas la polymérisation de l'isoprène[282]. Cependant, l'utilisation d'heptane non séché conduit à la formation de poly(isoprène)s d'aspect solide sous forme de poudre, résultant d'un amorçage par les traces d'eau. Les conversions restent faibles (6% au bout de 3h).

Avec WCl_6 et $AcClO_4$, les oligomères 1,4 de l'isoprène possèdent 25% de leurs insaturations d'origine[200, 207].

De ces travaux relativement anciens, nous pouvons retenir que:

- *à des conversions faibles, des poly(isoprène)s de faibles masses molaires sont obtenus avec des acides de Lewis d'acidité moyenne, alors que des poly(isoprène)s de fortes masses molaires et réticulés sont obtenus avec des acides de Lewis plus forts,*
- *à des conversions élevées, des polymères réticulés, très fortement cyclisés et/ou ramifiés, insolubles dans les solvants organiques sont obtenus,*
- *durant l'étape initiale de polymérisation, la vitesse est la plus élevée puis une seconde phase intervient, durant laquelle, la vitesse décroît jusqu'à ce que la polymérisation cesse*[282, 283].

Concernant les travaux plus récents, Rozentsvet *et al.*[215-217, 220] ont examiné la polymérisation de l'isoprène en utilisant des systèmes similaires à ceux ayant été utilisés précédemment alors que les équipes de Deffieux, Ganachaud et Puskas ont développé une approche inspirée de la biosynthèse du caoutchouc naturel pour choisir les systèmes amorçants (Deffieux et Puskas)[218, 219] ou les conditions de polymérisation (polymérisation en milieux aqueux, Ganachaud)[214].

Rozentsvet *et al.* ont observé en présence de $TiCl_4$ seul, dans le dichlorométhane à 20°C[220], la formation de gel dès 28% de conversion. La fraction soluble récupérée est caractérisée par une dispersité très élevée. La polymérisation de l'isoprène en présence de $TiCl_4$ seul est lente, ce qui est en accord avec les données publiées antérieurement[282, 283]. L'introduction d'acide trichloroacétique (Cl_3COOH) en tant que source de proton conduit à une accélération importante de la polymérisation. Celle-ci est rapide en début de polymérisation puis diminue de façon notable avec la conversion sans que la propagation ne s'arrête complètement, ce qui permet d'atteindre des conversions très élevées[215]. La conversion en IP augmente avec le rapport $Cl_3COOH/TiCl_4$et avec la concentration totale du système ($Cl_3COOH/TiCl_4$) alors que les masses molaires moyennes diminuent avec ce rapport en raison d'un transfert au contre-ion[220], la formation de gel est alors retardée. Dans ces conditions, à faible concentration en monomère (≤ 2M), les masses molaires ($\overline{Mn}$) et la dispersité ($\overline{D}$) augmentent avec la conversion sans formation de partie insoluble et les poly(isoprène)s ont une distribution des masses molaires unimodale. A des concentrations élevées en monomère, la masse molaire $\overline{Mn}$ et la dispersité $\overline{D}$ des poly(isoprène)s augmentent également de manière significative avec la conversion jusqu'à formation d'insoluble, en raison du transfert de chaîne au polymère. En effet, à concentration en monomère élevée, des polymères « hyper-ramifiés » sont formés à faible conversion tandis que la formation de gel se produit dès 40-50%. Les auteurs ont également étudié l'effet de la température sur la microstructure du poly(isoprène) en présence du système $Cl_3COOH/TiCl_4$[215]. La formation de structures « hyper-ramifiées » (HR), traduite par des distributions multimodales et des dispersités élevées, est observée à chaque température et augmente avec la conversion. Plus la température est basse, plus la réticulation se fait à faible conversion et les masses molaires et les dispersités de la partie soluble diminuent. Par exemple, à -70°C, les formations de polymères HR et de gel sont observées à 20% et 40% de conversion respectivement, alors qu'elles interviennent à environ 50% et 98% de conversion, respectivement, à 20°C.

Les données infrarouge (IR) des poly(isoprène)s obtenus, mettent en évidence la présence d'unités 3,4-, 1,2-, et 1,4- caractérisées par les bandes d'absorption à 887, 907, and 1153 cm^{-1}

respectivement. Ces différentes unités ont également été observées par analyse RMN ^{1}H (dans $CDCl_3$):

- unités 3,4- à 4,6–4,8 ppm,
- unités 1,2-à 4,8–5,0 ppm et à 4,7-5,9 ppm,
- unités 1,4-à 5,0–5,2 ppm.

L'analyse RMN du carbone corrobore les résultats obtenus par analyse RMN du proton et IR. En effet, la partie aliphatique du spectre RMN ^{13}C, montre :

- la présence majoritaire du signal correspondant au groupement méthyl de l'unité 1,4-*trans* à 16,0 ppm,
- la présence minoritaire de signaux correspondants aux méthyles des carbones des unités 3,4- à 18,8 ppm et des unités 1,2- à 22,1 ppm.
- l'absence de signal correspondant au groupement méthyle d'une unité 1,4-*cis* à 23,5 ppm.

La partie oléfinique du spectre RMN ^{13}C, montre:

- des signaux à 111,2 ppm et à 147,7 ppm correspondants, respectivement, aux groupements méthylène et méthine des unités 1,2-
- le signal à 111,2 correspond également au groupement méthylène d'unités 3,4-,
- un signal à 124,3 ppm qui correspond au groupement méthine de l'unité ainsi qu'un signal à 134,8 ppm correspondant à l'atome de carbone quaternaire des unités 1,4-*trans*.

Pour une quantification des différentes unités des poly(isoprène)s, une nouvelle méthode en deux étapes a été développée:

- la première consiste à déterminer le rapport entre les unités 1,2- et les unités 3,4- du polymère à partir du spectre RMN du proton.
- la deuxième étape, basée sur la partie oléfinique du spectre RMN du carbone, permet de calculer le taux d'unités 1,4- et celui de la somme des unités 1,2- et 3,4-.

La combinaison des deux données permet de déterminer, de façon relativement précise, le pourcentage de chaque type d'unité constituant le poly(isoprène).

En appliquant cette nouvelle approche de quantification, Rozentsvet *et al.* ont trouvé que les poly(isoprène)s obtenus avec le système ($Cl_3COOH/TiCl_4$) possèdent 94% d'unités 1,4-*trans*, 3% d'unités 1,2-, et 3% d'unités 3,4-. Il faut noter que ces résultats concernent seulement la partie insaturée des chaînes de poly(isoprène). En effet, les poly(isoprène)s obtenus possèdent une partie saturée. L'insaturation totale de l'échantillon de polymère, évaluée à partir du spectre RMN ^{13}C est 51% de la valeur théorique, soit une unité sur deux. Grâce à de la spectroscopie haute

résolution RMN ^{1}H et^{13}C, incluant les analyses 2D[188], les mêmes auteurs ont confirmé que les poly(isoprène)s sont composés principalement d'unités 1,4-*trans* alors que les unités 1,2- et 3,4- sont présentes en très faibles quantités et les unités 1,4-*cis* sont absentes. Les signaux obtenus par RMN du carbone montrent que les structures correspondent essentiellement à des additions 1,4-*trans* de type « *tête à queue* ». Le polymère est soluble dans les solvants aromatiques et dans les solvants chlorés ainsi que dans les solvants aliphatiques à des températures supérieures à 40°C.

Par ailleurs, avec le système amorçant $Cl_3COOH/BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, Rozentsvet *et al.* ont rapporté la formation de polymères « hyper-ramifiés » quelle que soit la concentration initiale en monomère[216].

Deffieux et Puskas ont étudié la polymérisation cationique de l'isoprène avec une approche totalement différente. En effet, ils ont étudié, dans un premier temps, les étapes élémentaires mises en jeu au cours de la biosynthèse du caoutchouc naturel[288] avant de réaliser, dans un second temps, la polymérisation cationique de l'isoprène en utilisant comme acide de Lewis $TiCl_4$ ou $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ et des dérivés allyliques comme amorceurs (3,3-DMABr[218] et 3,3-DMAOH[219], homologues du 3,3-DMAPP) afin d'approcher la biosynthèse du caoutchouc naturel. Sous ces conditions, des poly(isoprène)s portant en bout de chaîne une unité3,3-DMA et des extrémités insaturées ont été synthétisés presque exclusivement via une addition 1,4-, conduisant à des poly(isoprène)s 1,4-*trans*. La présence de réactions de transfert conduisant à des oligo(isoprène)s de faibles masses molaires (500-2000 g/mol) ainsi que la présence de cyclisation et/ou branchement caractérisés par une perte de doubles liaisons (d'environ 50%) et des dispersités élevées ont été également observées[218, 219].

D'autres auteurs ont étudiés les structures des poly(isoprène)s cyclisés. Ils concluent tous à la présence de segments cycliques (en accord avec une consommation de doubles liaisons au cours de la cyclisation). Cependant, les avis divergent quant à la nature des cycles formés et du degré de cyclisation des segments cyclisés (le nombre de cycles fusionnés)[273, 289-291].

Ainsi, à des conversions faibles, la polymérisation cationique de l'isoprène conduit à des polymères de faibles masses molaires avec les systèmes amorçants mettant en jeu les acides de Lewis les plus faibles ou à des polymères de fortes masses molaires et de dispersités élevées avec en présence d'acides de Lewis forts.

Cependant, à des conversions élevées, tous les systèmes conduisent à des polymères, très certainement fortement cyclisés et/ou ramifiés, insolubles dans les solvants organiques.

Tous les auteurs ayant étudiés la polymérisation cationique de l'isoprène s'accordent sur la microstructure des poly(isoprène)s et sur les réactions secondaires mises en jeu. Néanmoins, aucune caractérisation des segments saturés n'a encore été effectuée.

II.3. Autres butadiènes alkylés

La polymérisation des(1- et 2-)alkyl-1,3-butadiènes (Schéma 30), incluant les groupements éthyle, isopropyle et *tert*-butyle a été effectuée avec des catalyseurs cationiques, tels que $SnCl_4$ et BF_3OEt_2 dans le dichlorométhane[196, 199, 200, 207].

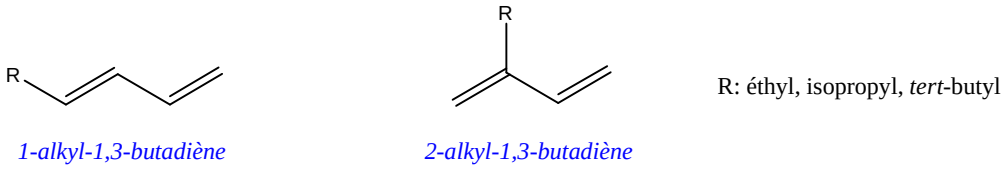


Schéma 30: Structures des 1-alkyl-1,3-butadiènes et 2-alkyl-1,3-butadiènes.

Avec les systèmes $Cl_3COOH/SnCl_4$ et Cl_3COOH/WCl_6, les vitesses de polymérisation diminuent avec l'augmentation de la taille du groupement alkyle contrairement à $AcClO_4$ et BF_3OEt_2. La nature du polymère obtenu va d'un « rubberlike » à un solide blanc à l'exception d'une huile obtenu avec le 2-*tert*-butyl-1,3-butadiène.

II.3.1. Les 1- alkyl-butadiènes

Dans le cas de la polymérisation cationique du butadiène, l'insaturation totale des polymères résultants est évaluée entre 17-36% [276]. Le 1,3-pentadiène et le 1,3-hexadiène, dont l'encombrement stérique apporté par les groupements alkyle est faible, peuvent se polymériser facilement avec ces catalyseurs alors que la conversion des monomères possédant des groupements alkyle encombrants diminue avec l'augmentation de la taille de ces groupements. Toutefois, avec $AcClO_4$ et BF_3OEt_2, la conversion des 1-alkyl-1,3-butadiènes augmente avec l'augmentation de l'effet inductif des substituants. La polymérisation du 1-isopropyl- ou 1-*tert*-butyl-butadiène avec $AcClO_4$ produit des oligomères de faibles masses molaires solubles dans le méthanol. La quantité d'unités 1,4- diminue avec l'augmentation de la taille du groupement alkyle. Pourtant, les spectres IR montrent que les poly(1-alkyl-1,3-butadiène)s sont de type 1,4- et l'absence de bande caractéristique de groupement vinyle terminal. La RMN du proton montre que les polymères ont perdu des protons oléfiniques (48% pour le poly(1,3-pentadiène)) suite à des réactions de cyclisation et des réactions de branchement. Ces réactions secondaires conduisent à des structures relativement compliquées. Comme la densité électronique du carbone lié au

groupement alkyle est considérée comme étant plus faible sur le cation allylique propageant du fait de la polarisation du groupement alkyle, la diminution de propagation 1,4- suggère que la gêne stérique des groupements alkyle supprime l'effet électronique.

II.3.2. Les 2-alkyl-butadiènes

Les conversions des 2-alkyl-1,3-butadiènes avec les systèmes $Cl_3COOH/(SnCl_4$, WCl_6, BF_3OEt_2 ou $AcClO_4)$ sont plus faibles que celles des 1-alkyl-1,3-butadiènes. $AcClO_4$ s'est avéré être le plus efficace en terme de conversion mais seuls des oligomères sont obtenus. De plus, la quantité d'unité 1,4- diminue avec l'augmentation de la taille du groupement alkyle (comme avec les 1-alkyl-butadiène). Les poly(2-alkyl-1,3-butadiène)s obtenus avec $Cl_3COOH/SnCl_4$ possèdent un taux d'insaturation inférieur à 50% à cause des réactions de cyclisation et de branchement. Le degré de cyclisation des poly(2-alkyl-1,3-butadiène)s est supérieur à celui des poly(1-alkyl-1,3-butadiène)s correspondants.

III. Les dienes conjugués cycliques

Les polymères hydrocarbonés possédant des unités cycliques rigides ont attiré l'attention pour la conception de nouveaux matériaux car ils ont généralement des températures de transition vitreuse élevées et de faibles constantes diélectriques. En plus de leurs bonnes propriétés mécaniques, ils ne sont pas hygroscopiques et offrent souvent une bonne transparence, caractéristiques très intéressantes en optoélectronique.

Un contrôle précis des masses molaires et des dispersités de plusieurs polymères issus de dienes conjugués cycliques, tels que le poly(cyclopentadiène) (PCPD)[176, 292] et le poly(tétrahydroindène) (PTHI)[178] préparés par polymérisation cationique a été récemment atteint avec plusieurs systèmes amorçants.

Il a été proposé que la haute stabilité des cations cycloalkényles est responsable de la grande réactivité des dienes conjugués cycliques[293]. De plus, les dienes conjugués cycliques interagissent fortement avec l'acide de Lewis, ce qui résulte en une consommation du catalyseur par le monomère (par formation d'un complexe) avec pour conséquence un amorçage très rapide. La grande réactivité des dienes conjugués cycliques a aussi été montrée lors d'études de copolymérisation avec l'isobutène (IB) et l'α-méthylstyrène (α-MS). Les dienes conjugués cycliques, plus particulièrement le cyclopentadiène (CPD), sont très réactifs en polymérisation cationique car ils ne possèdent pas de groupements électro-donneurs comme les autres monomères réactifs en polymérisation cationique.

III.1. Les dienes conjugués monocycliques

III.1.1. Le cyclopentadiène et le méthylcyclopentadiène

III.1.1.1. Le cyclopentadiène

Les différents types d'addition envisageables, au cours de la polymérisation cationique du cyclopentadiène (CPD), sont identiques à ceux des 1-alkyl-butadiènes. Les enchaînements susceptibles d'être observés sont illustrés sur le Schéma 31.

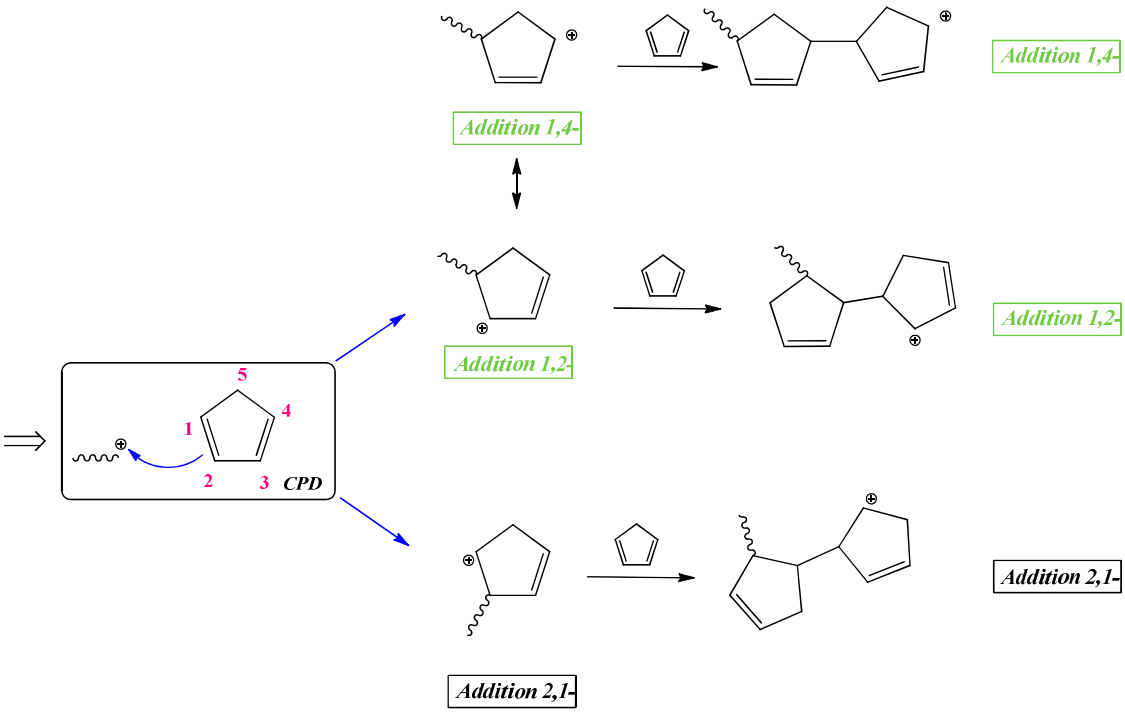


Schéma 31:Différents modes d'additions possibles du CPD en polymérisation cationique (en vert les additions les plus favorables).

Les premières études portant sur la polymérisation cationique du cyclopentadiène, le plus simple des cyclodiènes, avec différents acides de Lewis ($SnCl_4$, $FeCl_3$, BCl_3 et $TiCl_4$) ont été effectuées par Staundinger dans les années 1920[294]. Cependant, le contrôle précis de la polymérisation du CPD s'est avéré difficile, en terme de masses molaires et de microstructure (enchaînements 1,2- et 1,4-)[222, 295-298]. Les polymères obtenus contiennent des unités répétitives cycliques contenant une double liaison[299], ce qui confère aux PCPDs des propriétés thermiques et électroniques telles que des constantes diélectriques faibles, une excellente transparence et des températures de transitions vitreuses élevées[299, 300]. De plus, le PCPD peut être facilement réticulé pour former des films stables[300]. A la fin des années 1960, d'importantes études cinétiques ont été entreprises par Imanishi *et al.* en utilisant BF_3OEt_2 seul[301] ou CCl_3COOH associé à $SnCl_4$ ou $TiCl_4$[301]. Au même moment, Aso et *al.* ont publié des données quant à la microstructure des PCPDs[222].

Des résultats très intéressants ont été rapportés par Sigwalt et Vairon, à partir de l'utilisation d'acides de Lewis faibles tels que $TiCl_3OBu$[223, 302] et $Ph_3C^+SbCl_6^-$[303] permettant d'obtenir des PCPDs de masses molaires très élevées (jusqu'à 200000 g/mol). Cependant, le contrôle de la polymérisation cationique du CPD est délicat à cause de la faible stabilité du cation propageant et de sa forte réactivité vis à vis des doubles liaisons des chaînes poly(cyclopentadiène)s[299].

Le premier contrôle des masses molaires des PCPDs a été rapporté par Sigwalt et Vairon au début des années 80[304, 305]. Puis, Sawamoto a synthétisé des poly(cyclopentadiène)s avec des masses molaires raisonnables ($\overline{Mn} \leq$ 12000 g/mol) et des distributions étroites ($\overline{D}$ = 1,2-1,4) par polymérisation cationique dans le dichlorométhane à -78°C en utilisant un système amorçant, à trois composés: un adduit entre HCl et CPD ou entre HCl et un éther vinylique (amorceur), $SnCl_4$ (acide de Lewis), et n-Bu_4NCl, Et_2O ou l'acétate d'éthyle (sel ou base de Lewis)[297]. Avec ces systèmes, les masses molaires augmentent avec la conversion en monomère ainsi qu'avec le rapport monomère sur amorceur (jusqu'à 200) et les distributions obtenues sont étroites (comprises entre 1,2 et 1,3). En l'absence d'additifs, les distributions sont larges (supérieures à 2) et l'ajout du THF, en tant que base de Lewis, inhibe la polymérisation. Les PCPDs obtenus, constitués exclusivement d'enchaînements 1,2- et 1,4-, sont solubles dans les solvants organiques et toutes les chaînes possèdent en tête de chaîne le fragment issu de l'amorceur. L'espèce propageante est un carbocation allylique relativement stable. Sawamoto *et al.* ont également étudié la polymérisation du CPD avec l'adduit HCl/CPD en présence d'une série d'acide de Lewis tels que ZnX_2 (X=Cl, Br, I)[176, 306]. La quantité d'unités 1,4- était de 64, 70 et 76% respectivement. Ce sont les systèmes qui ont donnés le plus fort taux en unités 1,4-. Quand l'adduit HCl/CPD est associé à $ZnBr_2$, la polymérisation est contrôlée alors qu'avec des acides de Lewis plus forts, tels que $SnCl_4$ et $TiCl_4$, aucun paramètre (solvant, additif, température) n'a permis d'obtenir un contrôle de la microstructure (entre 40 et 50% de 1,4-).

Plus récemment, avec le 1-(4-méthoxyphényl)éthanol (amorceur) associé à $B(C_6F_5)_3$ en tant que système amorçant, Kostjuk *et al.* ont rapporté la polymérisation cationique du CPD en solution ainsi que sous des conditions expérimentales douces (en présence d'eau, à l'air et à température ambiante)[307]. Dans le dichlorométhane, des poly(cyclopentadiène)s possédant 50% de leurs doubles liaisons théoriques, dont la moitié est de type 1,2-, sont obtenus. Dans l'acétonitrile, les poly(cyclopentadiène)s obtenus sont plus riches en unités 1,4- (≈ 65%) et sont caractérisés par des distributions des masses molaires étroites. Cependant, la polymérisation est limitée à de faibles conversions en raison d'une précipitation du polymère. Ils ont montré que la nature du solvant à un effet sur la régiosélectivité des PCPDs mais qu'une perte de doubles liaisons d'environ 50%

est observée quel que soit le solvant. La polymérisation en milieux aqueux n'est pas régiosélective et est limitée par des réactions de dimérisation du monomère.

III.1.1.2. Le méthylcyclopentadiène

Le méthylcyclopentadiène (MCPD) utilisé en polymérisation cationique est un mélange d'isomères 1-méthyl et 2-méthyl. Les différents types d'addition envisageables sont identiques à ceux des 1-alkyl-butadiènes et des 2-alkyl-butadiènes. Les enchaînements susceptibles d'être obtenus sont illustrés sur le Schéma 32.

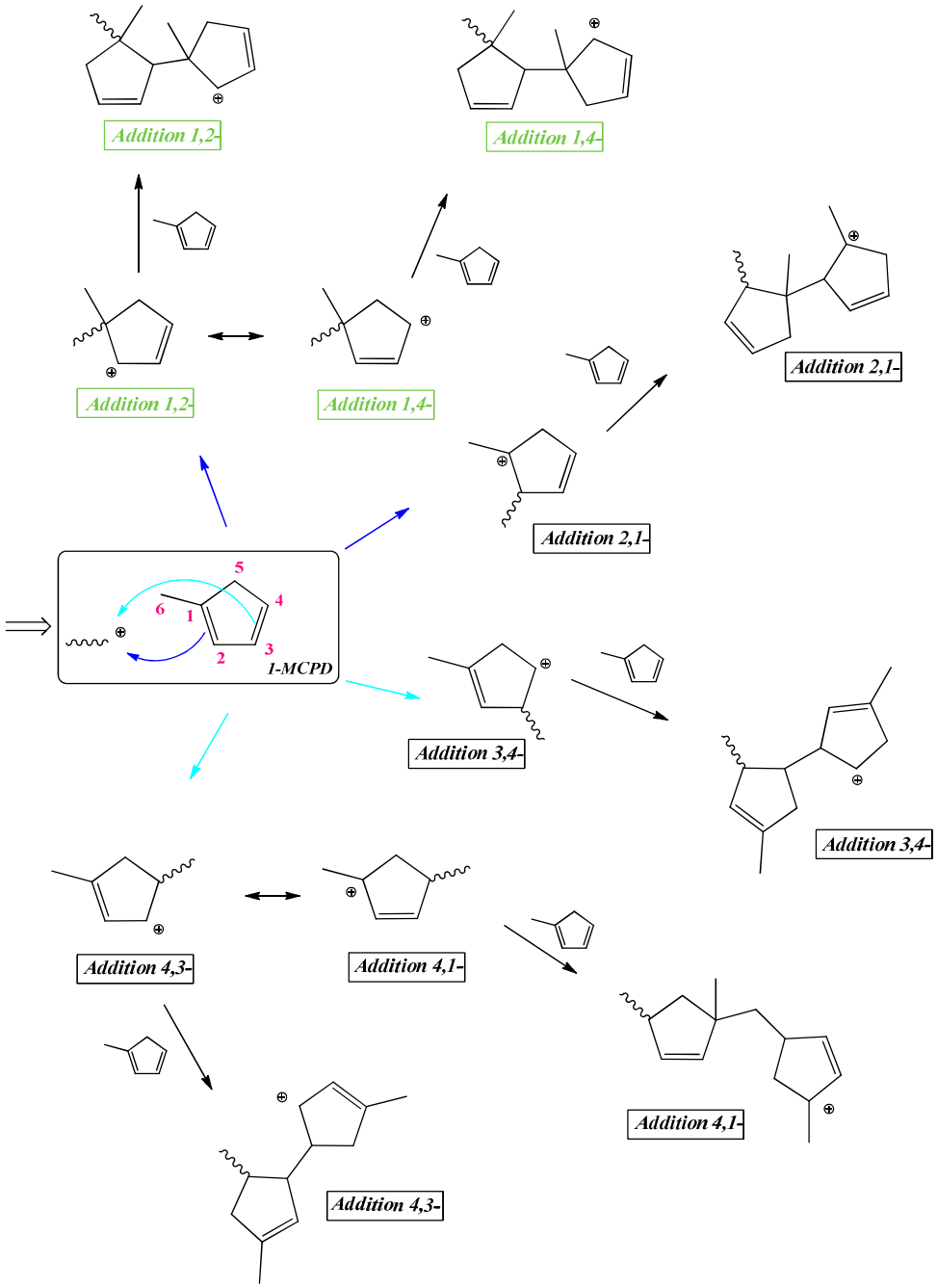


Schéma 32: Différents modes d'additions possibles du 1-MCPD en polymérisation cationique (en vert les additions les plus favorables).

La polymérisation du méthylcyclopentadiène (MCPD) a été effectuée en présence de différents catalyseurs de Friedel-Crafts[221]. Dans ces conditions, aucune isomérisation du monomère ne se produit et tous les polymères obtenus sont solubles dans les solvants organiques tels que le toluène. Aso *et al.* ont indiqué que la vitesse de polymérisation diminue avec la concentration en 1-MCPD initialement présente. Par spectroscopie RMN, il a été montré que la majorité des unités 1-MCPD sont incorporées par addition 3,4- alors que le 2-MCPD est incorporé à 70 à 95% par addition 1,4-, le reste correspondant à des unités 3,4-(Schéma 32). La proportion entre les structures de type 1,4- et de type 3,4-, obtenue à partir du 2-MCPD, dépend des conditions de polymérisation mais pas de la concentration en monomère[221].

La polymérisation cationique du MCPD a également été étudiée en présence d'acides de Lewis usuels ($SnCl_4$, $TiCl_4$ et BF_3OEt_2) dans le toluène à -78°C. Dans ces conditions, elle conduit à des polymères «solides »[293]. La comparaison des vitesses d'homopolymérisation du MCPD avec celle du CPD ainsi que la copolymérisation entre MCPD et CPD indiquent que le MCPD est bien plus réactif que le CPD. Cette plus grande réactivité est liée à la plus grande stabilité du cation issu du MCPD et est justifiée par le caractère donneur inductif du groupement méthyle. Par exemple, en homopolymérisation, le MCPD est largement plus réactif que le CPD avec $Cl_3COOH/SnCl_4$ et BF_3OEt_2. Cependant, avec $Cl_3COOH/TiCl_4$, plus de catalyseur est nécessaire pour le MCPD que pour le CPD pour atteindre les mêmes conversions. Ceci a été expliqué par la présence d'un complexe fort entre le MCPD et $TiCl_4$.Ces polymérisations ne sont pas dépendantes de la nature du solvant et sont caractérisées par une première étape rapide. Ensuite, la vitesse de polymérisation décroît avec BF_3OEt_2 et s'arrête (sans atteindre 100% de conversion) dans le cas des systèmes $Cl_3COOH/TiCl_4$ et $Cl_3COOH/SnCl_4$. La copolymérisation MCPD/CPD montre que le MCPD est 10 fois plus réactif que le CPD. Les analyses IR et RMN indiquent que tous les systèmes amorçants conduisent à des PMCPDs de même microstructure et que les unités possèdent pratiquement toutes une double liaison tri-substituée[293].

III.1.2. Autres dienes conjugués monocycliques

III.1.2.1. Le cyclohexadiène

Les différents types d'addition envisageables, au cours de la polymérisation cationique du cyclohexadiène, sont identiques à ceux pouvant être obtenus avec les 1-alkyl-butadiènes. Les enchaînements susceptibles d'être observés sont illustrés sur le Schéma 33.

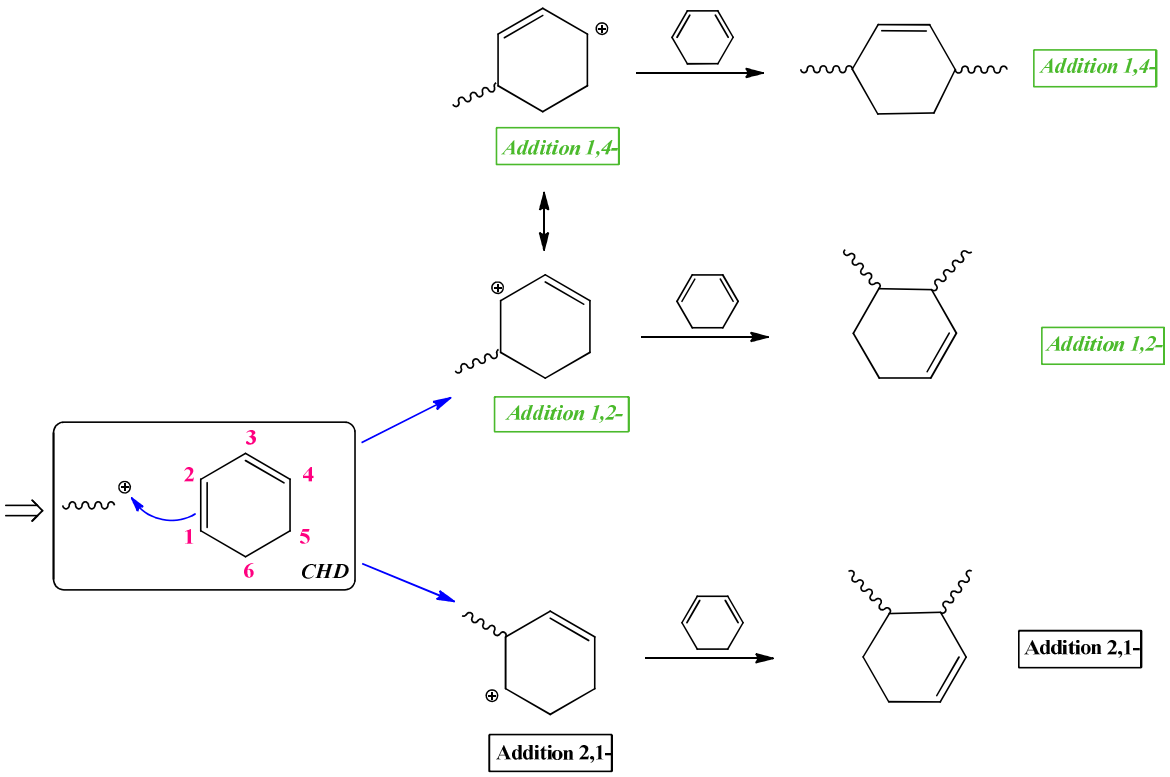


Schéma 33:Différents modes d'additions possibles du CHD en polymérisation cationique (en vert les additions les plus favorables).

Les polymérisations du 1,3-cyclohexadiène (CHD) dans le dichlorométhane ou le benzène à 0°C en présence de $BF_3.Et_2O$ ou $Cl_3COOH/SnCl_4$ sont caractérisées par une étape d'amorçage rapide suivie d'une étape lente avec $BF_3.Et_2O$ et d'un arrêt de la polymérisation avec $Cl_3COOH/SnCl_4$[308] (même observations que pour le MCPD). La polymérisation du CHD est très sensible aux conditions de polymérisation. En effet, la diminution de la conversion avec l'augmentation de la concentration initiale en monomère observée avec $SnCl_4$ n'est pas observée avec $BF_3.Et_2O$. $SnCl_4$ est capable d'interagir avec CHD mais pas $BF_3.Et_2O$. La vitesse de polymérisation augmente avec le rapport $Cl_3COOH/SnCl_4$.

Par ailleurs, le CPD et le MCPD sont plus réactifs en polymérisation cationique que le CHD du fait de la plus grande stabilité des cations cyclopentényles et de la contrainte stérique du cation cyclohexyle[299]. De ce fait, de plus faibles masses sont obtenues avec le CHD qu'avec le CPD. La structure du PCHD est presque indépendante des conditions de polymérisation. Les PCHD, constitués d'unités 1,4- et 1,2-, sont caractérisés par une perte de DL qui a été expliquée par la présence de réactions de branchement[309].

III.1.2.2. Le 1,3-cyclooctadiène

La polymérisation du 1,3-cyclooctadiène (COD) avec le système $Cl_3COOH/TiCl_4$ à -78°C, dans le dichlorométhane et dans le toluène, est caractérisée par une étape rapide suivie d'une étape lente. La polymérisation du COD est plus rapide dans le dichlorométhane que dans le toluène mais s'arrête avant que 100% de conversion ne soient atteints dans le dichlorométhane[310].

La conversion diminue quand la concentration en monomère initiale augmente, en raison de la formation d'un adduit inactif entre le monomère et une partie du catalyseur. Les mêmes résultats ont été obtenus pour le MCPD avec $Cl_3COOH/TiCl_4$ dans le toluène à -78°C et pour le CHD avec $Cl_3COOH/SnCl_4$ dans le benzène et le dichlorométhane à 0°C. Les masses obtenues pour les PCODs sont inférieures à celles obtenues avec CHD qui sont, elles-mêmes inférieures à celles obtenues avec CPD.

La structure du PCOD n'est presque pas affectée par la nature du catalyseur ($TiCl_4$, $SnCl_4$ ou BF_3) mais dépend du solvant (dichlorométhane et toluène). Dans le dichlorométhane, du PCOD exclusivement 1,4 sans branchement est obtenu[309].

La vitesse de polymérisation à -78°C des différents cyclodiènes a été comparée. Les ordres des vitesses observés sont: CPD>COD dans le toluène et CPD >CHD>COD dans le dichlorométhane. La vitesse de polymérisation et donc la réactivité des diènes conjugués cycliques diminue avec la taille des cycles: CPD>CHD>COD et est gouvernée par le facteur stérique. En plus du facteur stérique, la stabilité des cations cycloalkényles peut être un facteur important dans la réactivité des diènes conjugués.

III.2. Les diènes conjugués bicycliques, exemple du tétrahydroindène (THI)

Le tétrahydroindène (THI) est un diène conjugué bicyclique. Il a récemment été employé en tant que monomère pour la production de polymères hydrocarbonés rigides. L'hydrogénation de ce polymère conduit à des polymères ayant des propriétés physiques et chimiques uniques ainsi que de bonnes propriétés mécaniques, électriques et optiques. Théoriquement, plusieurs modes d'addition du THI sont envisageables en polymérisation cationique: 1,2-; 1,4-; 2,1-; 3,4-; 4,3- et 4,1- (Schéma 34).

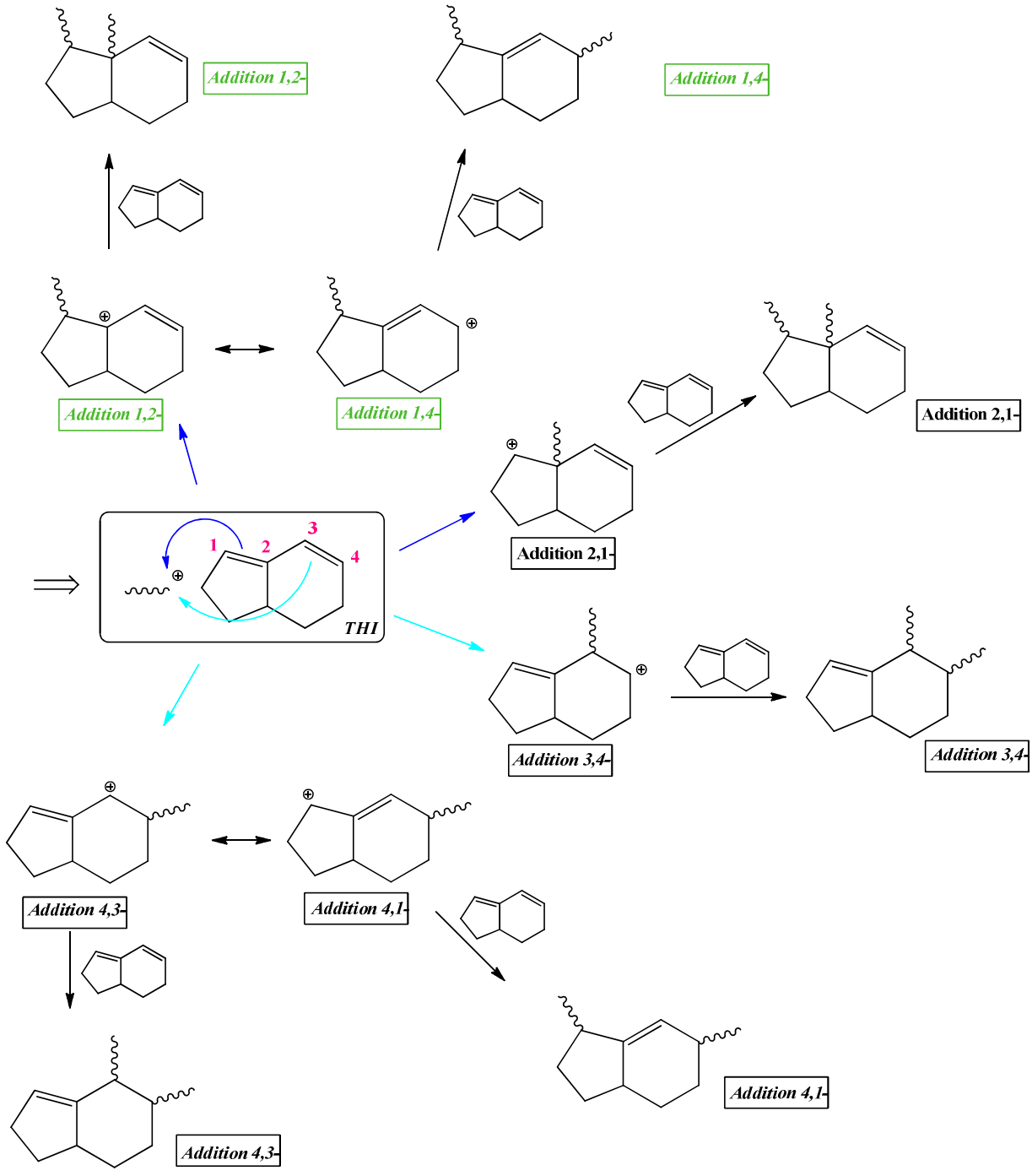


Schéma 34: Différentes modes d'additions envisageables du THI en polymérisation cationique (en vert les additions les plus favorables).

La polymérisation du tétrahydroindène (THI) a été étudiée avec divers acides de Lewis: $TiCl_4$, $BF_3.OEt_2$, $ZnCl_2$, BCl_3 ainsi qu'avec $EtAlCl_2$ or $SnCl_4$ en présence de traces d'eau[117, 311, 312]. Parmi eux, $EtAlCl_2$ or $SnCl_4$ conduisent à des polymères de fortes masses molaires $\overline{Mn} > 4*10^4$g/mol, à -78°C et -98°C. Cependant, lorsque ces polymérisations sont conduites à 0°C, les masses molaires sont plus faibles en raison de la présence de réactions de transfert, qui sont plus importantes avec

$SnCl_4$ qu'avec $EtAlCl_2$. Indépendamment de la nature de l'acide de Lewis, la polymérisation du THI se fait *via* des additions 1,4-, contrairement au cyclopentadiène.

La polymérisation vivante du THI a été réalisée en utilisant le système amorçant (2-chroloéthyl vinyl éther-HCl/$SnCl_4$) en présence de bases de Lewis comme l'acétate d'éthyle[177, 178]. Dans ces conditions, les masses molaires des polymères augmentent linéairement avec la conversion et les distributions sont étroites (≈ 1,2). Toutes les chaînes, constituées majoritairement d'unités 1,4-, possèdent les fragments de l'amorceur en bout de chaîne.

IV. Copolymérisation cationique de l'isoprène avec le 1,3-pentadiène et avec l'isobutène

Bien que l'homopolymérisation de l'isoprène (IP) par voie cationique ait été peu étudiée, la copolymérisation a attirée l'attention de beaucoup de chercheurs. En effet, l'isoprène a été énormément associé en copolymérisation à différents co-monomère tels que le styrène, l'isobutène (IB)[112, 313-329], les diènes conjugués[330]. L'incorporation d'isoprène, même en très faible proportion, lors de la copolymérisation permet d'améliorer les propriétés des copolymères. La double liaison apportée par l'unité isoprène peut être engagée dans différents types de réactions de post-modification (vulcanisation, fonctionnalisation…) apportant à ces matériaux des propriétés supplémentaires intéressantes, très appréciables pour une application industrielle.

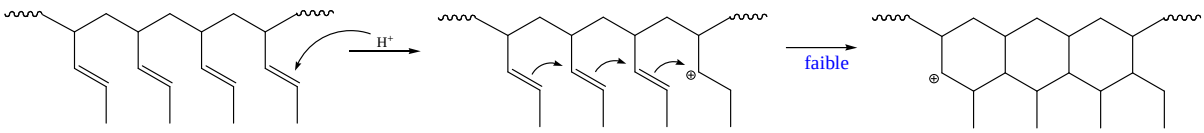
IV.1. Copolymérisation isoprène/diène

Peu de publications portent sur la copolymérisation cationique de l'isoprène avec des diènes conjugués. L'homopolymérisation cationique de l'isoprène comme celle du 1,3-pentadiène n'ont pas encore trouvé d'applications industrielles. En effet, le poly(1,3-pentadiène) ne possède pas de bonnes propriétés et l'homopolymérisation cationique de l'isoprène conduit à des polymères de structures complexes.

Ainsi, Peng *et al.* ont étudié la copolymérisation de l'isoprène et du 1,3-pentadiène par $AlCl_3$ dans le toluène à 25°C[330]. L'incorporation de 10% d'IP augmente significativement le taux de cyclisation du 1,3-PD comparé à l'homopolymérisation du 1,3-PD. Au-delà de 10% d'IP incorporé le taux de cyclisation est peu modifié. Par infrarouge, il a été mis en évidence que plus la quantité d'IP incorporé augmente (jusqu'à 10%), plus la perte de doubles liaisons des unités PD est élevée. Les segments IP dans les copolymères sont présents avec des structures hypercyclisées. Selon certains auteurs[232, 330], la cyclisation durant la polymérisation cationique des

diènes conjugués se fait principalement *via* les doubles liaisons pendantes des unités 1,2- et 3,4-. La cationisation des doubles liaisons des unités 1,2- du PD, au cours de l'homopolymérisation, est relativement difficile, ce qui fait que l'homopolymère PPD a une plus faible tendance à la cyclisation. Il peut être supposé qu'en présence d'isoprène la cyclisation se fait *via* les doubles liaisons pendantes des unités 3,4- de l'isoprène. (Schéma 35).

(a) Homopolymérisation du 1,3-PD



(b) Comopolymérisation du 1,3-PD/IP

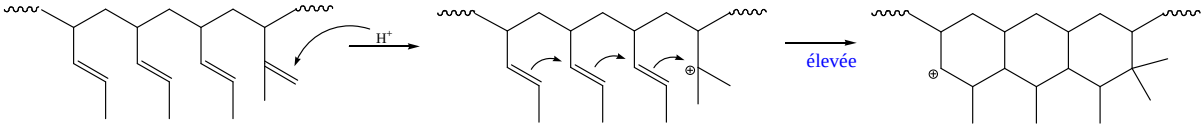


Schéma 35: Exemples de cyclisation au cours de l'homopolymérisation cationique du 1,3-PD (a) et sa copolymérisation cationique avec IP (b).

IV.2. Copolymérisation isoprène/isobutène

Le caoutchouc butyl est un des plus importants élastomères au plan commercial. Ce copolymère, à base d'isoprène et d'isobutène, est préparé par polymérisation cationique en présence d'$AlCl_3/H_2O$à très basse température (-100°C) dans le chlorométhane.

De faibles taux en isoprène sont incorporés dans le copolymère (1-3%) *via* une addition 1,4-*trans*de type « *tête à queue* » (90-95%)[325]. Vukov[317] ainsi que Rose[315] n'ont trouvé aucune trace d'enchaînements 1,2- et 3,4- par RMN ^1H et ^{13}C, alors que Dekmezian [318] ainsi que Wilds[328] ont observé, par RMN ^1H, un pic à 4,93 ppm correspondant à des enchaînements de type 1,2-. Kennedy *et al.* ont également rapporté la présence d'unités IP 1,2- et 3,4- lors de la copolymérisation IB/IP[320]. Bien que les mécanismes d'insertion de l'IP dans la chaîne poly(isobutène) soient complexes[112, 331], il a été montré que des températures cryogéniques (-100°C) sont nécessaires pour minimiser les réactions de transferts[112, 331] et que ces dernières dépendent également de la nature du contre-anion. En effet, des copolymères IB/IP de fortes masses molaires ont pu être obtenus, à plus haute température, en utilisant un contre-anion faiblement nucléophile tel que $[B(C_6F_5)_4]^-$[319, 327]. McInenly *et al.* ont montré que le borane, $B(C_6F_5)_3$, très électrophile, peut réagir avec l'acide n-octadécanoique ($n\text{-}C_{17}H_{35}\text{-}CO_2H$, acide

stéarique) pour former un adduit 2/1, [n-$C_{17}H_{35}CO_2H$]-[$B(C_6F_5)_3]_2$[332]. Ce dernier se comporte comme un acide de Lewis fort possédant un contre-anion à faible nucléophilie, [n-$C_{17}H_{35}CO_2\{B(C_6F_5)_{32}]^-$, et est un excellent amorceur protique pour la polymérisation de l'isobutène et sa copolymérisation avec l'isoprène. Avec ces systèmes, de fortes conversions et de fortes masses molaires en homo- et copolymérisation sont obtenues à des températures allant de -40°C à -10°C. Les masses molaires des copolymères sont légèrement plus élevées que celles des homopolymères alors que généralement les masses molaires des poly(isobutène)s diminuent avec le pourcentage d'IP incorporé[135, 319, 324]. Le carbocation allylique en bout de chaîne, formé lorsqu'une molécule d'IP est incorporée, (I) est plus facilement déprotoné par une molécule d'IB que le carbocation formé après incorporation d'une molécule d'IB (II), ce qui conduit généralement à des polymères de plus faibles masses en copolymérisation qu'en homopolymérisation de l'isobutène (Schéma 36).

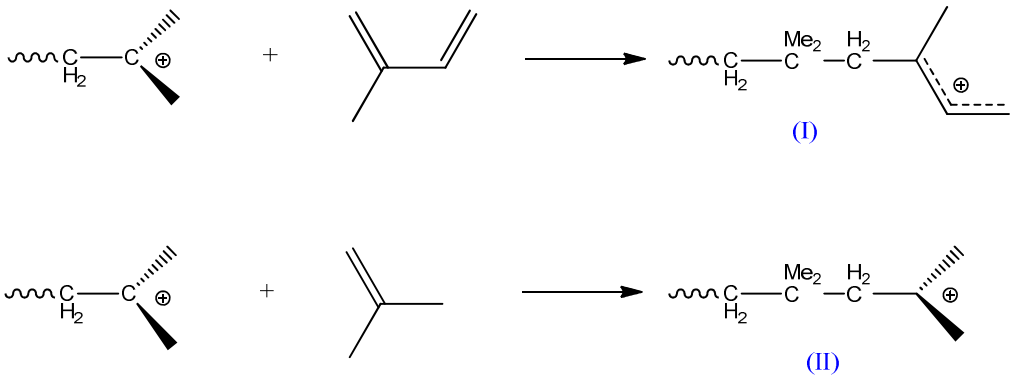


Schéma 36: Représentation des différents carbocations en bout de chaîne.

Ainsi, la copolymérisation cationique IB/IP reste largement limitée à l'incorporation de faible quantité d'isoprène, qui est sujet à des réactions de cyclisation, branchement et transfert. Des copolymères IB/IP non réticulé, ne sont obtenus que pour de faibles taux en IP incorporé. Au-delà d'une certaine quantité d'IP incorporé (quantité dépendante du système amorçant utilisé), une réticulation des chaînes se produit. Par exemple, avec le système $AlCl_3.H_2O$ des copolymères statistiques sont obtenus avec 1-2,5% d'IP incorporés par addition 1,4-*trans*[112, 316, 33 3]alors que jusqu'à 4% d'IP peuvent être incorporés dans les copolymères lorsque BF_3 et $EtAlCl_2$ sont utilisés en solvants chlorés entre -30°C et -146°C[112, 135, 316, 319, 324].

Des copolymérisations IP/IB permettant jusqu'à 8.5% d'incorporation d'IP, sans formation de gel avec des masses molaires de 167 000g/mol et des dispersités de 3,7, ont toutefois été obtenues dans le dichlorométhane avec un système amorçant offrant un amorçage protique et un contre-ion très peu nucléophile $[B(C_6F_5)_4]^-$[319]. De même, en présence d'un autre contre-ion très peu nucléophile [n-$C_{17}H_{35}CO_2\{B(C_6F_5)_3\}_2]^-$, la formation de copolymères de fortes masses molaires(Mw >500 000g/mol),sans gel et contenant jusqu'à 15% de IP a pu être obtenue[135].

Lorsque les copolymérisations IP/IB sont réalisées en présence d'amorceurs de type cumyle (cumylOAc ou dicumylOCH$_3$) associé à TiCl$_4$ dans un mélange de solvant CH$_3$Cl/n-C$_6$H$_{14}$ (40/60) entre -30°C et -80°C[313], la terminaison irréversible est absente et le transfert de chaîne diminue avec la température[313]. La cyclisation du poly(isoprène) n'est pas observée même lorsque 70 mol% d'IP sont engagés. A -80°C, l'isoprène est incorporé dans le copolymère par des additions de type 1,4- quel que soit le système amorçant alors qu'à des températures plus élevées, des traces de 3,4- et 1,2- ont été observées. De plus, alors qu'avec les systèmes (cumylOAc ou dicumylOCH$_3$)/TiCl$_4$, la terminaison irréversible est absente dès – 40°C celle-ci demeure avec le système cumylOAc/BCl$_3$[314].

Le contrôle de la copolymérisation IB/IP avec les systèmes (cumylOAc ou dicumylOCH$_3$)/TiCl$_4$ est très dépendant de la quantité d'IP engagée initialement (Tableau 6). Bien que la quantité d'isoprène incorporée soit peu dépendante de la quantité d'isoprène engagée, les réactions secondaires sont favorisées en milieu concentré en ce monomère. Alors qu'avec le système cumylOAc/BCl$_3$, la cyclisation se fait dès 20 mol% d'IP engagée[320], le système cumylOAc/TiCl$_4$ conduit à des copolymères IB/IP statistiques solubles jusqu'à 70mol% d'IP engagé. Le mécanisme exact des réactions de transfert de chaîne est mal connu et il a été proposé une perte d'un proton *via* une cyclisation intramoléculaire[320, 322].

Tableau 6: Composition de divers copolymères IP/IB préparés à partir des systèmes cumylOAc/TiCl$_4$ dans 40/60 (chloroforme/n-C$_6$H$_{14}$) à -40°C

IP engagé (mol%)	% IP incorporé (RMN)	% IP calculé (avec r_{IB}=2,5; r_{IP}=0,4)	$\overline{Mn}$ (g/mol)
96	22	90	Distribution multimodale
90	21	78	Distribution multimodale
80	21	61	Distribution multimodale
66	38	44	1170
46	24	25	1600

CONCLUSION

La biosynthèse du caoutchouc naturel peut être décrite, par bien des aspects, par des processus propres à une polymérisation par voie cationique. En effet, les étapes élémentaires mises en jeu font intervenir des espèces carbocationiques et la propagation se fait par: cationisation/addition de l'IPP/élimination spécifique d'un proton en β. Les mécanismes d'ionisation et de propagation mis en jeu sont très proches de ceux d'une polymérisation cationique « vivante » gouvernée par un équilibre entre les espèces dormantes et les espèces actives. La seule différence est que dans la biosynthèse chaque étape de propagation est suivie par une étape d'isomérisation, accompagnée par l'élimination d'une molécule d'acide pyrophosphorique HOPP, alors qu'en polymérisation cationique « vivante » la chaîne active incorpore plusieurs unités de monomère avant qu'une éventuelle désactivation temporaire ne se produise.

Malgré les progrès obtenus en polymérisation cationique dans le cas des éthers vinyliques, des dérivés styréniques et de l'isobutène, la polymérisation cationique des diènes conjugués (à l'exception du cyclopentadiène et du tétrahydroindène) reste difficile à contrôler. Les raisons principales de ce manque de contrôle sont les réactions de transfert au monomère ainsi qu'au polymère. Ces réactions de transfert sont généralement suivies de réaction de branchement et de cyclisation, entrainant ainsi une perte en doubles liaisons. La polymérisation cationique des diènes conjugués est donc caractérisée par la formation d'insoluble et les polydiènes solubles sont composés d'unités saturées en plus des unités insaturées. La propagation se faisant selon la règle de Markovnikov, l'incorporation du monomère se fait majoritairement par des additions de type 1,4-.

REFERENCES

1. Chang, M. C. Y.; Keasling, J. D. *Nat Chem Biol* **2006,** 2, (12), 674-681.

2. Goldstein, J. L.; Brown, M. S. *Nature* **1990,** 343, (6257), 425-30.

3. Jennings, S. M.; Tsay, Y. H.; Fisch, T. M.; Robinson, G. W. *P Natl Acad Sci USA* **1991,** 88, (14), 6038-42.

4. Choi, D.; Ward, B. L.; Bostock, R. M. *Plant Cell* **1992,** 4, (10), 1333-44.

5. Kuntz, M.; Romer, S.; Suire, C.; Hugueney, P.; Weil, J. H.; Schantz, R.; Camara, B. *Plant J* **1992,** 2, (1), 25-34.

6. Colby, S. M.; Alonso, W. R.; Katahira, E. J.; McGarvey, D. J.; Croteau, R. *J Biol Chem* **1993,** 268, (31), 23016-24.

7. Croteau, R. *Chem Rev* **1987,** 87, (5), 929-954.

8. Grayson, D. H. *Nat Prod Rep* **1990,** 7, (4), 327-47.

9. Beale, M. H. *Nat Prod Rep* **1991,** 8, (5), 441-454.

10. Wallach, O. *Liebigs Ann Chem* **1887,** 238, 78-89.

11. Ruzicka, L. *Cell Mol Life Sci* **1953,** 9, (10), 357-367.

12. Bloch, K.; Chaykin, S.; Phillips, A. H.; De Waard, A. *J Biol Chem* **1959,** 234, 2595-604.

13. Lynen, F.; Eggerer, H.; Henning, U.; Kessel, I. *Angew Chem-Ger Edit* **1958,** 70, (24), 738-742.

14. Bloch, K. *Steroids* **1992,** 57, (8), 378-383.

15. Rohmer, M.; Knani, M.; Simonin, P.; Sutter, B.; Sahm, H. *Biochem J* **1993,** 295, (2), 517-524.

16. Rohmer, M. *Nat Prod Rep* **1999,** 16, (5), 565-574.

17. Eisenreich, W.; Rohdich, F.; Bacher, A. *Trends Plant Sci.* **2001,** 6(2), 78-84.

18. Koyama, T.; Wititsuwannakul, D.; Asawatreratanakul, K.; Wititsuwannakul, R.; Ohya, N.; Tanaka, Y.; Ogura, K. *Phytochemistry* **1996,** 43, (4), 769-772.

19. Tangpakdee, J.; Tanaka, Y.; Ogura, K.; Koyama, T.; Wititsuwannakul, R.; Wititsuwannakul, D.; Asawatreratanakul, K. *Phytochemistry* **1997,** 45, (2), 261-267.

20. Pauly, G.; Belingheri, L.; Marpeau, A.; Gleizes, M. *Plant Cell Rep* **1986,** 5, (1), 19-22.

21. Lützow, M.; Beyer, P. *BBA-lipid lipid met* **1988,** 959, (2), 118-126.

22. Sharma, N. K.; Pan, J. J.; Poulter, C. D. *Biochemistry* **2010,** 49, (29), 6228-6233.

23. Rilling, H. C. *Pure Appl Chem* **1979,** 51, (3), 597-608.

24. Banthorpe, D. V.; Le Patourel, G. N. *Biochem J* **1972,** 130, (4), 1055-61.

25. Chayet, L.; Rojas, C.; Cardemil, E.; Jabalquinto, A. M.; Vicuña, R.; Cori, O. *Arch Biochem Biophys* **1977,** 180, (2), 318-327.

26. Croteau, R.; Purkett, P. T. *Arch Biochem Biophys* **1989,** 271, (2), 524-535.

27. Heide, L.; Berger, U. *Arch Biochem Biophys* **1989,** 273, (2), 331-8.

28. Adiwilaga, K.; Kush, A. *Plant Mol Biol* **1996,** 30, (5), 935-946.

29. Pan, Z.; Herickhoff, L.; Backhaus, R. A. *Arch Biochem Biophys* **1996,** 332, (1), 196-204.

30. Poulter, C. D.; Wiggins, P. L.; Le, A. T. *J Am Chem Soc* **1981,** 103, (13), 3926-3927.

31. Saito, A.; Rilling, H. C. *Arch Biochem Biophys* **1981,** 208, (2), 508-511.

32. Takaya, A.; Zhang, Y. W.; Asawatreratanakul, K.; Wititsuwannakul, D.; Wititsuwannakul, R.; Takahashi, S.; Koyama, T. *BBA-gene struct expr* **2003,** 1625, (2), 214-220.

33. Twiss, D. *Rubber Chem Technol* **1940,** 13, (2), 249.

34. Croteau, R.; Gundy, A. *Arch Biochem Biophys* **1984,** 233, (2), 838-841.

35. Croteau, T.; Cane, D. E. *Method Enzymol* **1985,** 110, 383-405.

36. Chappell, J. *Plant Physiol* **1995,** 107, (1), 1-6.

37. Pichersky, E.; Raguso, R. A.; Lewinsohn, E.; Croteau, R. *Plant Physiol* **1994,** 106, (4), 1533-1540.

38. Pichersky, E.; Lewinsohn, E.; Croteau, R. *Arch Biochem Biophys* **1995,** 316, (2), 803-807.

39. Rajaonarivony, J. I. M.; Gershenzon, J.; Miyazaki, J.; Croteau, R. *Arch Biochem Biophys* **1992,** 299, (1), 77-82.

40. Roberts, J. S., *Chemistry of Terpenes and Terpenoids*. Newman, A.A: London and New York, 1972; p 449.

41. Cane, D. E. *Chem Rev* **1990,** 90, (7), 1089-1103.

42. Cane, D. E.; Sohng, J. K.; Williard, P. G. *J Org Chem* **1992,** 57, (3), 844-851.

43. Cordell, G. A. *Chem Rev* **1976,** 76, (4), 425-460.

44. Fraga, B. M.; Cabrera, I.; Reina, M.; Terrero, D. *Z Naturforsch C* **2001,** 56, (7-8), 503-5.

45. Yang, X. L.; Hsieh, K. L.; Liu, J. K. *Org Lett* **2007,** 9, (24), 5135-5138.

46. Deguerry, F.; Pastore, L.; Wu, S.; Clark, A.; Chappell, J.; Schalk, M. *Arch Biochem Biophys* **2006,** 454, (2), 123-136.

47. Fraga, B. M.; Hernandez, M. G.; Diaz, C. E. *Nat Prod Res* **2003,** 17, (2), 141-4.

48. LaFever, R. E.; Stofer Vogel, B.; Croteau, R. *Arch Biochem Biophys* **1994,** 313, (1), 139-149.

49. Slack, C., *Noble Obsession: Charles Goodyear, Thomas Hancock, and the Race to Unlock the Greatest Industrial Secret of the Nineteenth Century*. Hyperion: 2003; p 288.

50. Brosse, J. C.; Campistron, I.; Derouet, D.; Reyx, D., Le caoutchouc naturel. Chimie d'un hydrocarbure polymère. *L'actualité chimique* 2002, pp 45-51.

51. Castillón, J.; Cornish, K. *In Vitro Cell and Dev-Pl* **2000,** 36, (3), 215-219.

52. Cornish, K. *Phytochemistry* **2001,** 57, (7), 1123-1134.

53. Cornish, K. *Nat Prod Rep* **2001,** 18, (2), 182-189.

54. Beilen, J. V., Alternatives sources of Natural Rubber. In University of York: 2006.

55. Backhaus, R. A. *Israel J Bot* **1985,** 34, 283-293.

56. Khan, I.; Poh, B. T. *J Polym Environ* **2011,** 19, (3), 793-811.

57. Bowers, J. E., *Natural Rubber-producing plants for the United States.* National Agricultural Library: Beltsville, MD, 1990.

58. Cornish, K.; Myers, M. D.; Kelley, S. S. *Ind Crop Prod* **2004,** 19, (3), 283-296.

59. Light, D. R.; Dennis, M. S. *J Biol Chem* **1989,** 264, (31), 18589-18597.

60. Madahvan, S.; Benedict, C. R. *Plant Physiol* **1984,** 75, (4).

61. Dennis, M. S.; Light, D. R. *J Biol Chem* **1989,** 264, (31), 18608-18617.

62. Cornish, K. *Eur J Biochem* **1993,** 218, (1), 267-71.

63. Siler, D. J.; Cornish, K. *Phytochemistry* **1993,** 32, (5), 1097-1102.

64. Cornish, K.; Backhaus, R. A. *Phytochemistry* **1990,** 29, (12), 3809-3813.

65. Prufer, D.; Schulze Gronover, C. http://www.digital-development-debates.org/01-biodiversity/economy/dandelion-rubber.html. (may),

66. Group, I. R. S. http://www.rubberstudy.com/ (may),

67. Jacob, J. L.; d'Auzac, J.; Prevot, J. C. *Clin Rev Allergy* **1993,** 11, (3), 325-37.

68. Beumée-Nieuwland, N. *Rubber Chem Technol* **1930,** 3, (3), 353.

69. Moir, G. F. J. *Nature* **1959,** 184, 1626.

70. Roberts, A. D., *Natural rubber science and technology*. Oxford University Press: Oxford, 1988; p 1136

71. Barlow, C., *The Natural rubber industry: Its Development, Technology and Economy in Maluysia*. Oxford University Press: Kuala Lumpur, 1978; p 500.

72. Mooibroek, H.; Cornish, K. *Appl Microbiol Biot* **2000,** 53, (4), 355-365.

73. Tanaka, Y. *Prog Polym Sci* **1989,** 14, (3), 339-371.

74. Tanaka, Y.; Aik-Hwee, E.; Ohya, N.; Nishiyama, N.; Tangpakdee, J.; Kawahara, S.; Wititsuwannakul, R. *Phytochemistry* **1996,** 41, (6), 1501-1505.

75. Kang, H.; Kang, M. Y.; Han, K.-H. *Plant Physiol* **2000,** 123, (3), 1133-1142.

76. Poulter, C. D.; Rilling, H. C. *Biochemistry* **1976,** 15, (5), 1079-1083.

77. Heaps, N. A.; Poulter, C. D. *J Org Chem* **2011,** 76, (6), 1838-1843.

78. Poulter, C. D. *J Org Chem* **2009,** 74, (7), 2631-2645.

79. Castillón, J.; Cornish, K. *Phytochemistry* **1999,** 51, (1), 43-51.

80. Cornish, K.; Siler, D. J. *Plant Physiol Bioch* **1996,** 34, (3), 377-384.

81. Cornish, K.; Wood, D. F.; Windle, J. J. *Planta* **1999,** 210, (1), 85-96.

82. Puskas, J. E.; Gautriaud, E.; Deffieux, A.; Kennedy, J. P. *Prog Polym Sci* **2006,** 31, (6), 533-548.

83. Eng, A. H.; Ong, A. H., *Hevea Natural Rubber*. Marcel Dekker: New York, 2000; Vol. 61, p 29-59.

84. McIntyre, D.; Stephens, H. L.; Scholman, W. W.; Bhowmick, A. K., *Guayule Rubber*. Marcel Dekker: New York, 2001; Vol. 6, p 1-27.

85. Swanson, C. L.; Buchanan, R. A.; Otey, F. H. *J Appl Polym Sci* **1979,** 23, (3), 743-748.

86. Cornish, K.; Castillón, J.; Scott, D. J. *Biomacromolecules* **2000,** 1, (4), 632-641.

87. Faust, R.; Kennedy, J. P. *Polym Bull* **1986,** 15, (4), 317-323.

88. Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1984,** 17, (3), 265-268.

89. Kennedy, J. P. *John Wiley and Sons: New York* **1975,** chap 30, p164-166.

90. Olah, G. A., *In Friedel-Crafts and Related Reactions*. Interscience: New York, 1964.

91. Plesch, P. H., *The Chemistry of Cationic Polymerization*. Pergamon Press: Oxford, 1963; p 728.

92. Aoshima, S.; Kanaoka, S. *Chem Rev* **2009,** 109, (11), 5245-5287.

93. Szwarc, M. L., M.; Milkovich, R. . *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, (78), 2656.

94. Higashimura, T.; Sawamoto, M. *Polym Bull* **1978,** 1, (1), 11-15.

95. Higashimura, T.; Mitsuhashi, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1979,** 12, (2), 178-182.

96. Higashimura, T.; Kishiro, O. *Polym J* **1977,** 9, (1), 87-93.

97. Ohtori, T.; Hirokawa, Y.; Higashimura, T. *Polym J* **1979,** 11, (6), 471-476.

98. Faust, R.; Fehervari, A.; Kennedy, J. P. *J Macromol Sci Chem* **1982,** A18, (9), 1209-1228.

99. Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1984,** 17, (11), 2228-2230.

100. Faust, R.; Kennedy, J. P. *J Polym Sci Pol Chem* **1987,** 25, (7), 1847-1869.

101. Kennedy, J. P.; Smith, R. A. *J Polym Sci A1* **1980,** 18, (5), 1539-1546.

102. Li, A.-L.; Zhang, W.; Liang, H.; Lu, J. *Polymer* **2004,** 45, (19), 6533-6537.

103. Rooney, J. M.; Squire, D. R.; Stannett, V. T. *J Polym Sci Polym Chem Ed* **1976,** 14, (8), 1877-1887.

104. Schappacher, M.; Deffieux, A. *Macromolecules* **1991,** 24, (14), 4221-4223.

105. Heroguez, V.; Schappacher, M.; Papon, E.; Deffieux, A. *Polym Bull* **1991,** 25, (3), 307-314.

106. Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1985,** 18, (2), 123-127.

107. Shohi, H.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Polym Bull* **1991,** 25, (5), 529-536.

108. Shohi, H.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1991,** 24, (17), 4926-4931.

109. Sawamoto, M. *Prog Polym Sci* **1991,** 16, (1), 111-172.

110. Puskas, J. E.; Brister, L. B.; Michel, A. J.; Lanzendörfer, M. G.; Jamieson, D.; Pattern, W. G. *J Polym Sci Pol Chem* **2000,** 38, (3), 444-452.

111. Matyjaszewski, K. G., Y.; Leibler, L., *Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications* Wiley-VCH: Weinheim, 2007; Vol. 1, p 2982.

112. Kennedy, J. P.; Ivan, B., *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*. Oxford University Press: New York, 1992.

113. Cramail, H.; Deffieux, A. *Macromolecules* **1994,** 27, (6), 1401-1406.

114. Sawamoto, M.; Fujimori, J.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1987,** 20, (5), 916-920.

115. Dunn, D. J.; Mathias, E.; Plesch, P. H. *Eur Polym J* **1976,** 12, (1), 1-4.

116. Charleux, B.; Rives, A.; Vairon, J. P.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1998,** 31, (8), 2403-2408.

117. Matyjaszewski, K., *Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis, and Applications*. Marcel Dekker: New York, 1996; Vol. 2, p 784.

118. Matyjaszewski, K.; Sigwalt, P. *Polym Int* **1994,** 35, (1), 1-26.

119. Bul, L.; Nguyen, H. A.; Marechal, E. *Polym Bull* **1987,** 17, (2), 157-162.

120. Moulis, J. M.; Collomb, J.; Gandini, A.; Cheradame, H. *Polym Bull* **1980,** 3, (4), 197-202.

121. Balogh, L.; Fodor, Z.; Kelen, T.; Faust, R. *Macromolecules* **1994,** 27, (17), 4648-4651.

122. Grattan, D. W.; Plesch, P. H. *Makromolekul Chem* **1980**, (181), 751.

123. Masure, M.; Sauvet, G.; Sigwalt, P. *Polym Bull* **1980,** 2, (10), 699-705.

124. Masure, M.; Sauvet, G.; Sigwalt, P. *J Polym Sci Polym Chem Ed* **1978,** 16, (12), 3065-3076.

125. Khalafov, F. R.; Nasirov, F. M.; Melnikova, N. E.; Krentsel, B. A.; Shakhatakhtinsky, T. N. *Makromol Chem-Rapid* **1985,** 6, (1), 29-33.

126. Kennedy, J. P.; Maréchal, E., *Carbocationic Polymerization*. Krieger Pub Co: 1991; p pp 82-156.

127. Szwarc, M.; van Baeylen, M., *Ionic polymerization and living polymers*. Springer: 1993; p 280.

128. Chmelíř, M.; Marek, M.; Wichterle, O. *J Polym Sci Pol Sym* **1967,** 16, (2), 833-839.

129. Higashimura, T.; Law, Y.-M.; Sawamoto, M. *Polym J* **1984,** 16, (5), 401-406.

130. Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1992,** 25, (10), 2587-2591.

131. Kamigaito, M.; Yamaoka, K.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1992,** 25, (24), 6400-6406.

132. Kojima, K.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1989,** 22, (5), 1552-1557.

133. Sawamoto, M.; Okamoto, C.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1987,** 20, (11), 2693-2697.

134. Kennedy, J. P.; Chen, F. J. Y. *Polym Bull* **1986,** 15, (3), 201-208.

135. Tse, C. K. W.; Penciu, A.; McInenly, P. J.; Kumar, K. R.; Drewitt, M. J.; Baird, M. C. *Eur Polym J* **2004,** 40, (12), 2653-2657.

136. Toman, L.; Pokorny, S.; Spevacek, J. *J Polym Sci Pol Chem* **1989,** 27, (7), 2229-2238.

137. Toman, L.; Pokorny, S.; Spevacek, J. *J Polym Sci Pol Chem* **1989,** 27, (7), 2217-2228.

138. Mishra, M. K.; Kennedy, J. P. *J Macromol Sci A* **1987,** 24, (8), 933-948.

139. Ledwith, A. *Pure Appl Chem* **1979,** 51, (1), pp. 159-171.

140. Rooney, J. M. *J Polym Sci Pol Sym* **1977**, (56), 47-56.

141. Shaffer, T. D. Carbocationic catalysts and process for using said catalysts 1994

142. Bahadur, M.; Shaffer, T. D.; Ashbaugh, J. R. *Macromolecules* **2000,** 33, (26), 9548-9552.

143. Mishra, M. K.; Kennedy, J. P. *Polym Bull* **1987,** 17, (1), 7-13.

144. Kaszás, G.; Puskás, J.; Kennedy, J. P. *Makromol Chem-M Symp* **1988,** 13-14, (1), 473-493.

145. Mishra, M. K.; Charles Chen, C.; Kennedy, J. P. *Polym Bull* **1989,** 22, (5-6), 455-462.

146. Rajabalitabar, B.; Nguyen, H. A.; Cheradame, H. *Macromolecules* **1996,** 29, (2), 514-518.

147. Rajabalitabar, B.; Nguyen, H. A.; Cheradame, H. *Eur Polym J* **1995,** 31, (3), 297-300.

148. Rajabalitabar, B.; Nguyen, H. A.; Chen, F. J.; Cheradame, H. *Eur Polym J* **1995,** 31, (2), 173-182.

149. Mayr, H.; Schneider, R.; Schade, C. *Makromol Chem-M Symp* **1988,** 13-14, (1), 43-59.

150. Aoshima, S.; Higashimura, T. *Polym Bull* **1986,** 15, (5), 417-423.

151. Higashimura, T.; Kishimoto, Y.; Aoshima, S. *Polym Bull* **1987,** 18, (2), 111-115.

152. Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Kennedy, J. P.; Chen, C. C. *J Macromol Sci A* **1989,** 26, (8), 1099-1114.

153. Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Chen, C. C.; Kennedy, J. P. *Macromolecules* **1990,** 23, (17), 3909-3915.

154. Saegusa, T.; Higashimura, T.; Abe, A., *Frontiers of Macromolecular Science*. Blackwell Science: Oxford 1989; p 608.

155. Kennedy, J. P.; Ivan, B., *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*. Carl Hanser Verlag: Munich, 1991

156. Matyjaszewski, K. *Macromol. Symp., 107, 53* **1996**.

157. Gyor, M.; Wang, H.-C.; Faust, R. *J Macromol Sci A* **1992,** 29, (8), 639-653.

158. Fodor, Z.; Gyor, M.; Wang, H.-C.; Faust, R. *J Macromol Sci A* **1993,** 30, (5), 349-363.

159. Bae, Y. C.; Faust, R. *Macromol Symp* **1998,** 132, (1), 11-23.

160. Aoshima, S.; Onishi, H.; Kamiya, M.; Shachi, K.; Kobayashi, E. *J Polym Sci Pol Chem* **1994,** 32, (5), 879-887.

161. Aoshima, S.; Shachi, K.; Kobayashi, E. *Makromolekul Chem* **1991,** 192, (8), 1759-1768.

162. Kishimoto, Y.; Aoshima, S.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1989,** 22, (10), 3877-3882.

163. Guanying, W.; Xinghua, M.; Bin, C. *Polym Bull* **1989,** 22, (4), 341-347.

164. Cho, C. G.; Feit, B. A.; Webster, O. W. *Macromolecules* **1990,** 23, (7), 1918-1923.

165. Kanaoka, S.; Nakayama, S.; Aoshima, S. *Kobunshi Ronbunshu* **2011,** 68, (5), 349-351.

166. Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2010,** 43, (6), 2739-2747.

167. Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J Polym Sci Pol Chem* **2010,** 48, (4), 916-926.

168. Aoshima, S.; Iwasa, S.; Kobayashi, E. *Polym J* **1994,** 26, (8), 912-919.

169. Wu, Y.; Tan, Y.; Wu, G. *Macromolecules* **2002,** 35, (10), 3801-3805.

170. Sawamoto, M. *Macromol.Symp, 85, 33,* **1984**.

171. Aoshima, S.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1989,** 22, (3), 1009-1013.

172. Leleu, J. M.; Tardi, M.; Polton, A.; Sigwalt, P. *Makromol Chem-M Symp* **1991,** 47, (1), 253-262.

173. Aoshima, S.; Shachi, K.; Kobayashi, E. *Makromol. Chem,* **1991,** 192, 1749–1757.

174. Aoshima, S.; Ito, Y.; Kobayashi, E. *Polym J* **1993,** 25, (11), 1161-1168.

175. Balogh, L.; Faust, R. *Polym Bull* **1992,** 28, (4), 367-374.

176. Ouchi, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2001,** 34, (10), 3176-3181.

177. Mizuno, N.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y. *J Polym Sci Pol Chem* **2006,** 44, (21), 6214-6225.

178. Mizuno, N.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y. *Macromolecules* **2006,** 39, (16), 5280-5285.

179. Bennevault-Celton, V.; Badi, N.; Cheradame, H. *Eur Polym J* **2009,** 45, (3), 837-845.

180. Delfour, M.; Bennevault-Celton, V.; Nguyen, H. A.; Cheradame, H.; Macedo, A. *Macromol Chem Physic* **2004,** 205, (17), 2312-2326.

181. Bin, C.; Badi, N.; Bennevault-Celton, V.; Cheradame, H. *Polym Bull* **2004,** 51, (5-6), 343-349.

182. Kamigaito, M.; Maeda, Y.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1993,** 26, (7), 1643-1649.

183. Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Makromol Chem-M Symp* **1993,** 67, (1), 299-309.

184. Lubnin, A. V.; Kennedy, J. P. *Polym Bull* **1992,** 29, (1-2), 9-13.

185. Kennedy, J. P., *Cationic Polymerizations of Olefins: A Critical Inventory*. Wiley–Interscience: New York, 1975; Vol. 113, p 93.

186. Puskas, J. E.; Kaszas, G. *Prog Polym Sci* **2000,** 25, (3), 403-452.

187. Monakov, Y. B.; Tolstikov, G. A. *Nauka* **1990**.

188. Rozentsvet, V.; Khachaturov, A.; Ivanova, V. *Polym Sci Ser A+* **2006,** 48, (6), 601-605.

189. Rozentsvet, V.; Kozlov, V. *Russ Chem B+* **2007,** 56, (7), 1359-1362.

190. Gaylord, N. G. *Pure Appl Chem* **1970,** 23, (2-3), 305

191. Gaylord, N. G.; Matyska, B.; Mach, K.; Vodehnal, J. *J Polym Sci A1* **1966,** 4, (10), 2493-2511.

192. Gaylord, N. G.; Svestka, M. *J. Macromol. Sci., Chem. 3, 897* **1969**.

193. Drahoradova, E.; Doskocilova, D.; Matyska, B. *Coll Czech Chem Commun* **1971,** 36, 1301.

194. Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Kennedy, J. P. *J Appl Polym Sci* **1990,** 39, (1), 119-144.

195. Rozentsvet, V. A.; Kozlov, V. G. *J Poly Sc* **1992,** 51, (183).

196. Asami, R.; Hasegawa, K.-i. *Polym J* **1976,** 8, (1), 67-73.

197. Audisio, G.; Priola, A.; Rossini, A. *Makromol Chem-M Symp* **1991,** 47, (1), 263-270.

198. Duchemin, F.; Bennevault-Celton, V.; Cheradame, H.; Mérienne, C.; Macedo, A. *Macromolecules* **1998,** 31, (22), 7627-7635.

199. Asami, R.; Hasegawa, K.-i.; Onoe, T. *Polym J* **1976,** 8, (1), 43-52.

200. Hasegawa, K.-i.; Asami, R.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1977,** 10, (3), 592-598.

201. Priola, A.; Bruzzone, M.; Mistrali, F.; Cesca, S. *Angew Makromol Chem* **1980,** 88, (1), 1-19.

202. Priola, A.; Passerini, N.; Bruzzone, M.; Cesca, S. *Angew Makromol Chem* **1980,** 88, (1), 21-35.

203. Agnihotri, R. K.; Falcon, D.; Fredericks, E. C. *J Polym Sci A1* **1972,** 10, (6), 1839-1850.

204. Richardson, W. S. *J Polym Sci* **1954,** 13, (70), 325-328.

205. Gaylord, N. G.; Kössler, I.; Matyska, B.; Mach, K. *J Polym Sci A1* **1968,** 6, (1), 125-135.

206. Gaylord, N. G.; Kössler, I.; Stolka, M. *J Macromol Sci A* **1968** 2, (2), 421.

207. Hasegawa, K.-i.; cho, S.-k.; Asami, R. *J Polym Sci Polym Chem Ed* **1978,** 16, (6), 1449-1458.

208. Delfour, M.; Bennevault-Celton, V.; Nguyen, H. A.; Macedo, A.; Cheradame, H. *Eur Polym J* **2004,** 40, (7), 1387-1398.

209. Delfour, M.; Bennevault-Celton, V.; Cheradame, H.; Mercier, F.; Barré, N. *Macromolecules* **2003,** 36, (4), 991-998.

210. Santarella, J.-M.; Rousset, E.; Randriamahefa, S.; Macedo, A.; Cheradame, H. *European Polymer Journal* **2000,** 36, (12), 2715-2727.

211. Peng, Y.; Zhang, W.; Xiao, C.; Liu, J.; Cun, L.; Zheng, Z.; Deng, J.; Guan, Y.; Liu, L. *Sci China SerB* **1999,** 42, (2), 204-209.

212. Deng, J. G.; Zhang, W. C.; Peng, Y. X. *Chinese J Polym Sci* **1999,** 17, (5), 459-464.

213. Duchemin, F.; Bennevault-Celton, V.; Chéradame, H.; Macedo, A. *Macromol Chem Physic* **1998,** 199, (11), 2533-2539.

214. Kostjuk, S. V.; Ouardad, S.; Peruch, F.; Deffieux, A.; Absalon, C.; Puskas, J. E.; Ganachaud, F. *Macromolecules* **2011,** 44, (6), 1372-1384.

215. Rozentsvet, V. A.; Kozlov, V. G.; Ziganshina, E. F.; Boreiko, N. P.; Khachaturov, A. S. *Russ J Appl Chem+* **2009,** 82, (1), 148-152.

216. Rozentsvet, V. A.; Kozlov, V. G.; Ziganshina, E. F.; Boreiko, N. P. *Int J Polym Anal Ch***2009,** 14, (7), 631-640.

217. Rozentsvet, V. A.; Khachaturov, A. S.; Ivanova, V. P. *Polym Sci Ser A+* **2009,** 51, (8), 870-876.

218. Puskas, J. E.; Peruch, F.; Deffieux, A.; Dabney, D. E.; Wesdemiotis, C.; Li, H.; Lindsay, A. *J Polym Sci Pol Chem* **2009,** 47, (8), 2172-2180.

219. Puskas, J. E.; Peres, C.; Peruch, F.; Deffieux, A.; Dabney, D. E.; Wesdemiotis, C.; Hayat-Soytaş, S.; Lindsay, A. *J Polym Sci Pol Chem* **2009,** 47, (8), 2181-2189.

220. Rozentsvet, V. A.; Kozlov, V. G.; Ziganshina, E. F.; Boreiko, N. P. *Polym Sci Ser A+* **2008,** 50, (10), 1038-1044.

221. Aso, C.; Ohara, O. *Makromolekul Chem* **1967,** 109, (1), 161-175.

222. Aso, C.; Kunitake, T.; Ishimoto, Y. *J Polym Sci A1* **1968,** 6, (5), 1163-1174.

223. Sigwalt, P.; Vairon, J. P. *Bull Soc Chim Fr* **1971**, 559–569.

224. Mayr, H.; Ofial, A. R. *J Phys Org Chem* **2008,** 21, (7-8), 584-595.

225. Mayr, H.; Schneider, R.; Irrgang, B.; Schade, C. *J Am Chem Soc* **1990,** 112, (11), 4454-4459.

226. Roth, M.; Schade, C.; Mayr, H. *J Org Chem* **1994,** 59, (1), 169-172.

227. Mayr, H.; Bug, T.; Gotta, M. F.; Hering, N.; Irrgang, B.; Janker, B.; Kempf, B.; Loos, R.; Ofial, A. R.; Remennikov, G.; Schimmel, H. *J Am Chem Soc* **2001,** 123, (39), 9500-9512.

228. Carbonaro, A.; Zamboni, V.; Novajra, G.; Dall'Asta, G. *Rubber Chem Technol* **1973,** 46, (5), 1274-1284.

229. Natta, G.; Porri, L. *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers (High Polymers* **1969,** 23, (pt 2)), 597-678.

230. Shkurenko, S. I.; Barakova, T. A.; Gabrielyan, G. A.; Rogovin, Z. A. *Fibre Chem+* **1978,** 9, (4), 360-361.

231. Shkurenko, S. I.; Barakova, T. A.; Gabrielyan, G. A.; Rogovin, Z. A. **1977**.

232. Peng, Y. X.; Nguyen, H. A.; Macedo, A.; Cheradame, H. *Eur Polym J* **1994,** 30, (1), 69-77.

233. Santarella, J. M.; Rousset, E.; Randriamahefa, S.; Macedo, A.; Cheradame, H. *Eur Polym J* **2000,** 36, (12), 2715-2727.

234. Rozentsvet, V. A.; Kozlov, V. G.; Korovina, N. A.; Monakov, Y. B. *Polym Sci Ser B+* **2010,** 52, (9-10), 575-583.

235. Peng, Y. X.; Liu, J. L.; Cun, L. F.; Dai, H. S. *Polym Bull* **1995,** 35, (4), 393-397.

236. Denisova, T. T.; Livshits, I. A.; Gershtein, Y. R. *Polymer Science U.S.S.R.* **1974,** 16, (4), 1017-1022.

237. Vautrin-Ul, C.; Pla, F.; Petit, A. *Macromol Symp* **1997,** 119, (1), 197-205.

238. Higashimura, T.; Yamamoto, K. *Makromol. Chem., 175, 1139* **1974**.

239. Delfour-Sabater, M.; Bennevault-Celton, V.; Cheradame, H. *Eur Polym J* **2005,** 41, (11), 2761-2769.

240. Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Kennedy, J. P.; Chen, C. C. *Journal of macromolecular science. Chemistry* **1989,** A26, (8), 1099-1114.

241. Liu, J.; Peng, Y.; Dai, H.; Cun, L. *Polym Mater Sci Eng* **1996,** 12, (4), 63.

242. Shi, W. M.; Peng, Y. X. *Polym Bull* **1998,** 40, (1), 21-26.

243. Peng, Y. X.; Liu, J. L.; Dai, H. S.; Cun, L. F. *J Polym Sci, Polym Chem Ed 33: 2087;* **1995**.

244. Peng, Y. X.; Dong, Y. J.; Liu, J. L.; Dai, H. S.; Cun, L. F. *Polym Bull* **1996,** 36, (4), 443-447.

245. Peng, Y. X.; Dong, Y. J.; Liu, J. L.; Dai, H. S.; Cun, L. F. *J Polym Sci Pol Chem* **1996,** 34, (9), 1815-1818.

246. Peng, Y. X.; Shi, W. M. *Polym Bull* **1996,** 37, (2), 149-153.

247. Deng, J. G.; Peng, Y. X. *Chinese J Chem* **1998,** 16, (5), 452-457.

248. Deng, J. G.; Peng, Y. X. *Acta Chim Sinica* **1998,** 56, (10), 1036.

249. Aubert, P.; Sledz, J.; Schué, F.; Brevard, C. *J Polym Sci Pol Chem Edi* **1981,** 19, (4), 955-972.

250. Aubert, P.; Sledz, J.; Schué, F.; Prud 'homme, J. *Eur Polym J* **1980,** 16, (4), 361-369.

251. Beebe, D. H.; Gordon, C. E.; Thudium, R. N.; Throckmorton, M. C.; Hanlon, T. L. *J Polym Sci Pol Chem Edi* **1978,** 16, (9), 2285-2301.

252. Ciampelli, F.; Lachi, M. P.; Tacchi Venturi, M.; Porri, L. *Eur Polym J* **1967,** 3, (3), 353-366.

253. Gatti, G.; Carbonaro, A. *Makromolekul Chem* **1974,** 175, (5), 1627-1640.

254. Petit, A.; Cung, M. T.; Neel, J. *J Polym Sci Pol Chem* **1988,** 26, (4), 1093-1113.

255. Sozzani, P.; Di Silvestro, G.; Grassi, M.; Farina, M. *Macromolecules* **1984,** 17, (12), 2532-2538.

256. Zetta, L.; Gatti, G.; Audisio, G. *Macromolecules* **1978,** 11, (4), 763-766.

257. Inomata, J. *Makromolekul Chem* **1970,** 135, (1), 113-130.

258. Denisova T. T.; Livshits I. A.; Gershtein Y. R. *Polym Sci U.S.S.R.* **1974,** 16, (4), 1017-1022.

259. Duchemin, F.; Bennevault-Celton, V.; Chéradame, H.; Macedo, A. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998,** 199, (11), 2533-2539.

260. Santarella, J. M. Institut Polytechnique de Grenoble France, 1994.

261. Peng, Y. X.; Nguyen, H. A.; Macedo, A.; Cheradame, H. *European Polymer Journal* **1994,** 30, (1), 69-77.

262. Bennevault-Celton, V.; Delfour, M.; Cheradame, H. *Macromol Chem Physic* **2004,** 205, (12), 1620-1632.

263. Peng, Y.; Zhang, J.; Liu, J.; Cun, L. *Chinese Sci Bull* **1997,** 42, (18), 1544-1549.

264. Peng, Y. X. Université Pierre et Marie Curie (Paris VII), Paris, 1992.

265. Gippin, M. *Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1, 32* **1962**.

266. Zlamal, A.; Kazda, A. *J. Polym. Sci., Part A-1, 4: 1783.* **1966**.

267. Zlamal, A.; Kazda, A. *J. Polym. Sci., Part A-1, 4: 367.* **1966**.

268. Sawamoto, M. *Macromol Symp* **1994,** 85, (1), 33-43.

269. Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Makromol Chem-M Symp* **1992,** 54-55, (1), 41-50.

270. Janic, I.; Kakas, M. *J Mol Struct* **1984,** 114, (C), 249-252.

271. Peng, Y.; Liu, J.; Dai, H.; Cun, L. *Acta Polym Sin* **1997**, (1), 23-24.

272. Priola, A.; Cesca, S.; Ferraris, G.; Bruzzone, M. *Makromolekul Chem* **1975,** 176, (7), 1969-1981.

273. Golub, M. A.; Heller, J. *Can J Chemistry* **1963,** 41, (4), 937-953.

274. Friedmann, G. *Bull. Soc. Chim. Fr., 2548* **1967**.

275. Golub, M. A. *J Polym Sci Pol Lett* **1977,** 15, (6), 369-376.

276. Cooper, W., *The Chemistry of Cationic Polymerization*. The Macmillan Publishing Co. ed.; P. H. Plesch: New York, 1963; p 349

277. Sinn, V. H.; Tirpitz, W. V. *Makromolekul Chem* **1965,** 85, (1), 280-283.

278. Sinn, H.; Winter, H.; Tirpitz, W. v. *Makromol. Chem.* **1961,** 48, 59.

279. Matyska, B.; Svestka, M.; Mach, K. *Coll Czech Chem Commun* **1966,** 31 (2), 659.

280. Gaylord, N. G.; Matyska, B.; Mach, K.; Vodehnal, J. *J. Polym. Sci., Part A1, 4, 2493* **1966**.

281. Roha, M. *Fortschr. Hochpolymer.-Forsch.* **1960**, 1512

282. Matyska, B.; Mach, K.; Vodehnal, J.; Kossler, I. *Coll Czech Chem Commun* **1965,** 30, (9), 2569–2581.

283. Gaylord, N. G. *Pure Appl. Chem.* **1970,** 23, (2-3), 305-326.

284. Vohlidal, J.; Bohackova, V.; Matyska, B.; . *J. Chim.Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1972,** 69, 556

285. Richardson, W. S.; Sacher, A. *J Polym Sci* **1953,** 10, (4), 353-370.

286. Yamazaki, N.; Suminoe, T.; Kambara, S. *Makromol. Chem.* **1963,** 65, 157.

287. Peng, Y. X.; Deng, Y. G.; Liu, J. L.; Dai, H. S.; Cun, L. F. *J Macromol Sci Pure* **1996,** 33, (2), 133-139.

288. Forestier, T.; Pasetto, P.; Peruch, F.; Deffieux, A.; Puskas, J. E. *Mater Sci Eng C* **2009,** 29, (2), 357-362.

289. Štolka, M.; Vodehnal, J.; Kössler, I. *J Polym Sci Part A* **1964,** 2, (9), 3987-4001.

290. Kössler, I.; Vodehnal, J.; Štolka, M. *J Polym Sci Part A* **1965,** 3, (6), 2081-2090.

291. Gaylord, N. G.; Kössler, I.; Štolka, M.; Vodehnal, J. *J Polym Sci Part A* **1964,** 2, (9), 3969-3985.

292. Ouchi, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2001,** 34, (19), 6586-6591.

293. Kohjiya, S.; Imanishi, Y.; Okamura, S. *J Polym Sci A1* **1968,** 6, (4), 809-820.

294. Staudinger, H.; Bruson, H. A. *Liebigs Ann Chem* **1926,** 447, (1), 110-122.

295. Staudinger, H.; Bruson, H. A. *Ann.* **1926**, 447.

296. Sigwalt, P.; Vairon, J. P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 482.

297. Ouchi, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2001,** 34, (10), 3176-3181.

298. Momiyama, Z.; Imanishi, Y.; Higashimura, T. *Chem High Polym* **1966,** 23, 56.

299. Kennedy, J. P., Conjugated dienes and trienes. In *Cationic polymerization of olefins: a critical inventory.*, Wiley-Interscience New York, 1975; p p 432

300. Zhang, D.; Sun, W.-H.; Hou, J.; Jie, S.; Chang, F. *J Polym Sci Pol Chem* **2006,** 44, (1), 264-272.

301. Imanishi, Y.; Kohjiya, S.; Okamura, S. *J Macromol Sci A* **1968,** 2, (3), 471-487.

302. Sigwalt, P.; Vairon, J. P. *Bull Soc Chim Fr* **1964**, 482–487

303. Sauvet, G.; Vairon, J. P.; Sigwalt, P. *J Polym Sci A1* **1969,** 7, (3), 983-987.

304. Villesange, M.; Sauvet, G.; Vairon, J. P.; Sigwalt, P. *Polym Bull* **1980,** 2, (2), 131-135.

305. Sauvet, G.; Vairon, J. P.; Sigwalt, P. *Eur Polym J* **1974,** 10, (6), 501-509.

306. Ouchi, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *Control of regioselectivity and main-chain microstructure in cationic polymerization of cyclopentadiene*. American Chemical Society: Washington, DC, ETATS-UNIS, 2001; Vol. 34.

307. Kostjuk, S. V.; Radchenko, A. V.; Ganachaud, F. *J Polym Sci Pol Chem* **2008,** 46, (14), 4734-4747.

308. Imanishi, Y.; Yamane, T.; Kohjiya, S.; Okamura, S. *J Macromol Sci A* **1969,** 3, (2), 223-236.

309. Imanishi, Y.; Matsuzaki, K.; Yamane, T.; Kohjiya, S.; Okamura, S. *J Macromol Sci A* **1969,** 3, (2), 249-259.

310. Imanishi, Y.; Matsuzaki, K.; Kohjiya, S.; Okamura, S. *J Macromol Sci A* **1969,** 3, (2), 237-247.

311. Mizuno, N.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006,** 44, (21), 6214-6225.

312. Vogl, O. *J Polym Sci Pol Lett* **1975,** 13, (10), 625-626.

313. Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Kennedy, J. P. *Macromolecules* **1992,** 25, (6), 1775-1779.

314. Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Kennedy, J. P. *Macromolecules* **1992,** 25, (6), 1771-1774.

315. Kuntz, I.; Rose, K. D. *J Polym Sci Pol Chem* **1989,** 27, (1), 107-124.

316. Kennedy, J. P.; Marechal, E. *John Wiley and Sons: New York* **1982**, 104.

317. Chu, C. Y.; Vukov, R. *Macromolecules* **1985,** 18, (7), 1423-1430.

318. Cheng, D. M.; Gardner, I. J.; Wang, H. C.; Frederick, C. B.; Dekmezian, A. H.; Hous, P. *Rubber Chem Technol* **1990,** 63, (2), 265–275.

319. Jacob, S.; Pi, Z.; Kennedy, J. P. *Polym Bull* **1998,** 41, (5), 503-510.

320. Faust, R.; Fehervari, A.; Kennedy, J. P. *Brit Polym J* **1987,** 19, (3-4), 379-386.

321. Corno, C.; Proni, A.; Priola, A.; Cesca, S. *Macromolecules* **1980,** 13, (5), 1092-1099.

322. Kuntz, I.; Powers, K. W.; Hsu, C. S.; Rose, K. D. *Makromol Chem-M Symp* **1988,** 13/14, (1), 337-62.

323. Kennedy, J. P.; Trivedi, P. D. *Adv Polym Sci* **1978**, (28), 83-111.

324. Kennedy, J. P.; Squires, R. G. *Polymer* **1965,** 6, (11), 579-587.

325. White, J. L.; Shaffer, T. D.; Ruff, C. J.; Cross, J. P., *Incorporation of isoprene in isobutylene/isoprene copolymers : NMR identification of branching in butyl rubber*. American Chemical Society: Washington, DC, ETATS-UNIS, 1995; Vol. 28.

326. Thaler, W. A.; Buckley, D. J., *High-Molecular-Weight, High-Unsaturation Copolymers of Isobutylene and Conjugated Dienes. I. Synthesis*. RUBDIV: 1976; Vol. 49, p 960-966.

327. Shaffer, T. D.; Ashbaugh, J. R. *J Polym Sci Pol Chem* **1997,** 35, (2), 329-344.

328. Puskas, J. E.; Wilds, C. *Rubber Chem. Technol.,67,32* **1994**.

329. Puskas, J. E.; Kaszas, G.; Kennedy, J. P. *Polym Mater Sci Eng* **1987,** 57, 77.

330. Peng, Y. *Polym Int* **1996,** 39, (1), 63-66.

331. Kennedy, J. P.; Marechal, E., *Carbocationic Polymerization*. John Wiley and Sons: New York, 1982.

332. McInenly, P. J.; Drewitt, M. J.; Baird, M. C. *Macromol Chem Physic* **2004,** 205, (13), 1707-1712.

333. Senyek, M., Isoprene polymers. In *Encycl Polym Sci Technol* Wiley: New York, 1987; Vol. 8, pp 487-564.

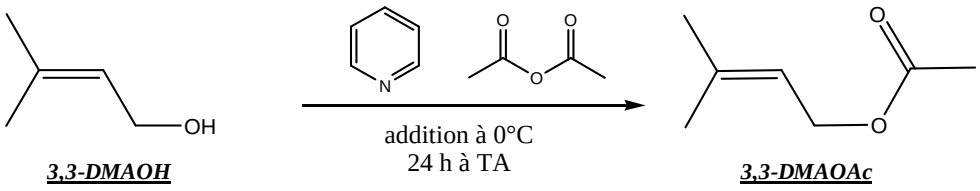
Chapitre II:
Polymérisation cationique d'homologues de l'IPP et de l'isoprène en présence de système de type (RZ/MtX_n)

INTRODUCTION

Un des objectifs de la thèse est d'explorer une nouvelle approche bio-inspirée des processus de polymérisation conduisant à la formation de poly(terpène)s et plus particulièrement du caoutchouc naturel, un poly(isoprène) de structure purement 1,4-*cis*. Le choix de la polymérisation cationique est justifié par les processus mis en jeu durant les étapes élémentaires de la biosynthèse des terpènes et du caoutchouc naturel. En effet, chaque étape d'insertion d'une molécule du pyrophosphate d'isopentényle (IPP) fait intervenir des carbocations tertiaires qui après l'élimination spécifique d'un proton sur le carbone β donnent lieu à la formation d'unités isopréniques de structure 1,4-. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le monomère « naturel » est l'IPP et les amorceurs sont des dérivés allyliques. Nous avons fait le choix de nous inspirer de la nature, en travaillant avec des homologues de l'IPP. Des isopentényles fonctionnels IPY (Y= OH, Br, Cl, acétate, tosylate) et l'isoprène IP, qui représente une très grande partie des composés organiques volatils (COV) relargués par les végétaux et les animaux, vont être utilisés en tant que monomères. Par ailleurs, des diméthylallyles fonctionnels 3,3-DMAX (X= OH, Br, Cl, acétate), homologues du 3,3-DMAPP, serviront d'amorceurs. La polymérisation au sein des végétaux nécessite l'assistance d'enzymes et de cations divalents jouant le rôle de catalyseurs et de co-amorceurs. Dans le cadre de ce projet, les cations divalents sont modélisés par l'ajout d'acide de Lewis (AL). La grande majorité de notre étude a été menée avec le *tris*(pentafluorophényl)borane, $B(C_6F_5)_3$, acide de Lewis permettant de travailler en milieu aqueux. Un travail a été mené en parallèle par l'équipe de F. Ganachaud et S. Kostjuk avec pour objectif d'étudier la polymérisation cationique de l'isoprène en présence de $B(C_6F_5)_3$ en dispersions aqueuses[1]. Le système bio-inspiré que nous avons retenu initialement est: (IPY ou IP)/3,3-DMAX/AL. Bien que les polymérisations cationiques nécessitent en général l'utilisation de très basses températures, nous avons choisi d'opérer dans un premier temps à température ambiante, dans des conditions s'apparentant à celles de la biosynthèse du caoutchouc naturel. Nous exposerons tout d'abord les résultats obtenus avec le système IPY/3,3-DMAX/AL. Nous consacrerons cependant la majorité de notre étude à l'isoprène, en tachant d'expliquer l'évolution du système amorçant et en faisant ressortir les principales tendances qui se dégagent. La caractérisation des poly(isoprène)s obtenus sera ensuite détaillée pour finalement en déduire les mécanismes mis en jeu lors de la polymérisation cationique de l'isoprène.

I. Etude de l'ionisation des homologues du 3,3-DMAPP par l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$

Les dérivés 3,3-DMAOH, 3,3-DMABr et 3,3-DMACl sont des produits commerciaux tandis que l'acétate de diméthylallyle, 3,3-DMAOAc a été synthétisé à partir du 3,3-DMAOH (Schéma 37). Les conditions de synthèse sont décrites en partie expérimentale. Le rendement obtenu en produit pur (>99%) est de 70 % (Figure 8).



3,3-DMAOH ***3,3-DMAOAc***

Schéma 37: Voie de synthèse du 3,3-DMAOAc à partir du 3,3-DMAOH.

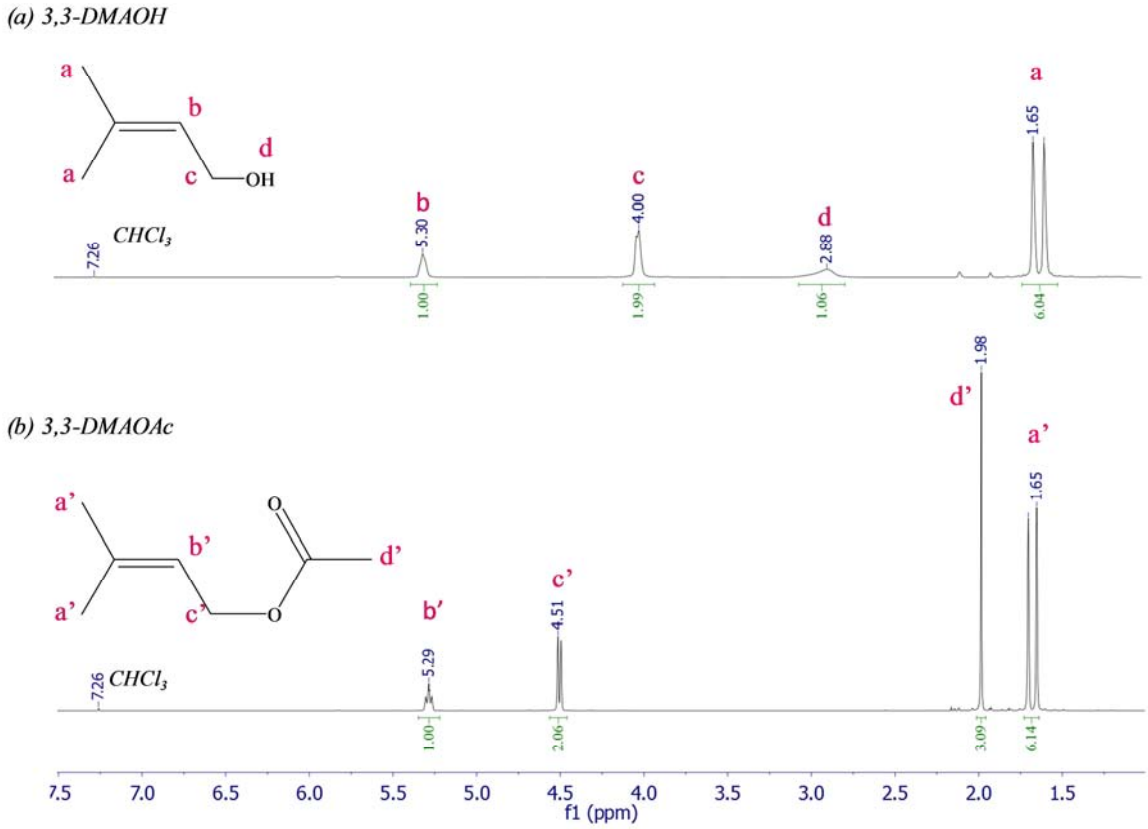


Figure 8: Spectres RMN du 3,3-DMAOH (a) et du 3,3-DMAOAc (b).

L'ionisation des amorceurs de type 3,3-DMAX par l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ a été étudiée afin de s'assurer que $B(C_6F_5)_3$ est capable de cationiser les amorceurs et permettre ainsi à l'étape d'amorçage d'avoir lieu. Cette étude a été effectuée avec les différents amorceurs utilisés, et pour ce faire les amorceurs et $B(C_6F_5)_3$ ont été mélangés en rapport 1/2 dans du dichlorométhane deutéré, CD_2Cl_2. L'ionisation des amorceurs par $B(C_6F_5)_3$au cours du temps

a été suivie par RMN ^{1}H. A partir de ces données, la consommation des amorceurs au cours du temps a été déterminée (Figure 9).

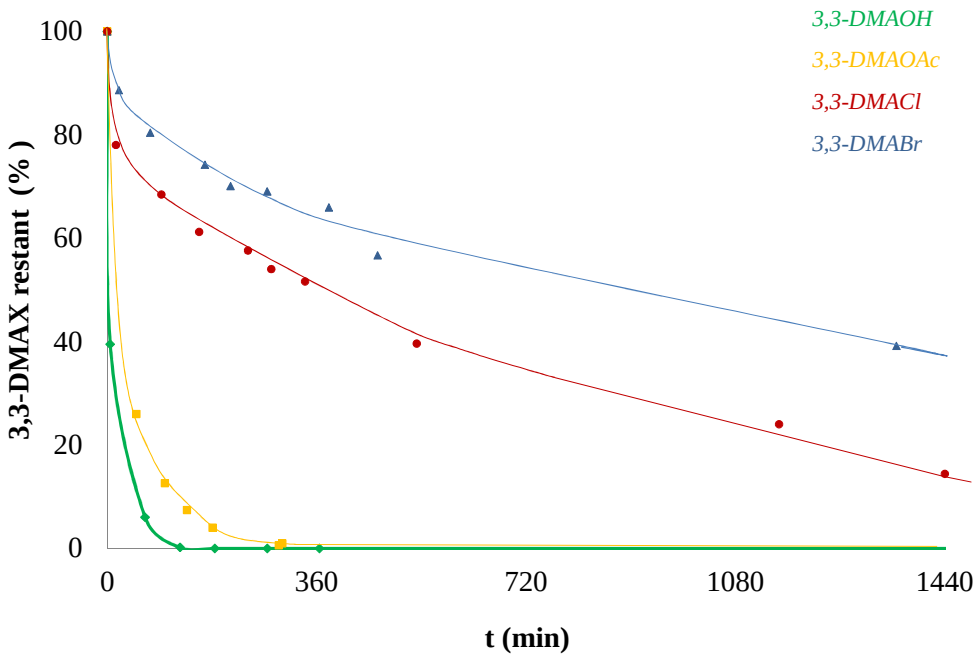


Figure 9: Consommation des dérivés 3,3-DMAX, en présence de $B(C_6F_5)_3$ (1/2) dans CD_2Cl_2 à 20°C, en fonction du temps.

On peut noter que la consommation des amorceurs contenant un contre-ion oxygéné est plus rapide que celle des amorceurs à base d'halogène. En effet, alors que la disparition totale du 3,3-DMAOH et 3,3-DMAOAc nécessite respectivement environ 2h et 5h, celles du 3,3-DMACl et du 3,3- DMABr nécessitent plus de 24h. L'ordre des vitesses de consommation des amorceurs en présence de $B(C_6F_5)_3$ dans le dichlorométhane, à 20°C, est:

3,3-DMAOH > 3,3-DMAOAc >> 3,3-DMACl > 3,3-DMABr.

La même étude a été effectuée en milieu moins polaire, dans un mélange de solvants deutérés méthylcyclohexane d14/CD_2Cl_2 (50/50), avec les amorceurs 3,3-DMAX commerciaux afin d'évaluer l'impact de la polarité du solvant sur la vitesse d'ionisation au cours de l'étape d'amorçage et de propagation.

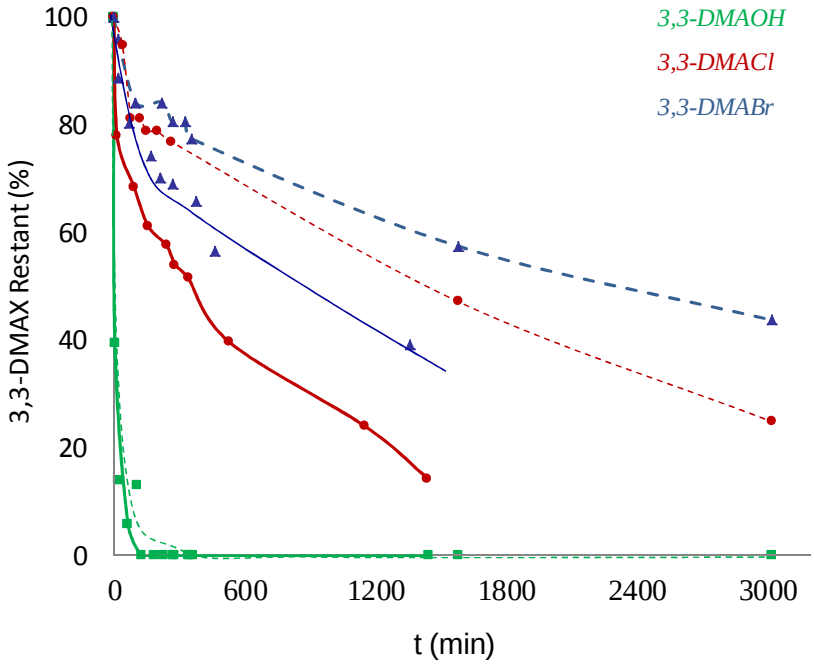


Figure 10: Consommation des dérivés 3,3-DMAX commerciaux en fonction du temps, dans un mélange méthylcyclohexane d14/CD_2Cl_2(50/50) (pointillé) (les résultats obtenus dans CD_2Cl_2 sont rappelés en trait plein).

Les vitesses de consommation du 3,3-DMACl et 3,3-DMABr sont fortement ralenties lors de l'abaissement de la polarité du solvant alors que celle du 3,3-DMAOH est peu affectée. On peut en conclure que les amorceurs de type 3,3-DMAX peuvent être activés par $B(C_6F_5)_3$, comme le 3,3-DMAPP est activé par les cations divalents dans la nature (Schéma 38). Toutefois, la vitesse d'ionisation est très dépendante de la nature du groupe partant X et de la polarité du solvant.

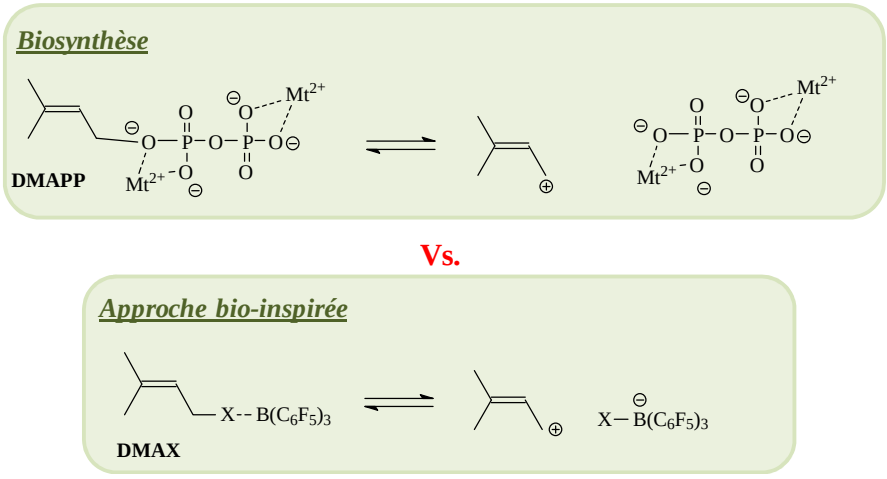


Schéma 38 : Analogie entre le système d'amorçage de la biosynthèse et de l'approche bio-inspirée

L'ionisation des dérivés 3,3-DMAX est également possible avec d'autres acides de Lewis conventionnels tels que $SnCl_4$, $TiCl_4$ et $BF_3.Et_2O$… Cela a été vérifié mais ne sera pas présenté ici.

II. Polymérisation cationique des modèles de l'IPP par des homologues du 3,3-DMAPP en présence d'acides de Lewis

II.1. En présence de l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$

Dans un premier temps, nous avons cherché à polymériser par voie cationique des dérivés de l'IPP afin de mimer les mécanismes enzymatiques mis en jeu lors de la biosynthèse du caoutchouc naturel (Schéma 39).

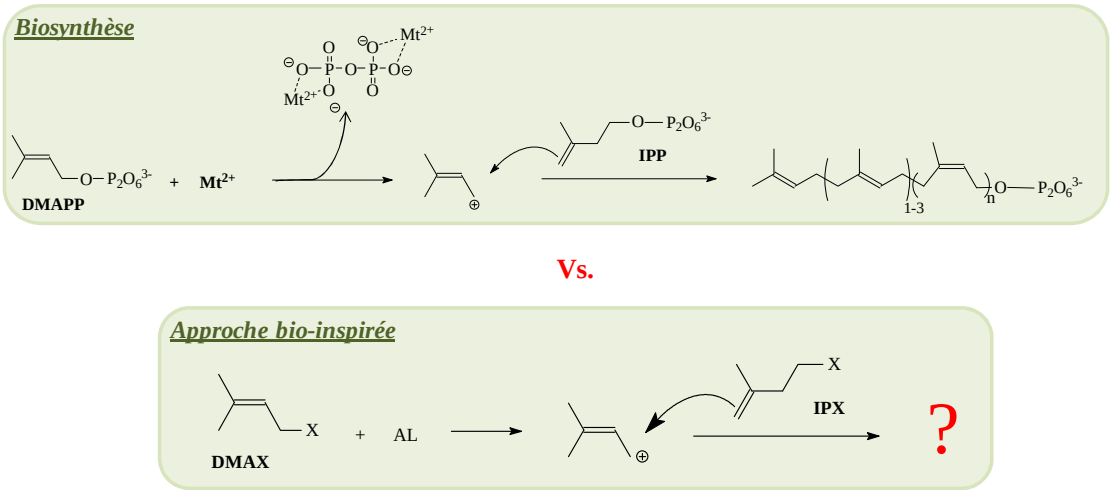


Schéma 39: Illustration du système de la biosynthèse et de l'approche bio-inspiré.

Des essais de polymérisations ont été réalisés sous diverses conditions. Le Tableau 7 rassemble les résultats obtenus avec les systèmes IPY/3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$, dans le dichlorométhane à 20°C.

Tableau 7: Polymérisations par voie cationique de modèles de l'IPP en présence du 3,3-DMAOHassocié à $B(C_6F_5)_3$ dans CH_2Cl_2, à 20°C

Exp	IPY	IPY/3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$	[IP] (M)	t (h)	Rdt (%)	SEC[a]
1	**IPOH**	100/0/1	2	24	0	-
2		100/1/1	2	24	0	-
3		100/1/1	2	48	0	-
4		100/1/1	2	24	0	-
5		75/1/1	1,3	24	7	oligomères
6		75/1/1		24	7	oligomères
7		75/1/1,5		24	12	oligomères
8		75/1/2		24	17	oligomères
9	**IPBr**	75/1/1	1,3	24	29	oligomères

Conditions opératoires: V_{total} = 10 mL ; (a) Chromatographie d'exclusion stérique (étalonnage PS, THF, 40°C, 1 mL/min)

Les résultats montrent que la polymérisation de l'isopenténol (IPOH) n'a pas lieu en milieu concentré en monomère, [IPOH] = 2 M (expériences 1-4) et qu'elle est très lente pour les concentrations en IPOH = 1,3 M (expériences 5-8). Dans ce cas, les conversions sont faibles (< 20% en 24h) et seuls des oligomères sont obtenus. L'absence de signal à 5,1 ppm sur le spectre RMN ^{1}H (Figure 11) indique l'absence d'unités 1,4- dans les oligomères.

L'analyse des oligomères, réalisée par spectrométrie de masse (electrospray) (Figure 12) indique la présence de dimères, trimères et tétramères avec une unité répétitive de masse 86 g/mol (masse de l'isopenténol) et non de 68 g/mol (masse de l'isoprène), comme lors de la biosynthèse du caoutchouc naturel à partir de l'IPP. Ainsi, la polymérisation cationique de l'IPOH avec le système amorçant 3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$ dans le dichlorométhane, ne conduit pas à la formation de poly(1,4-isoprène)s, comme cela est le cas avec l'IPP au cours de la biosynthèse du caoutchouc naturel (NR) mais procède, dans le meilleur des cas, à une insertion de type 1,2- de quelques molécules d'IPOH.

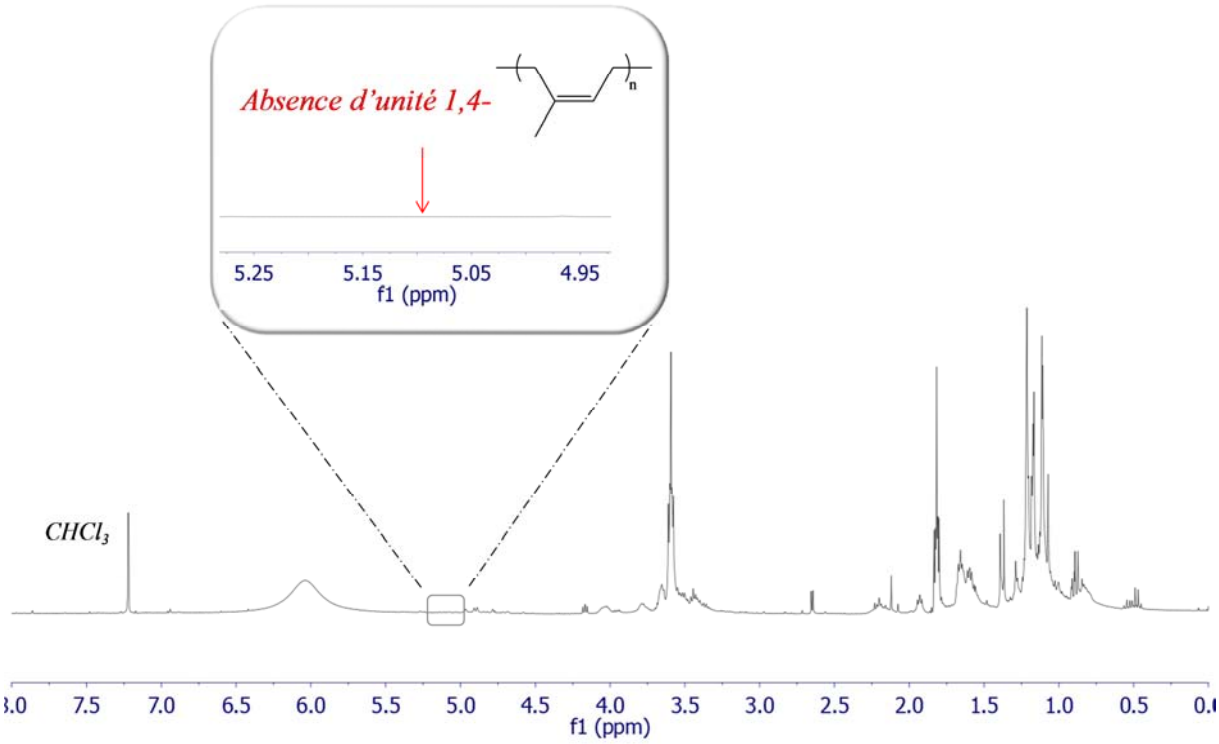


Figure 11: Spectre RMN ^{1}H des oligomères obtenus par polymérisation cationique de l'IPOH par les systèmes amorçants de type 3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$dans CH_2Cl_2 à 20°C ($CDCl_3$ à 20°C).

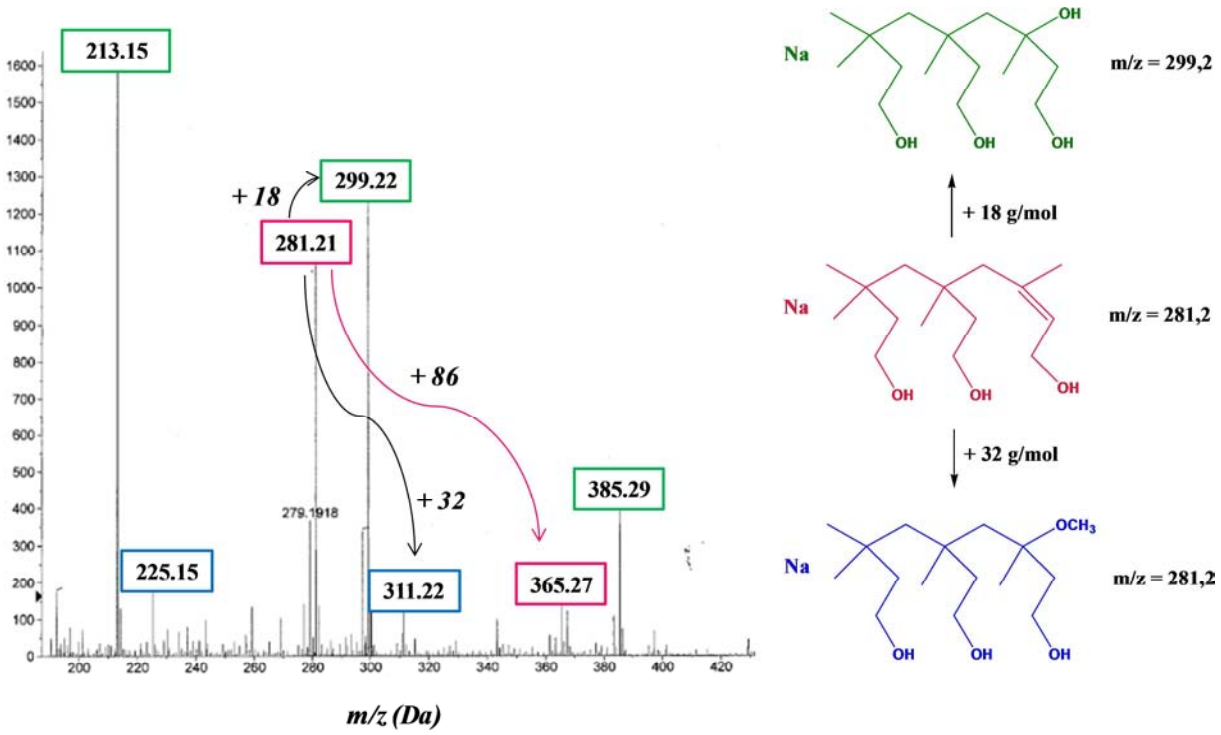


Figure 12: Spectrogramme de masse des oligomères obtenus avec le système IPOH/3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$.

L'inhibition de la polymérisation de l'IPOH en milieu concentré pourrait s'expliquer par la formation d'un complexe stable entre IPOH et B(C_6F_5)$_3$. En effet, du fait de son caractère oxophile, B(C_6F_5)$_3$ a une forte tendance à se complexer avec les alcools. Cette complexation aboutit soit à la formation d'un complexe stable soit à une ionisation de l'alcool par abstraction du groupement hydroxyle et la formation d'un carbocation. Comme le montre, les spectres RMN ^{1}H présentés Figure 13, l'ajout d'un équivalent de B(C_6F_5)$_3$ à l'IPOH entraîne un déplacement chimique des signaux de l'isopenténol qui n'évolue ensuite plus dans le temps.

Ces résultats ont été confirmés par RMN du fluor. Sur la Figure 14, on peut noter que l'ajout d'IPOH sur B(C_6F_5)$_3$ entraîne un déplacement chimique instantané des signaux fluor de ce dernier puis aucune évolution dans le temps n'est observée. Ainsi, B(C_6F_5)$_3$ est bien apte à complexer l'IPOH pour former un complexe stable dans le temps.

La complexation de l'IPOH par B(C_6F_5)$_3$ empêche ce dernier d'interagir avec l'amorceur et d'ioniser ce dernier. Ceci constitue une explication plausible concernant l'inhibition de la polymérisation observée en milieu concentré en IPOH. En milieu moins concentré en monomère, la probabilité d'interaction entre B(C_6F_5)$_3$ et le 3,3-DMAOH augmente, et favorise l'ionisation de ce dernier.

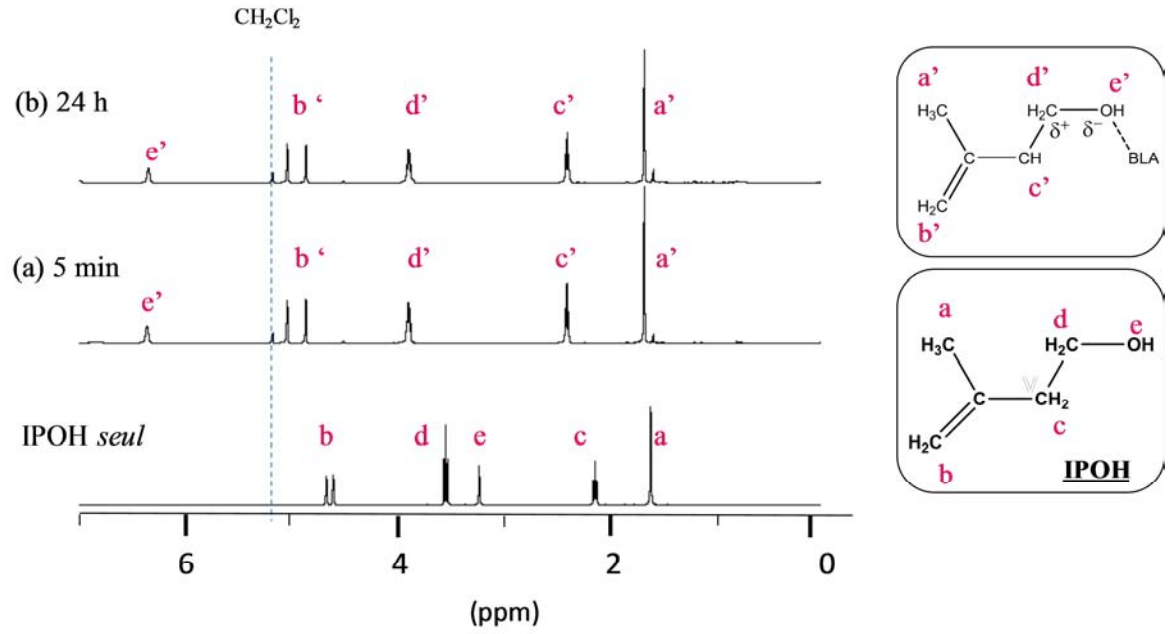


Figure 13: Spectres RMN ^{1}H de l'IPOH seul et en mélange1/1 avec $B(C_6F_5)_3$ au cours du temps (CD_2Cl_2).

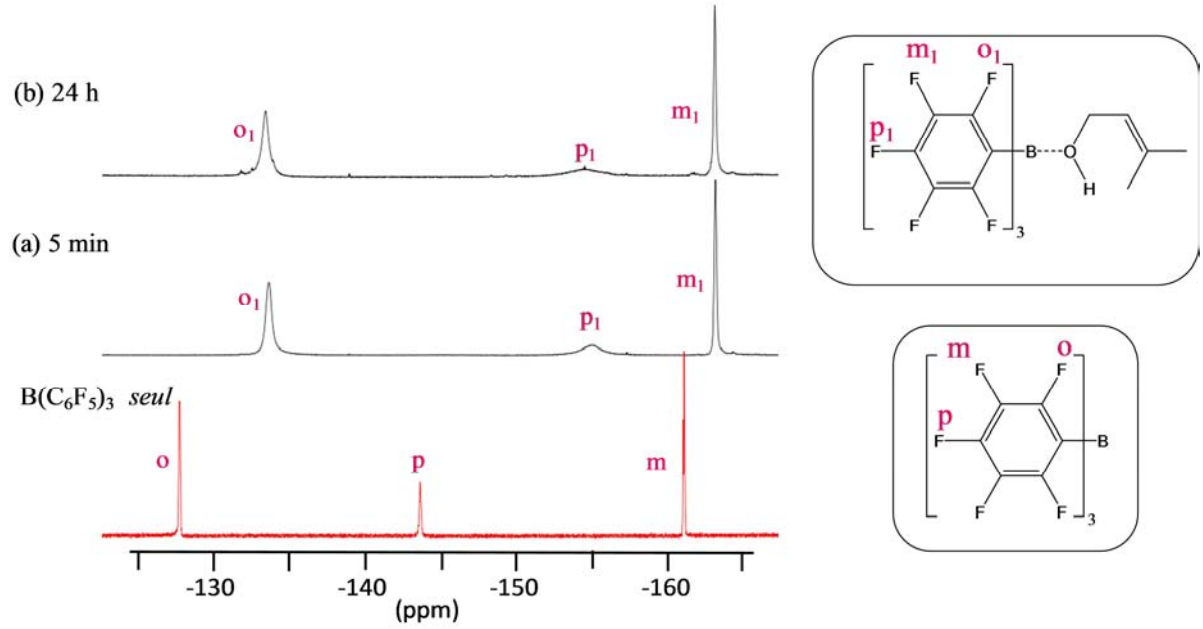


Figure 14: Spectres RMN ^{19}F de $B(C_6F_5)_3$ seul et en mélange 1/1 avec IPOH au cours du temps (CD_2Cl_2).

La polymérisation cationique du bromure d'isopentényle (IPBr) a également été examinée. Des oligomères de faibles masses molaires dépourvus d'unités isopréniques sont également obtenus (comme avec l'IPOH). Le Tableau 1 montre que la conversion est plus élevée avec IPBr, monomère halogéné, qu'avec IPOH. Ceci peut s'expliquer, par une plus faible affinité de $B(C_6F_5)_3$ vis-à-vis des composés halogénés comparée aux composés oxygénés, ce qui maximise l'interaction entre $B(C_6F_5)_3$ et l'amorceur permettant l'ionisation de ce dernier.

Ainsi, les polymérisations des modèles de l'IPP avec des homologues du 3,3-DMAPP en présence de $B(C_6F_5)_3$ dans le dichlorométhane à 20°C, conduisent à des oligomères, résultant d'insertions de type 1,2- des molécules d'IPY car la réaction de β-élimination après insertion ne se produit pas comme dans le cas de la biosynthèse (Schéma 40).

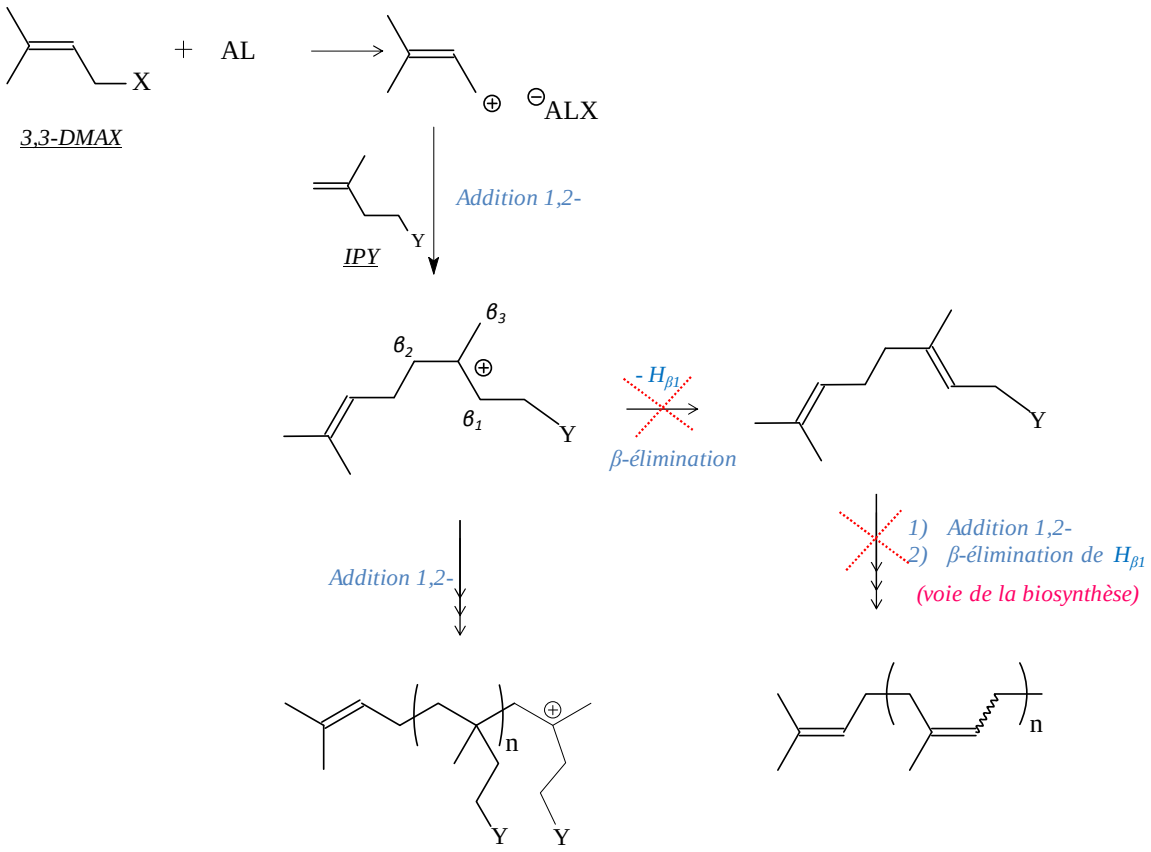


Schéma 40: Mécanismes mis en jeu en polymérisation cationique des dérivés IPY par des homologues du 3,3-DMAPP en présence de $B(C_6F_5)_3$.

II.2. Autres acides de Lewis

La polymérisation des modèles de l'IPP avec des homologues du 3,3-DMAPP en présence de $B(C_6F_5)_3$ n'ayant pas permis à la synthèse d'oligo(isoprène)s, l'étude a été poursuivie en utilisant d'autres acides de Lewis ($BF_3.Et_2O$, $Yb(Tfl)_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$) dans diverses conditions (Tableau 8) afin de rechercher les conditions permettant l'obtention d'unités 1,4- (addition 1,2- d'une molécule d'IPY suivie d'une élimination spécifique d'un proton en position β_1, Schéma 40). Le Tableau 8 illustre la diversité des conditions utilisées.

Tableau 8: Polymérisations cationiques de modèles de l'IPP par des homologues du 3,3-DMAPP en présence d'acides de Lewis à 20°C

Exp	IPY	Amorceur (A)	AL	IPY/A/AL	Rdt (%)	Conditions	SEC[a]
1	IPOH	3,3-DMAOH	Yb (tfl)$_3$	70/1/1	13	En masse, 15h	-
2		3,3-DMAOAc		75/1/1	9	En masse, 19h	oligomères
3		3,3-DMAOAc	$BF_3.Et_2O$	75/1/5	11	CH_2Cl_2, 15h	-
4		3,3-DMAOH	$BF_3.2*H_2O$	75/1/5	75	CH_2Cl_2, 5h	oligomères
5		3,3-DMAOAc	$ZnCl_2$	75/1/5	11	En masse, 18h	oligomères
6				75/1/1	1	THF, 19h	-
7				70/1/10	24	CH_2Cl_2, 26h	oligomères
8				70/1/70	57	CH_2Cl_2, 18h	oligomères
9				70/1/10	23	CH_3CN, 26h	oligomères
10				70/1/10	24	CH_3CN, 26h, DtBp (1 éq)	oligomères
11				70/1/10	29	DMF, 14h30	oligomères
12		3,3-DMAOAc	$SnCl_4$	70/1/1	-	CH_2Cl_2, 15h	-
13				70/1/5	37	CH_2Cl_2, 16h	oligomères
14	IPBr	3,3-DMABr	Yb (tfl)$_3$	75/1/1	0	En masse, 18h, DtBp (1éq)	oligomères
15				75/1/2	<10	CH_2Cl_2, 24h	oligomères
16				75/1/1	8	CH_3OH, 18h	oligomères
17			$BF_3.Et_2O$	75/1/1	2	En masse, 5h	oligomères
18				75/1/4	8	En masse, 2h15	oligomères
19	IPtos	3,3-DMAOH	Yb (tfl)$_3$	75/1/4	-	En masse, 3h	-
20			$BF_3(Et_2O)$	75/1/4	-	En masse, 3h30	-
21			$ZnCl_2$	75/1/4	-	En masse, 24h	-
22					-	CH_2Cl_2 48h	-
23					-	Et_2O, 48h	-

IPtos: tosylate d'isopenténylе;(a) Chromatographie d'exclusion stérique (étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min)

Dans les meilleurs cas, seuls des oligomères sont obtenus. Les analyses RMN indiquent que tous ces oligomères ne correspondent pas à des oligo(isoprène)s. En effet, comme on peut le constater à partir des spectres RMN de la Figure 15, le signal correspondant aux protons vinyliques d'une unité isoprénique de type 1,4-, qui se situe normalement à 5,1 ppm est absent (Figure 15a). En revanche, la présence de signaux correspondants à différentes doubles liaisons terminales, entre 4,6-4,9 ppm par RMN ^{1}H (Figure 15a) ainsi qu'entre 110-120 ppm et entre 140-145 ppm par l'analyse RMN DEPT 135 (Figure 15b), est observée. Des signaux correspondants à des groupements hydroxyle $\underline{CH_2}$-OH et $\underline{CH}$-OH (entre 3-4 ppm en RMN ^{1}H; entre 55-70 ppm en RMN DEPT 135) sont également présents. On peut en déduire que les oligomères formés

résultent d'une addition de type 1,2- sans élimination préférentielle d'un proton en β et donc sans insertion d'unités 1,4-.

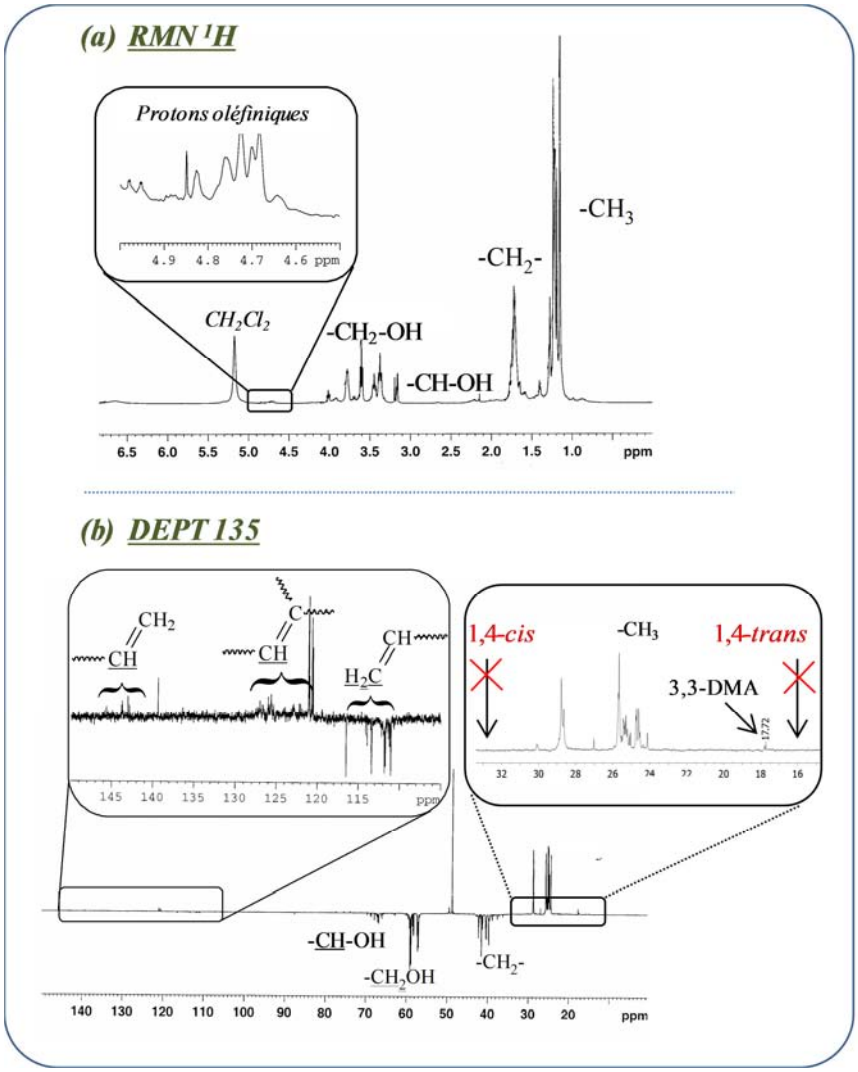


Figure 15: Spectres RMN^{1}H et ^{13}C (DEPT 135) d'oligomères obtenus par polymérisations d'homologues de l'IPP; Cas du système IPOH/3,3-DMAOH/BF_3.2H_2O dans CH_2Cl_2, 5h à 20°C (CD_2Cl_2, 20°C).

L'analyse MALDI-TOF a confirmé le mode d'insertion des modèles de l'IPP mais a également permis d'avoir une idée plus précise de la structure des oligomères (Figure 16). On constate la présence de quatre familles d'oligomères caractérisées par une unité répétitive de masse molaire 86 g/mol (masse de l'IPOH). Ce résultat corrobore l'absence d'unités 1,4- déduite par RMN ^{1}H et de la présence de fonction –CH_2-OH sur les spectres RMN ^{1}H et DEPT 135.

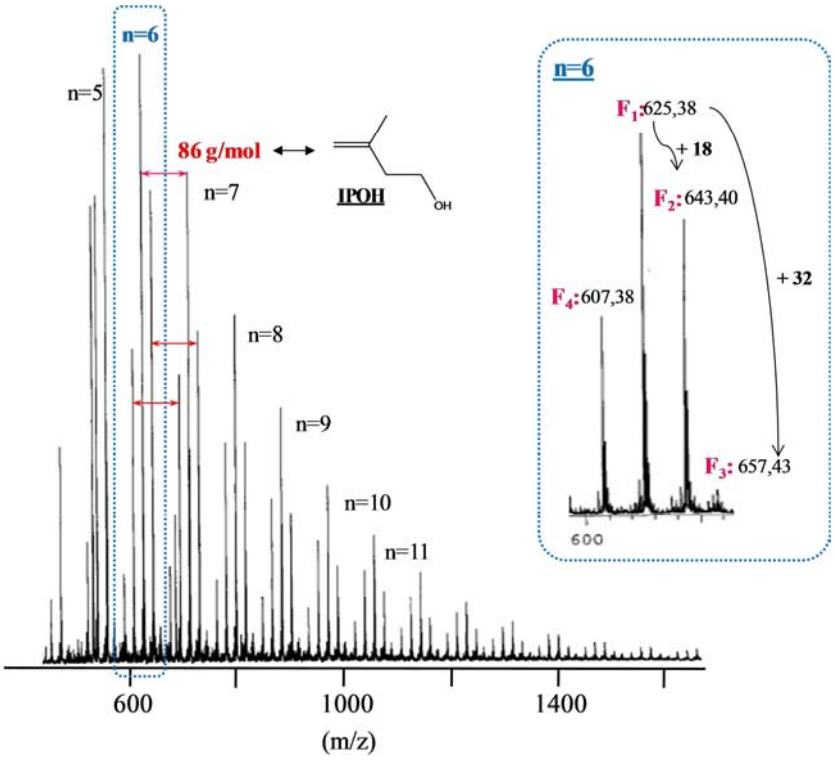


Figure 16: Spectre MALDI-TOF d'oligomères obtenus avec le système IPOH/3,3-DMAOH/$BF_3.2H_2O$ dans CH_2Cl_2, 5h à 20°C (valeurs de n pour un amorçage par le 3,3-DMAOH).

La formation de ces différentes familles peut être expliquée par différents processus d'amorçage et de terminaison:

- amorçage par le carbocation issu de l'amorceur ainsi que par protonation directe du monomère.
- terminaison par recombinaison avec le contre-ion issu de l'amorceur, par addition d'un groupement $-OCH_3$ provenant du méthanol utilisé comme agent désactivant, ou par formation d'une insaturation *via* une réaction de transfert.

Les principales familles obtenues par polymérisation cationique des dérivés IPY par des homologues du 3,3-DMAPP en présence d'acides de Lewis sont:

- la Famille **F_1** (famille majoritaire) qui peut correspondre à deux types de chaînes formées à partir de mode d'amorçage et de terminaison différents. En effet, elle peut être due à :

- un amorçage par l'amorceur et une terminaison par $-OCH_3$

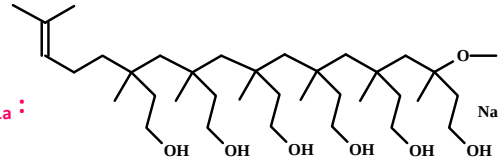
F_{1a} = $M_{3,3\text{-DMA}} + 6*M_{IPOH} + M_{OCH3} + M_{Na} =$ 625,38 g/mol ou,

- un amorçage par protonation directe du monomère et une terminaison par élimination d'un proton en position β

F_{1b} = $M(_{H+}) + 7*M_{IPOH} - M(_{H+}) + M_{Na} =$ 625,38 g/mol.

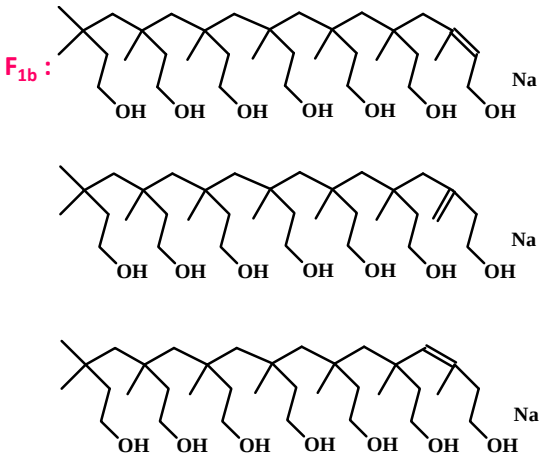
Amorçage par 3,3-DMAOH

F_{1a} :



Amorçage par H^+

F_{1b} :

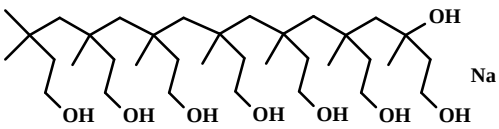


➢ la Famille F_2 est caractérisée par un amorçage par les protons issus des réactions de transfert ou d'éventuelles traces d'eau et une terminaison des chaînes par recombinaison entre le carbocation avec le groupement –OH, apporté ici par l'amorceur 3,3-DMAOH:

$F_2 = M(_{H+}) + 7*M_{IPOH} + M_{OH} + M_{Na} = 643{,}40$ g/mol

Amorçage par H^+

F_2 :

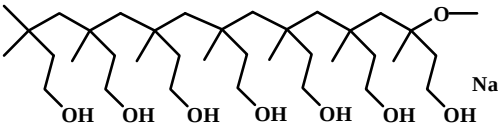


➢ la Famille F_3 correspond à des chaînes amorcées par un proton et terminées par désactivation des carbocations tertiaires, issu d'une addition 1,2- d'une molécule d'IPY, par le méthanol:

$F_3 = M(_{H+}) + 7*M_{IPOH} + M_{OCH3} + M_{Na} = 657{,}43$ g/mol.

Amorçage par H^+

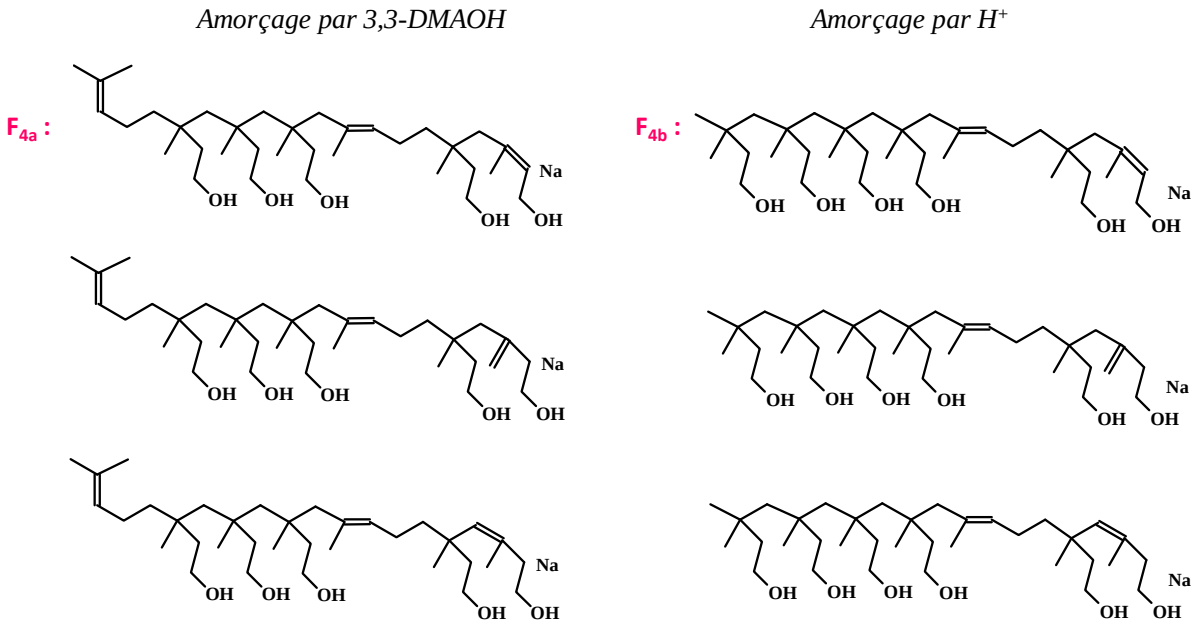
F_3 :



➢ la Famille F_4 est composée de deux types de chaînes se distinguant par leur mode d'amorçage. L'une est amorcée par le carbocation issu de l'amorceur (F_{4a}) et l'autre par un proton (F_{4b}). Elles sont toutes deux terminées par l'élimination d'un proton en position β du carbocation et sont caractérisées par l'incorporation d'une unité de type 1,4-.

$F_{4a} = M_{3,3\text{-}DMA} + 5*M_{IPOH} + M_{IP} – M(_{H+}) + M_{Na} = 607{,}38$ g/mol

$F_{4b} = M(_{H+}) + 6*M_{IPOH} + M_{IP} – M(_{H+}) + M_{Na} = 607{,}38$ g/mol



Il est probable qu'en début de polymérisation l'amorçage fasse intervenir des carbocations issus des amorceurs et qu'en cours de polymérisation, de nouvelles chaînes soient amorcées par les protons générés lors des réactions de transfert. L'unique unité 1,4- potentiellement incorporée pourrait correspondre à une addition 1,2- suivie d'une β-élimination ou bien à l'incorporation d'une molécule d'isoprène, formée après ionisation du dérivé 3,3-DMAX par l'acide de Lewis (Schéma 41).

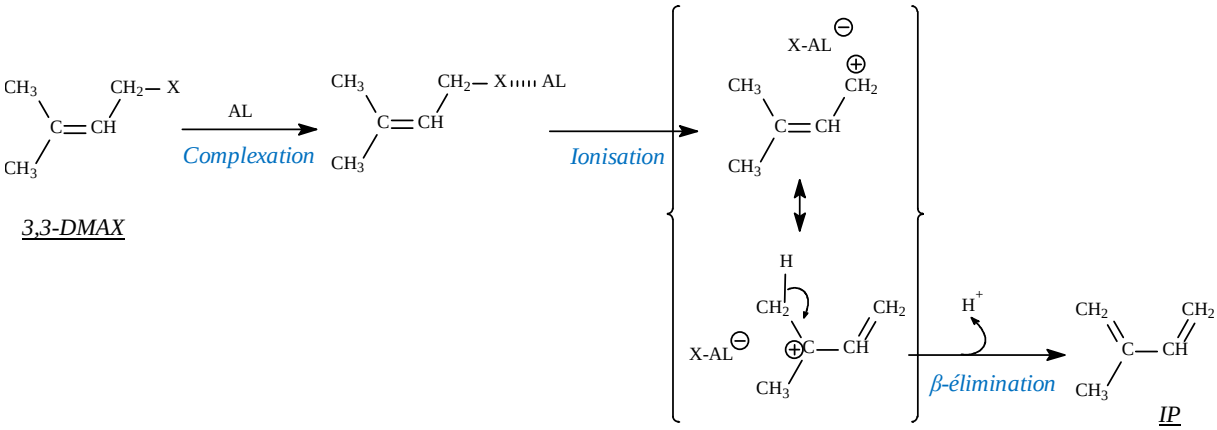


Schéma 41: Processus de formation de l'isoprène à partir d'un dérivé 3,3-DMAX

Il peut être conclu de ces premières études que la polymérisation cationique des dérivés IPY par les homologues du 3,3-DMAPP procède principalement par des additions 1,2-. Plusieurs types de terminaisons interviennent dont l'élimination d'un proton en position β du carbocation. Ces protons sont par la suite responsables d'un amorçage protique des chaînes. Les mécanismes mis en jeu et les structures résultantes sont illustrés Schéma 42.

Parmi les différentes conditions examinées, aucune ne permet la synthèse d'oligo(isoprène)s sauf éventuellement l'insertion unique d'une unité isoprénique, dans le cas de la famille 4. Considérant notre objectif d'approcher la structure 1,4 du caoutchouc naturel, nous avons décidé à ce stade d'utiliser comme monomère l'isoprène, qui est un des principaux composés organiques volatils (COV) libéré par l'*Hevea brasiliensis*.

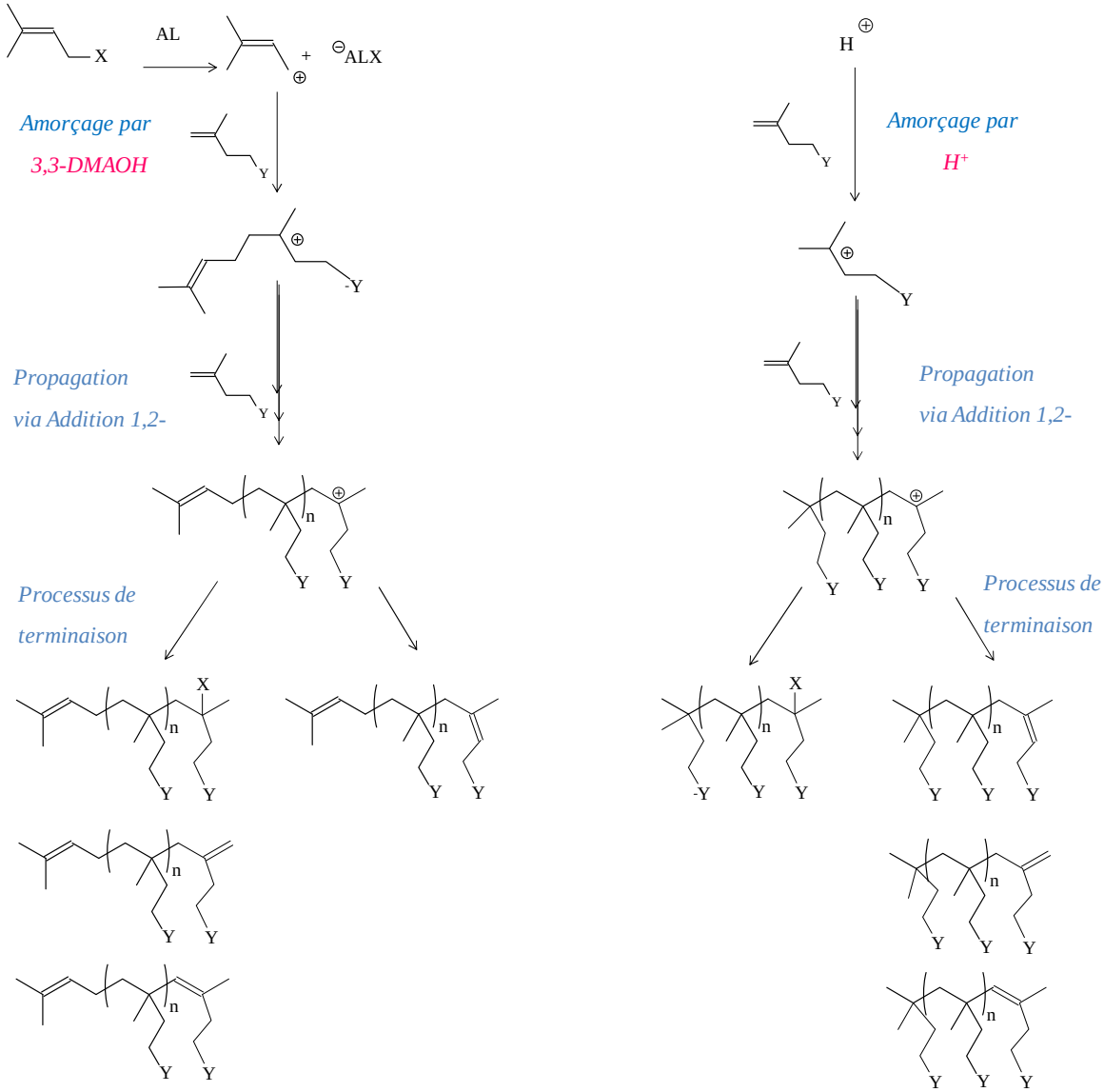


Schéma 42: Mécanismes mis en jeu en polymérisation cationique des dérivés IPY par des homologues du 3,3-DMAPP en présence d'acides de Lewis.

III. Polymérisation de l'isoprène en présence de $B(C_6F_5)_3$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, l'isoprène peut être incorporé selon différents modes d'additions. L'analyse RMN ^1H permet de distinguer les différents types d'enchaînements (1,4-; 1,2-; 3,4-) et l'analyse RMN ^{13}C de déterminer la configuration des enchaînements 1,4-(*cis*/*trans*) (Figure 17).

La polymérisation cationique de l'isoprène (et plus généralement des dienes conjugués) est sujette à de nombreuses réactions secondaires engendrant la perte de double liaisons[1-6]. Les poly(isoprène)s obtenus jusqu'à présent, par cette voie, sont constitués d'unités insaturées et d'unités saturées. Dans la littérature, les unités saturées sont rapportés être majoritairement des unités cyclisées, caractérisées en RMN ^1H par la présence de signaux larges entre 0 et 1 ppm[7].

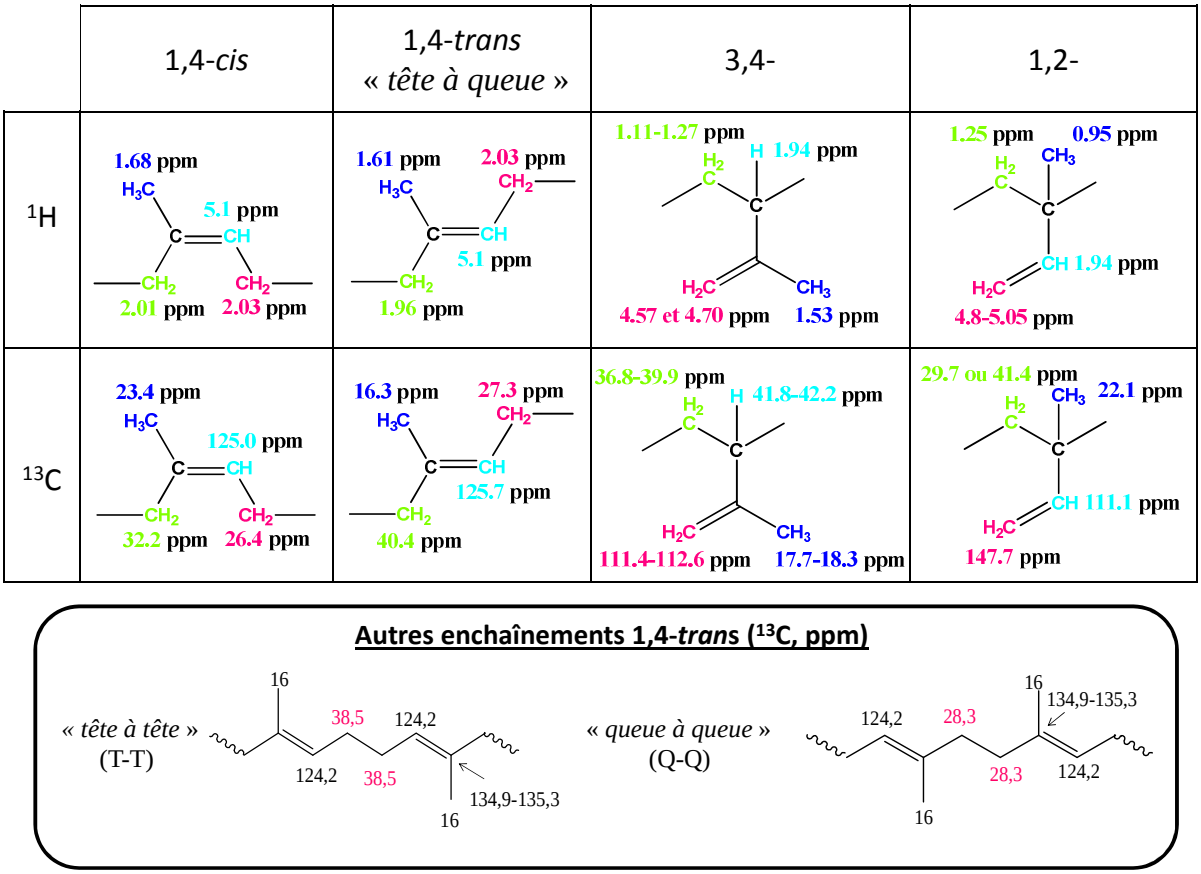


Figure 17: Déplacements chimiques correspondants aux structures isopréniques 1,4-; 1,2- et 3,4-.[2, 8-10]

III.1. Amorceurs allyliques

III.1.1. Les homologues du 3,3-DMAPP

III.1.1.1 Influence du groupe partant de l'amorceur 3,3-DMAX

III.1.1.1.1. Polymérisation sans DtBp

La polymérisation cationique de l'isoprène en présence d'amorceurs de type 3,3-DMAX associés à $B(C_6F_5)_3$ a été effectuée dans le dichlorométhane à 20°C en l'absence de piège à protons. Les principaux résultats sont rassemblés dans le Tableau 9.

Tableau 9: Polymérisation cationique de l'isoprène en présence d'homologues du 3,3-DMAPP associé à $B(C_6F_5)_3$

Exp	DMAX X =	t (h)	Rdt (%)	$\overline{Mn}$ [a] (g/mol)	Estimation d'insoluble	$\overline{D}$ [a]	DL [b] (%)	Tg [c] (°C)
1	OH	24	100	2300	*	4,5	27	3
2	Ac	24	100	3870	**	11,4	24	26
3	Br	8h	100	insoluble	****	/	17	29
4	Cl	1h	100	10960 (+forte masse)	***	17,8	21	26

Conditions de polymérisation: IP/3,3-DMAX/$B(C_6F_5)_3$ = 75/1/2, [IP] = 2 M , CH_2Cl_2, 20°C; (a) masse molaire moyenne et dispersité de la fraction soluble déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1 mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons DL déterminé par RMN ^1H (100% si pas de perte de double liaison), (c) déterminée par DSC; Estimation relative de la fraction en polymères insoluble (basée sur la difficulté de filtration au cours de la préparation des échantillons pour l'analyse SEC).*

Les polymérisations sont rapides et conduisent à la formation d'une fraction insoluble importante. La conversion totale est atteinte plus rapidement avec les amorceurs halogénés qu'avec les amorceurs oxygénés. Les résultats obtenus lors de ces premiers essais sont en adéquation avec les résultats déjà rapportés dans la littérature. Les polymères de la fraction soluble sont caractérisés par une perte importante d'insaturation en raison de réactions secondaires (cyclisation et/ou branchement). Les poly(isoprène)s obtenus sont ainsi constitués d'unités saturées (massif plus intense entre 0 et 1 ppm, Figure 18), attribuées à des unités cyclisées, en plus d'unités insaturées. La comparaison des spectres RMN ^1H des polymères solubles obtenus avec les différents amorceurs montre que les structures cyclisées sont plus nombreuses dans le cas des amorceurs halogénés (massif intense entre 0 et 1 ppm, Figure 18). La perte d'insaturation est de 83% et 79% dans le cas de Br et Cl respectivement alors qu'elle est de 76% et 73% lorsque X est un acétate ou un OH respectivement (Tableau 9). La méthode permettant de calculer le taux de doubles liaisons (DL) des polymères sera explicitée ultérieurement, par soucis de clarté (Équation 1). D'après les analyses RMN ^{13}C, Figure 19, les DLs sont de type 1,4-*trans* (-$\underline{C}H_2$-CCH_3=CH-CH_2- à 40,1 ppm et -CH_2-$C\underline{C}H_3$=CH-CH_2- à 16,3 ppm).

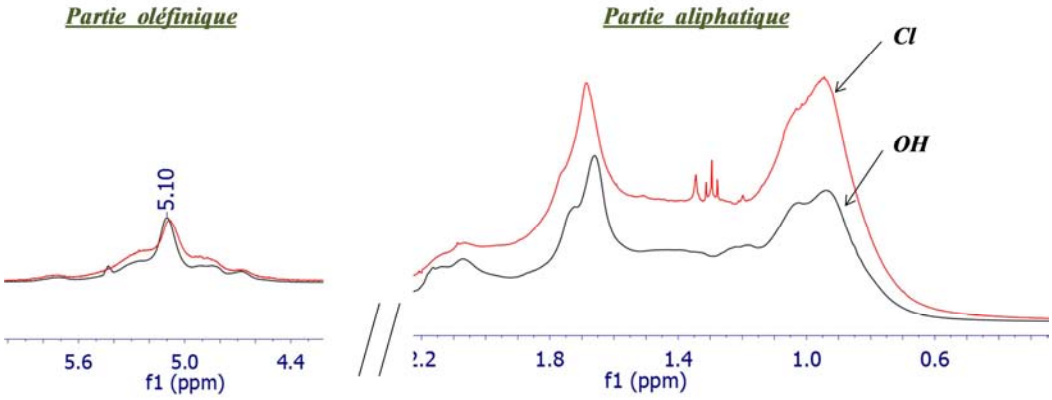
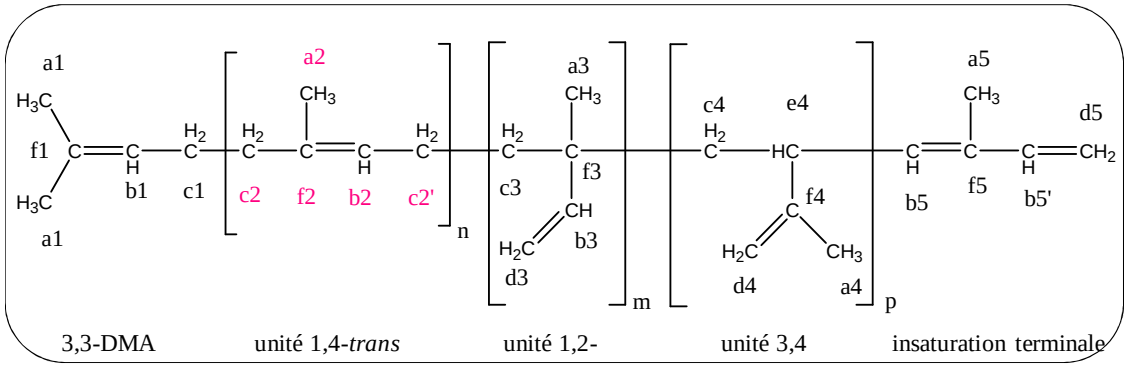


Figure 18: Superposition des spectres RMN ^{1}H de poly(isoprène)s obtenus avec les systèmes IP/3,3-DMAX/B(C_6F_5)$_3$, en l'absence de piège à proton, dans CH_2Cl_2 à 20°C (cas X = OH, Cl); Les intensités sont normalisées en prenant le pic de la partie oléfinique comme référence $CDCl_3$, 20°C).



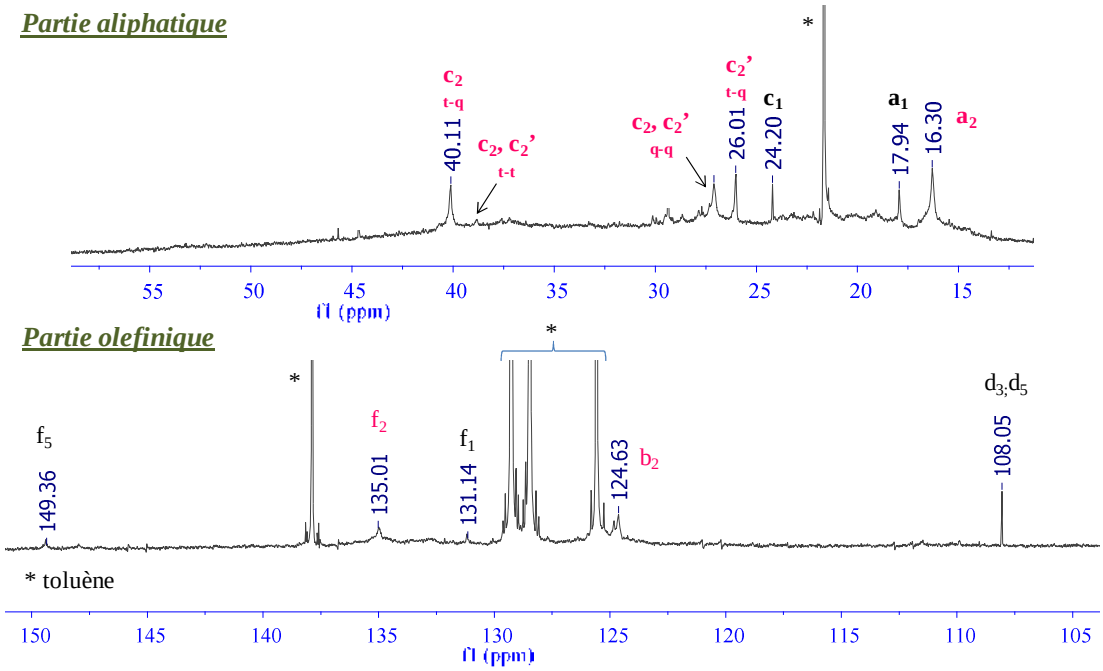


Figure 19: Spectre RMN ^{13}C des poly(isoprène)s obtenus avec les systèmes IP/3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$, en l'absence de piège à protons, dans CH_2Cl_2 à 20°C ($CDCl_3$, 20°C).

Les chaînes polymères présentent dans la fraction soluble sont caractérisées par des distributions larges et multimodales (Tableau 9 et Figure 20), signe qu'en plus de la cyclisation, des réactions de branchement se produisent conduisant à la formation d'une fraction d'insoluble (réticulation) comme déjà indiqué. Cette fraction est plus importante lorsque le groupe X des amorceurs est un halogène. Ceci laisse penser que les contres anions halogénés stabilisent moins bien les centres actifs que les contres anions oxygénés et favorisent les réactions secondaires (cyclisation, branchement, réticulation).

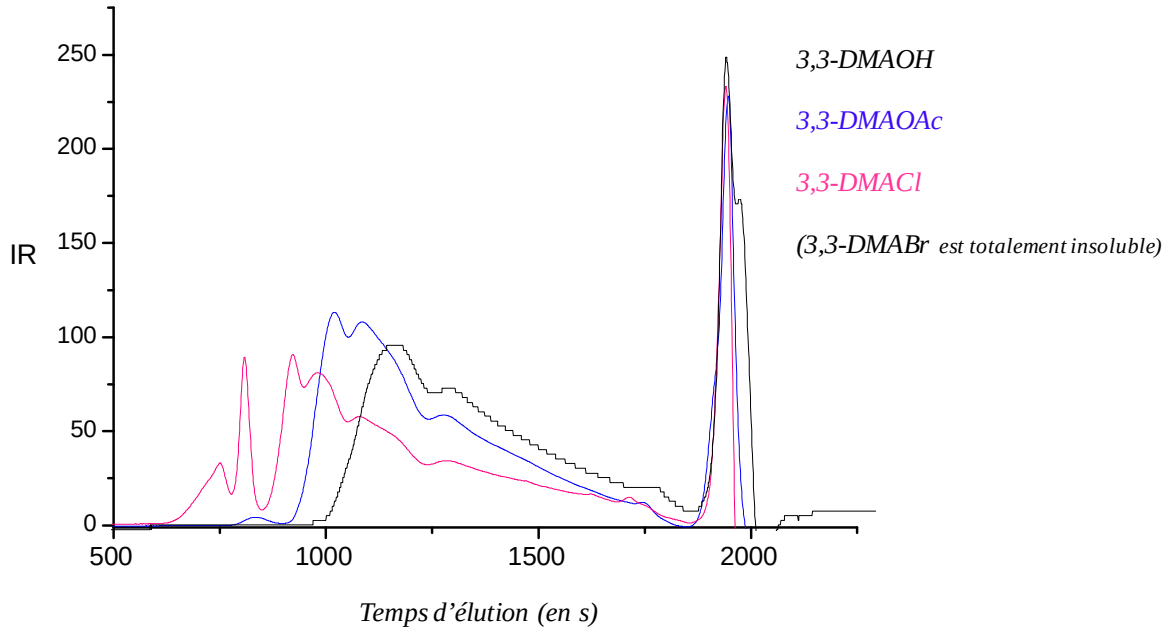


Figure 20: Superposition des spectres SEC de poly(isoprène)s obtenus avec les systèmes IP/3,3-DMAX/B(C_6F_5)$_3$, en l'absence de piège à proton, dans CH_2Cl_2 à 20°C (éluant THF, calibration polystyrène).

Les valeurs des températures de transition vitreuse (Tg) des différents polymères obtenus sont très élevées comparées à celle d'un poly(isoprène) purement 1,4-*trans* (-62°C pour le Gutta Percha). En absence de DtBp, alors que les distributions des masses obtenues par SEC pointent la présence de branchement (distribution polymodales) et de réticulation, les valeurs de Tgs, supérieures à 0°C, mettent en évidence un nombre important de réactions de cyclisation qui rigidifient les chaînes.

De cette première série de résultats, il peut être retenu que le contre-anion X apporté par l'amorceur influence fortement la polymérisation. En effet, il doit à la fois permettre l'ionisation de l'amorceur par l'acide de Lewis mais également être capable de stabiliser l'extrémité active des chaînes propageantes.

La perte de doubles liaisons DL peut être attribuée à une multitude de réactions secondaires (branchement et/ou de cyclisation) faisant intervenir un proton ou une chaîne en croissance.

III.1.1.1.2. Polymérisation en présence de DtBp

Afin d'éviter les réactions secondaires induites par des traces éventuelles d'eau, une faible quantité de piège à protons, la 2,6-di-*tert*-butyl-pyridine (DtBp), a été ajoutée. Ce projet étant la continuation d'une collaboration antérieure avec l'université d'Akron, nous avons dans un premier temps utilisé la même concentration en DtBp (0,007M) que durant l'étude menée dans l'équipe de Puskas. Le système utilisé est le suivant: IP/3,3-DMAX/B(C_6F_5)$_3$/DtBp dans un rapport de 75/1/2/0,26. Les résultats obtenus en présence de DtBp sont regroupés dans le Tableau 10.

Tableau 10: Influence de la nature du contre-ion X du 3,3-DMAX sur la polymérisation cationique d'IP dans CH_2Cl_2 à 20°C

Exp	X	Rdt (%)	Estimation d'insoluble	$\overline{Mn}$[a] (g/mol)	$\overline{D}$[a]	DL[b](%)	Tg[c](°C)
1	OH	55	-	740	1,8	53	-55
2	Ac	45	-	1080	1,9	49	-61
3	Cl	80	**	960	1,8	51	-49
4	Br	90	***	2970	2,0	42	-44

*Conditions de polymérisation: IP/3,3-DMAX/B(C_6F_5)$_3$/DtBp = 75/1/2/0,26, [IP] = 2 M, V_{total} = 15 mL, t = 24h; (a) masse molaire moyenne et dispersité de la fraction soluble déterminées par chromatographie d'exclusion stérique SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1 mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^{1}H (100% si pas de perte de double liaison), (c) déterminée par DSC; *Estimation relative de la fraction en polymères insolubles.*

Les polymérisations effectuées avec les amorceurs de type 3,3-DMAX se différencient, en présence de DtBp, par la quantité de fraction insoluble formée. En effet, les polymérisations effectuées en présence d'amorceurs halogénés conduisent à la formation d'insoluble tandis que les polymères de la fraction soluble correspondante contiennent approximativement le même taux de doubles liaisons que les polymères obtenus en présence d'amorceurs oxygénés.

Les analyses RMN ^{1}H et ^{13}C montrent que les polymères obtenus avec les différents systèmes amorçants sont de type 1,4-*trans* et possèdent des unités saturées. A titre d'exemple, les spectres ^{1}H et ^{13}C obtenus dans le cas du 3,3-DMAOH sont présentés sur la Figure 21.

A partir du spectre RMN ^{1}H, on note que la majorité des doubles liaisons est de type 1,4- (signal b_2 à 5,1 ppm, Figure 21a). En s'appuyant sur le spectre RMN ^{13}C, on constate que ces unités 1,4- sont exclusivement de configuration *trans* (-CH_2-C$\underline{CH_3}$=CH-CH_2- à 16,14 ppm et -$\underline{CH_2}$-CCH_3=CH-CH_2- à 39,87 ppm, Figure 21b) et qu'aucune trace d'unités 1,4-*cis* n'est détectée (-CH_2-C$\underline{CH_3}$=CH-CH_2- à 23,4 ppm et -$\underline{CH_2}$-CCH_3=CH-CH_2- à 32,2 ppm, Figure 21b). De plus,

les unités 1,4-*trans* sont majoritairement obtenues par des enchaînements de type « *tête à queue* » (-$\underline{CH_2}$-CCH_3=CH-CH_2-$\underline{CH_2}$-CCH_3=CH-CH_2- à 39,9 ppm, Figure 21b). Quelques enchaînement de type « *tête à tête* »[11] (-CH_2-CCH_3=CH-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH_2}$-CH=CCH_3-CH_2- à 38,6 ppm, Figure 21b) et « *queue à queue* »[11] (-CH_2-CH=CCH_3-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH_2}$-CCH_3=CH-CH_2- à 28,4 ppm, Figure 21b) sont également présents. Hormis la présence d'unités 1,4-*trans*, on observe la présence de traces d'autres signaux de type oléfinique correspondants à :

- des insaturations d'unités terminales formées par élimination d'un proton en position β (pic b_5'et d_5, Figure 21a et Figure 21b),
- la tête de chaîne 3,3-DMA (pic a_1, b_1, c_1 et f_1, Figure 21a et Figure 21b),
- des traces d'unités 1,2- (pics a_3 à 0,97 ppm, b_3 à 5,80 ppm, d_3 à 4,93 ppm Figure 21a),
- des traces d'unités 3,4- (pic d_4 à 4,64-4,71 ppm Figure 21a).

Détermination du taux de doubles liaisons:

Théoriquement, les poly(isoprène)s 1,4-*trans* devraient posséder un proton oléfinique pour sept protons aliphatiques. Cependant, on peut constater à partir de la Figure 21a que l'intégration de la région aliphatique est supérieure à sept. Ceci indique qu'on a une perte de protons oléfiniques et que le pourcentage total des DLs n'est pas de 100 %. La quantité de DL résiduelle (en %) est:

$$DL=\frac{8*x}{x+y}$$

Si $x = 1$ alors,$DL = \frac{8}{1+y}$

DL: la proportion d'unité 1,4-

x: l'aire des protons aliphatiques des unités 1,4-

y: l'aire totale des protons aliphatiques

Équation 1: Détermination du taux de double liaison dans un poly(isoprène) obtenu par polymérisation cationique.

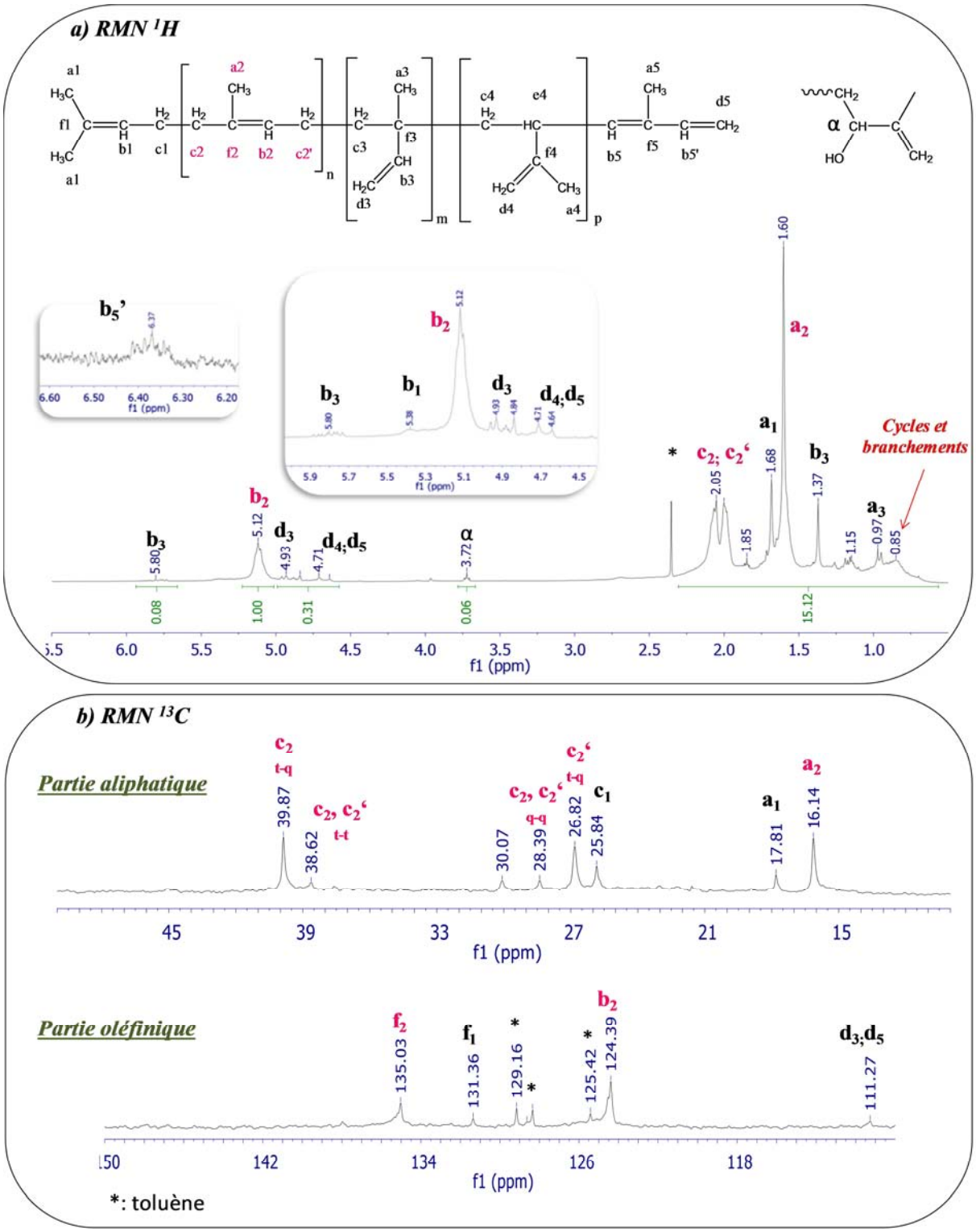


Figure 21: (a) RMN ^{1}H (b) RMN ^{13}C des poly(isoprène)s cationiques obtenus avec le système IP/3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp, dans CH_2Cl_2 à 20°C ($CDCl_3$, 20°C).

Afin de mieux comprendre l'effet du contre-ion sur la polymérisation, les cinétiques de polymérisation en présence de 3,3-DMAX (X = OH, Br et Cl) ont été examinées. Les résultats avec les systèmes, IP/3,3-DMAX/B(C_6F_5)$_3$/DtBp 75/1/2/0,26, pour une concentration en isoprène de 2 M, sont rassemblés sur la Figure 22.

Les polymérisations, sont caractérisées par :

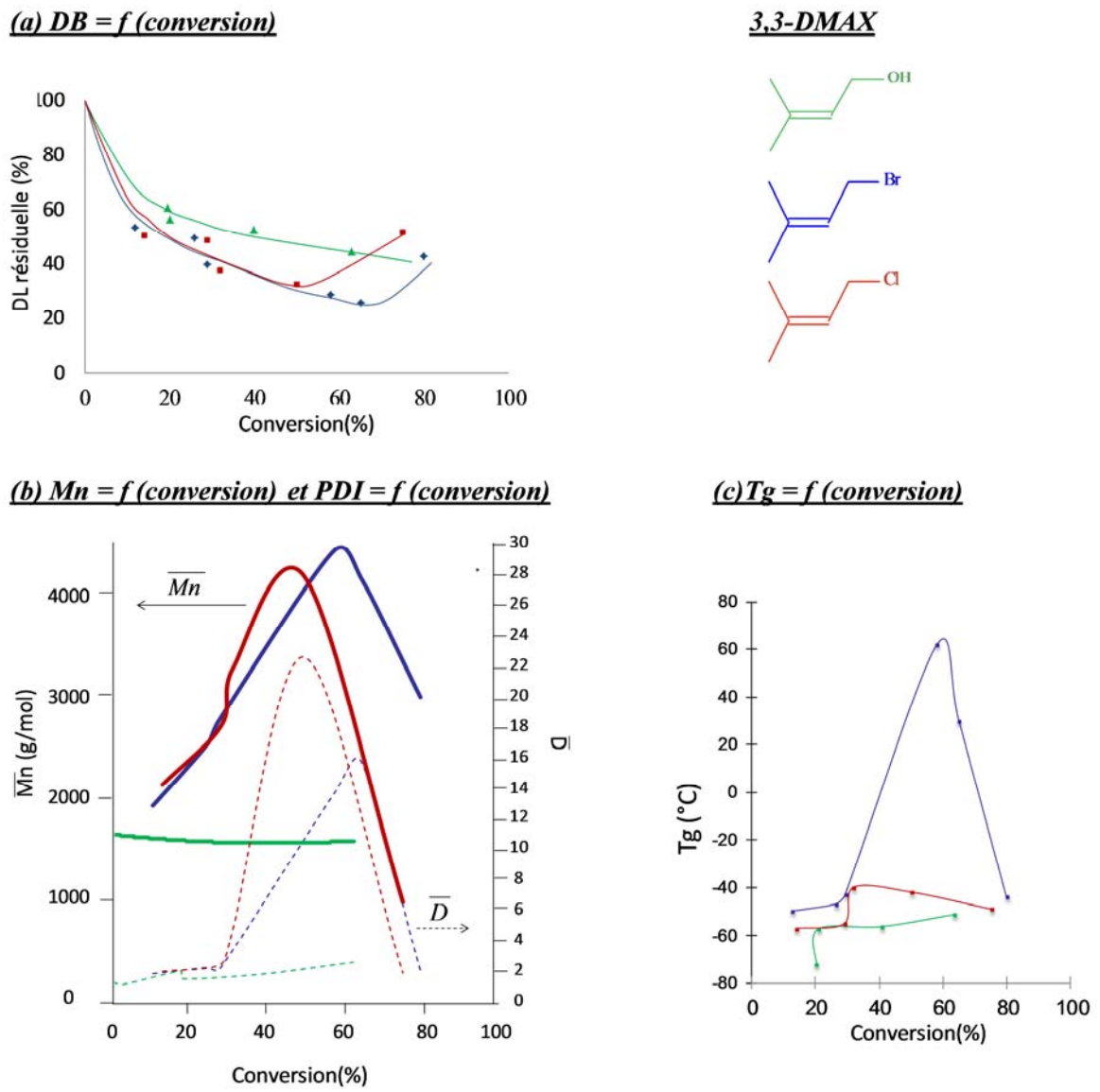
- Une perte de doubles liaisons (DL) qui augmente avec la conversion (Figure 22a). Cette perte de DL est déjà très importante à très faible conversion (seulement 50% et 55% de DLs résiduelles à 20% de conversion pour Br/Cl et OH respectivement). Cependant, le comportement est différent selon le type d'amorceur utilisé. En effet, avec OH, la perte de DL est importante à très faible conversion puis le pourcentage de DL diminue ensuite plus faiblement avec la conversion. Avec Br et Cl, la perte de DL, également très importante à faible conversion, diminue jusqu'à atteindre 70% à 50% de conversion pour Cl et 75% à 70% de conversion pour Br. A ces conversions respectives, la perte en DL passe par un minimum. Ce minimum correspond à la conversion où le maximum d'insoluble est formé. Ceci laisse penser qu'au-delà de cette conversion, la partie soluble est majoritairement composée de nouvelles chaînes ayant été amorcées par des protons (générés par des réactions de transfert), après consommation totale de DtBp (3,3-DMAX/DtBp 1/0,26). Notons qu'en présence de 0,26 équivalent de DtBp, l'utilisation du 3,3-DMAOH conduit à une polymérisation sans formation d'insoluble contrairement aux dérivés halogénés. La fraction d'insoluble observée avec les dérivés halogénés est toutefois moins importante en présence de DtBp qu'en absence de DtBp.

- L'évolution des masses molaires et des dispersités avec la conversion présentée Figure 22b varie avec le type de contre-anion X de l'amorceur. Avec l'alcool allylique, seuls des oligomères d'environ 1500 g/mol de faible dispersité sont obtenus alors qu'avec les dérivés allyliques halogénés les masses molaires ainsi que les dispersités augmentent jusqu'à atteindre 4000 g/mol et 4500 g/mol pour des conversions de 50% à 70% (Figure 22b) puis décroissent fortement. Les positions de ces maxima sont identiques à celles des minima observés pour les variations de DL en fonction de la conversion (Figure 22a). Nous pouvons en conclure que les contres ions halogénés favorisent les réactions de branchements et de réticulation. L'augmentation des masses molaires est induite par réaction de branchement plutôt que par propagation directe. Les oligomères de faibles masses molaires obtenus indépendamment de la conversion, indiquent que le transfert est déterminant.

- Des analyses DSC effectuées sur ces polymères montrent une évolution des Tgs avec la conversion (Figure 22c). Les tendances observées sont différentes selon l'amorceur 3,3-DMAX utilisé. Pour l'alcool allylique les Tgs restent relativement basses (environ -60°C), comparables à celle d'un poly(isoprène) purement 1,4-*trans* (- 62°C pour la gutta percha). On notera toutefois que la masse molaire du gutta percha ($\approx 16*10^5$ à $18*10^5$ g/mol) est nettement supérieure à celle

des oligomères obtenus avec le 3,3-DMAOH (≈ 1500 g/mol). Cependant, des informations sur la microstructure peuvent être déduites de ces valeurs des Tgs combinées au taux en DLs résiduelles, des masses molaires et des dispersités. La perte de DL avec la conversion nous indique que bien que la Tg reste autour de - 60°C, les oligomères ne sont pas purement linéaires mais contiennent des unités cyclisées pendantes ou isolées et/ou de petites branches.

Les polymères obtenus avec 3,3-DMABr et 3,3-DMACl se distinguent fortement par l'évolution et les valeurs de leurs Tgs qui suggèrent qu'ils ont des microstructures différentes. Ainsi, l'utilisation du contre-ion bromure conduit à des polymères possédant des Tgs très élevées qui suivent l'évolution des masses molaires. On peut en déduire que les polymères obtenus avec le 3,3-DMABr sont très cyclisés (Tg > 0°C), en plus d'être branchés. Avec le 3,3-DMACl, les Tgs restent relativement basses malgré la perte de doubles liaisons et l'augmentation des dispersités avec les masses molaires. Les polymères obtenus avec le 3,3-DMACl seraient eux très branchés (Tg < 0°C) mais peu cyclisés.



Conditions opératoires: IP/3,3-DMAX/B(C_6F_5)$_3$/DtBp = 75/1/2/0,26 et [IP] = 2 M, V_{total}= 15 mL; (a) DL% en fonction de la conversion, (b) Mn et D en fonction de la conversion, (c) Tg en fonction de la conversion.

Figure 22: Polymérisation cationique de l'IP avec les dérivés 3,3-DMAX en présence de B(C_6F_5)$_3$dans CH_2Cl_2 à 20°C.

De ces résultats, il peut être conclu que la polymérisation cationique de l'isoprène avec un rapport IP/3,3-DMAX/B(C_6F_5)$_3$/DtBp de 75/1/2/0,26 et [IP] = 2 M dans le dichlorométhane à 20°C, est sujette à de nombreuses réactions secondaires, incluant des réactions de transfert, de cyclisation, de branchement et de réticulation. Les poly(isoprène)s obtenus, en présence de DtBp, sont également de type 1,4-*trans* et ont des structures branchées et/ou cyclisées. Néanmoins, le contre-anion joue un rôle important dans la contribution relative de ces différentes réactions à la structure finale des poly(isoprène)s.

III.1.1.2 Influence de la concentration en réactifs

III.1.1.2.1. Recherche des conditions de concentration optimale de polymérisation

L'influence de la concentration des réactifs a été étudiée afin de minimiser autant que possible les réactions secondaires observées. Intuitivement, les polymérisations en milieu dilué devraient favoriser les réactions de cyclisation intramoléculaire tandis qu'opérer en milieu concentré devrait favoriser les réactions intermoléculaires (réactions de branchement et/ou de réticulation). Le Tableau 11, regroupe les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la concentration dans le cas des systèmes IP/3,3-DMAX/B(C_6F_5)$_3$/DtBp = 75/1/2/0,26 dans CH_2Cl_2 à 20°C.

Tableau 11: Influence de la concentration en réactifs sur la polymérisation cationique de l'IP

Exp	3,3-DMAX X =	V_{CH2Cl2} (mL)	[IP] (M)	Rdt (%)	Estimation d'insoluble	$\overline{Mn}$ [a] (g/mol)	$\overline{D}$ [a]	DL [b] (%)	Tg [c] (°C)
1		20	1,3	6		780	1,7	16	-
2		12	2	55		740	1,8	53	-55
3	OH	7	3	70	*	1680	1,9	44	-41
4		2	6	75	***	1900	2,5	71	-
5		0	10	100	****	insoluble		44	-27
6	Ac	20	1,3	18		1480	3,1	22	-
7		12	2	45		1080	1,9	49	-61
8	Cl	20	1,3	35	*	1975	2,1	36	-20
9		12	2	80	**	960	1,8	51	-49
10	Br	20	1,3	55	**	1220	3,7	39	-
11		12	2	90	***	2970	2,0	42	-44

*Conditions de polymérisation: IP/3,3-DMAX/B(C_6F_5)$_3$/DtBp = 75/1/2/0,26, n(IP)= 30 mmol, CH_2Cl_2 à 20°C,t = 24h. (a) masse molaire moyenne et dispersité de la fraction soluble déterminées par chromatographie d'exclusion stérique SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^{1}H (100% si pas de perte de double liaison), (c) déterminées par DSC; * Estimation relative de la fraction en polymère insoluble.*

L'effet de la concentration en réactifs, en maintenant le rapport IP/3,3-DMAX/B(C_6F_5)$_3$/DtBp constant, est dépendant également de la nature du contre-ion apporté par les dérivés 3,3-DMAX. Alors que la dilution du milieu est néfaste lorsque l'alcool allylique et le dérivé acétate sont utilisés celle-ci permet de diminuer la fraction d'insoluble lorsque les dérivés halogénés sont utilisés. Avec le 3,3-DMAOH (expériences 1 et 2, Tableau 11) et le 3,3-DMAOAc (expériences 6 et 7, Tableau 11), la dilution entraîne, en plus du ralentissement de la polymérisation, une perte de DL plus grande. Alors que la polymérisation en milieu dilué ([IP] = 1,3 M) semble favoriser

les réactions intramoléculaires de cyclisations avec le 3,3-DMAOH, les réactions intermoléculaires de branchement sont favorisées avec le dérivé acétate ($\overline{Mn}$ et $\overline{D}$ plus élevées). Avec les dérivés allyliques halogénés, la dilution diminue également la conversion et le taux en DL ainsi que la fraction d'insoluble. Les polymères de la fraction soluble sont moins riches en DL et possèdent une dispersité plus élevée. Comme attendu, la dilution favorise les réactions intramoléculaires de cyclisation au détriment des réactions intermoléculaires de branchement qui conduisent à la réticulation.

L'étude de l'effet de la concentration en réactifs a été poursuivie dans le cas de l'alcool allylique en maintenant le rapport IP/3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp constant. Plus la concentration en réactifs augmente plus la vitesse de polymérisation augmente. L'effet de la concentration n'est bénéfique que jusqu'à un certain seuil. Comme nous venons de le voir, un passage d'une concentration en isoprène de 1,3 M à 2 M permet d'améliorer nettement les polymérisations. Des poly(isoprène)s ayant de plus forts taux en DL sont obtenus. Pour des concentrations en IP supérieures à 2 M, la formation de polymère insoluble est observée, dont la proportion augmente avec la concentration en monomère. On peut donc conclure qu'en milieu dilué, la cyclisation est privilégiée tandis qu'en milieu concentré ([IP] > 2 M), les réactions de branchement et de réticulation sont les réactions prépondérantes et conduisent à des polymères branchés (caractérisés par des dispersités élevées) et/ou réticulés (Tableau 11) tandis que le taux en DL reste élevé. Il est à noter que cette dernière valeur n'est représentative que de la fraction soluble (minoritaire comparée à la fraction insoluble) qui est composée de polymères amorcés par les protons issus des réactions de transfert. Les microstructures des poly(isoprène)s obtenus sont identiques à celle obtenue jusqu'à présent. Les poly(isoprène)s sont composés d'unités saturées et d'unités 1,4-*trans* majoritairement d'enchaînement de type « *tête à queue* ». Certains enchaînements de types « *tête à tête*» et « *queue à queue*» sont également observés. Les poly(isoprène)s se différencient seulement par la proportion en unités insaturées par rapport aux unités saturées qui est en lien direct avec la perte de d'insaturations.

L'analyse des oligomères obtenus (fraction soluble) par spectrométrie de masse MALDI-TOF confirme que l'unité répétitive des différentes familles obtenues est une unité isoprène, de 68 g/mol (Figure 23). Cette analyse met également en évidence l'intervention de réactions intensives de transfert par β-élimination. En effet, deux familles de produits sont observées. La famille majoritaire (**F$_1$**), quel que soit le groupement X de l'amorceur, est terminée par des doubles liaisons conjuguées en bout de chaîne (Figure 23). La famille minoritaire (**F$_2$**) correspond à des chaînes terminées par un groupement hydroxyle, provenant soit de l'amorceur soit de la

solution de KOH dans le méthanol utilisée pour désactiver les polymérisations. Aucune condition n'a permis d'augmenter de manière significative la proportion en chaînes fonctionnalisées. Cependant, l'utilisation de l'alcool en tant qu'amorceur permet d'obtenir une fraction de chaînes fonctionnalisées plus importante qu'en utilisant un bromure. Ces interprétations peuvent être toutefois faussées par la technique d'analyse. En effet, les groupements allyliques halogénés, sont sensibles aux conditions d'ionisation MALDI-TOF et peuvent être éliminés au cours de l'analyse conduisant à une insaturation terminale identique à celle formée par réaction de transfert.

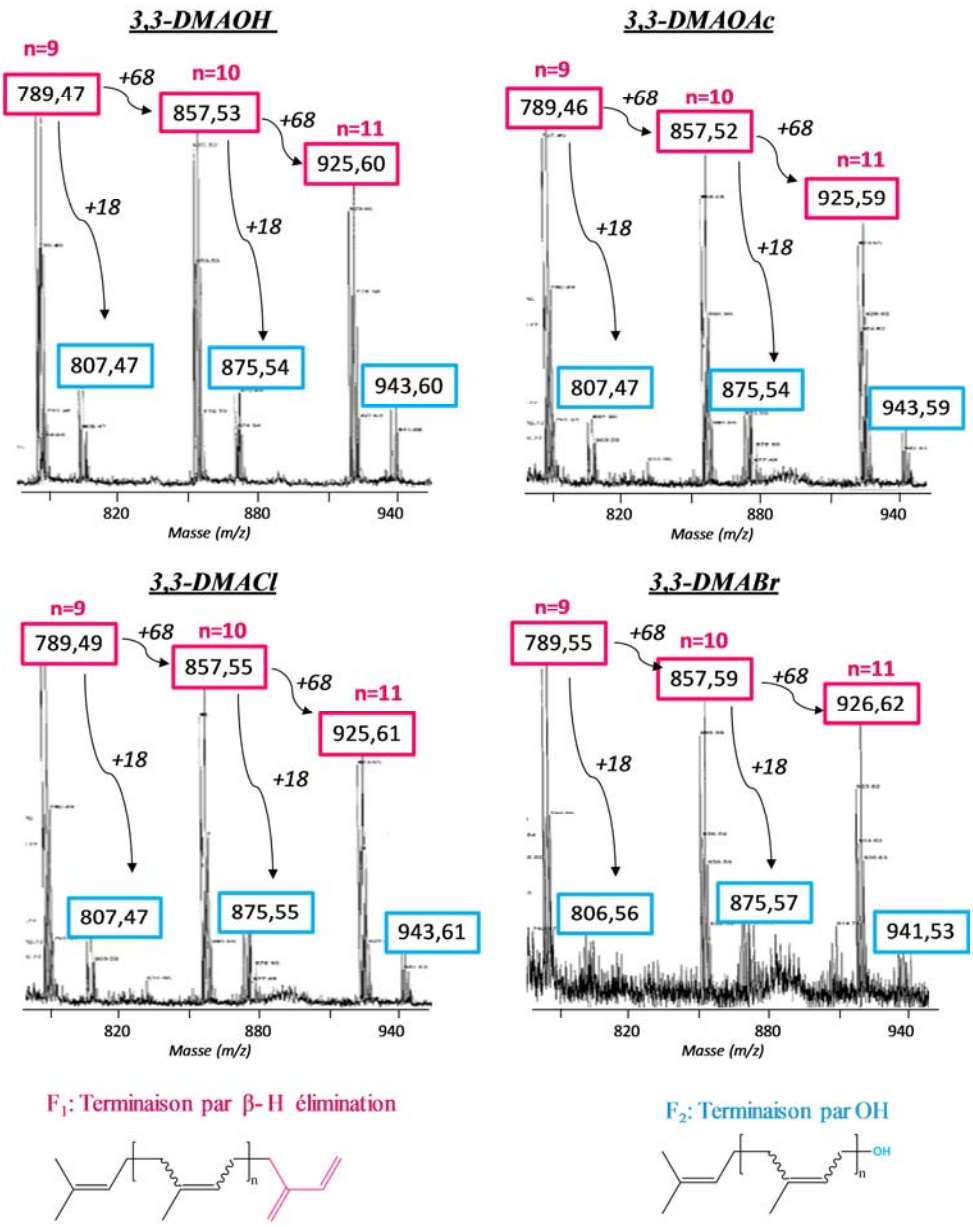


Figure 23: Spectres MALDI-TOF des poly(isoprène)s obtenus avec les systèmes IP/3,3-DMAX/B(C_6F_5)$_3$/DtBp 75/1/2/0,26 et [IP] = 1,3 M, dans le dichlorométhane à 20°C(agent ionisant: Ag).

De cette étude, nous pouvons déduire que, pour un rapport IP/3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp de 75/1/2/0,26 dans le dichlorométhane à 20°C:

- opérer en milieu dilué est nécessaire lorsque le contre-ion est un halogène afin de minimiser les réactions de branchement et de réticulation.
- l'alcool allylique permet un meilleur contrôle de la polymérisation. La concentration en isoprène optimale, permettant de minimiser les réactions secondaires, est de 2 M.

Le système de référence adopté pour poursuivre ces études est le suivant: IP/3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp (75/1/2/0,26) avec [IP] = 2 M.

III.1.1.2.2. Influence du rapport IP/3,3-DMAX/B(C_6F_5)$_3$ ([DtBp]=0,007 M constant)

Partant de notre système de référence, nous avons étudié l'influence des proportions relatives des réactifs IP/3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$, en présence de 0,007 M en DtBp. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la quantité d'acide de Lewis, puis nous avons fait varier la concentration en monomère. Ces résultats sont illustrés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Influence du rapport IP/3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$

Exp	3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$	Rdt (%)	$\overline{Mn}$[a] (g/mol)	$\overline{D}$[a]	DL[b] (%)
Référence	1/2	55	740	1,8	52
1	1/1	< 5	1165	2,9	47
2	0,5/1	45	1640*	2,2	42

*Conditions de polymérisation: IP/3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp = 75/3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$/0,26, [IP]= 2 M, V_{total} = 15 mL, 24h dans CH_2Cl_2 à 20°C; (a) masse molaire moyenne et dispersité de la fraction soluble déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^{1}H (100% si pas de perte de double liaison);*présence d'une petite fraction insoluble.*

a) Influence du rapport amorceur/acide de Lewis

L'utilisation d'un seul équivalent de B(C_6F_5)$_3$ par rapport à l'amorceur (expérience 2, Tableau 12) diminue fortement la conversion et conduit à un polymère caractérisé par une distribution large et bimodale (Figure 24) ainsi qu'un nombre de DL plus faible comparé au polymère obtenu lorsque deux équivalents en B(C_6F_5)$_3$ sont engagés (expérience 1, Tableau 12).

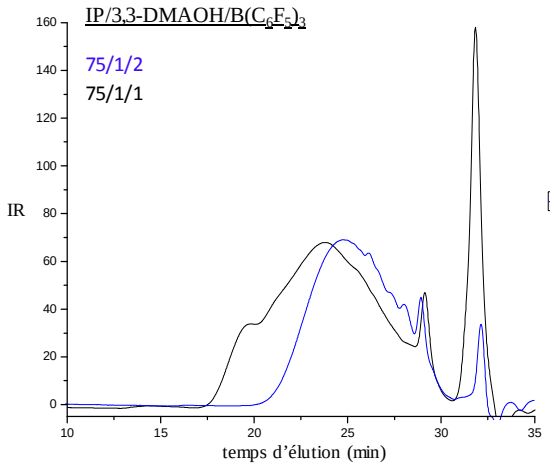


Figure 24: Superposition des SEC illustrant l'influence de la quantité de B(C_6F_5)$_3$.

Ce résultat laisse penser qu'un équivalent d'acide de Lewis par rapport à l'amorceur n'est pas suffisant pour conduire à un amorçage rapide. Pour confirmer ce point, des mélanges 3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$, à différents rapports, ont été analysés par RMN du proton (Figure 25). Comme on peut le voir, le proton du groupement hydroxyle se déplace vers les champs faibles lorsque l'acide de Lewis B(C_6F_5)$_3$ (AL) est ajouté au 3,3-DMAOH et ce déplacement augmente avec la quantité d'acide de Lewis ajoutée. Ceci met en évidence une interaction entre l'amorceur allylique et AL avec formation d'un complexe 3,3-DMAOH.AL (pics a', b', c', d'). On peut également noter l'apparition de signaux correspondant à la formation d'isoprène (IP) (pics e, f, g, h) dès l'ajout de plus d'un équivalent d'AL. La formation d'isoprène peut être considérée comme une preuve indirecte de la cationisation du 3,3-DMAOH *via* abstraction du groupement hydroxyle par B(C_6F_5)$_3$ (Schéma 43).

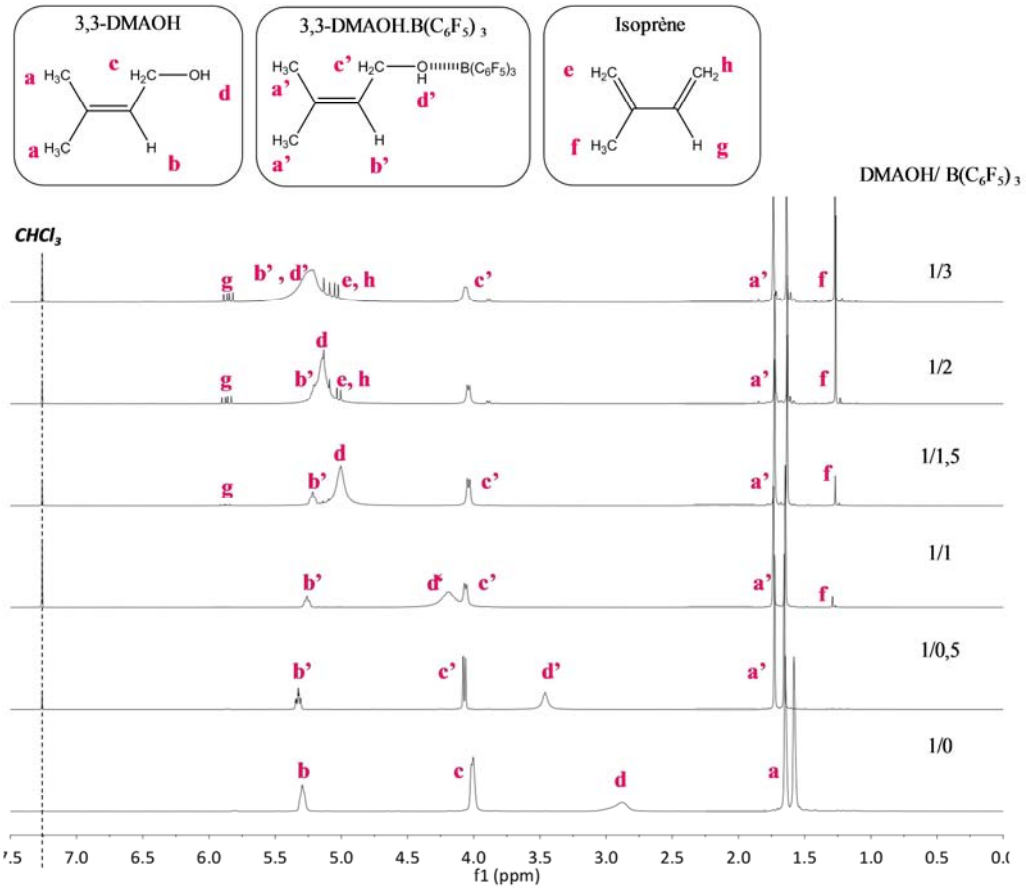


Figure 25: Spectres RMN ^{1}H obtenus 5 min après mélange entre 3,3-DMAOH et $B(C_6F_5)_3$ avec différents rapports, (CD_2Cl_2, 20°C).

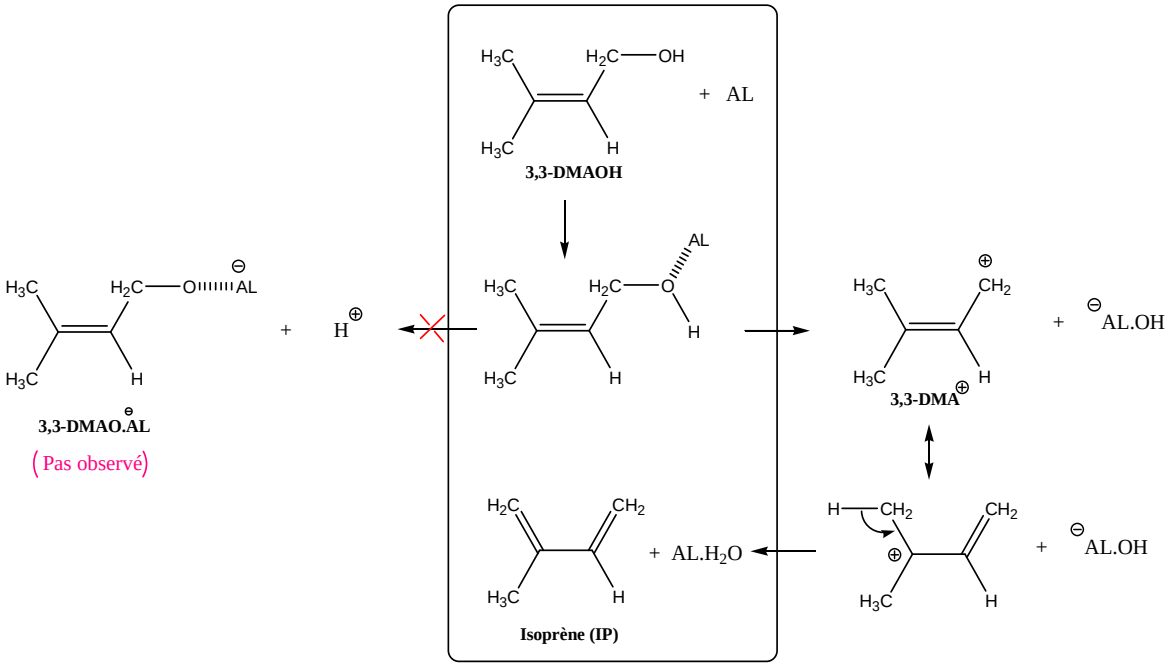


Schéma 43: Mécanismes mis en jeu durant l'étape d'amorçage (AL: $B(C_6F_5)_3$).

Il est important de préciser que la consommation du 3,3-DMAOH est représentative de l'ionisation du 3,3-DMAOH par $B(C_6F_5)_3$. Toutefois, la consommation du 3,3-DMAOH aurait pu

être également due à une attaque du 3,3-DMAOH par un carbocation 3,3-DMA$^+$ issu de l'ionisation de l'alcool allylique par l'acide de Lewis. Dans ce cas, deux molécules de 3,3-DMAOH seraient consommées dont une seule seulement serait représentative de l'ionisation. Si cela était le cas, au moins un des alcools non allyliques et/ou allyliques représentés Schéma 44 devrait être observé. Hors aucun de ces produits n'est observé.

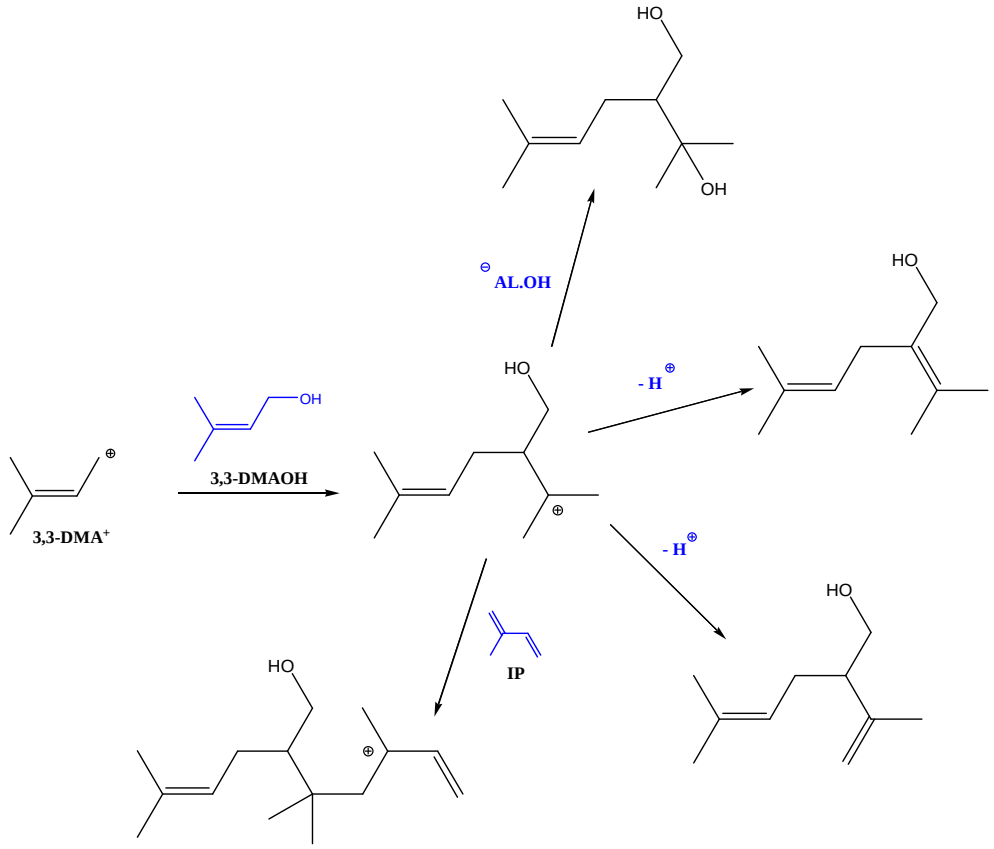


Schéma 44: Ionisation partielle du 3,3-DMAOH par $B(C_6F_5)_3$ et consommation du 3,3-DMAOH en tant que « monomère »; (AL: $B(C_6F_5)_3$).

Les cinétiques de disparition du 3,3-DMAOH en présence de $B(C_6F_5)_3$, accompagnée par la formation d'isoprène suivie de sa consommation, ont été suivies en utilisant pour rapports 3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$ de 1/1 et 1/2, Figure 26. On remarque qu'un équivalent de $B(C_6F_5)_3$ conduit à une cationisation lente du 3,3-DMAOH (conversion non totale au bout de 7h) alors qu'une disparition totale en quelques minutes intervient en présence de deux équivalents de $B(C_6F_5)_3$.

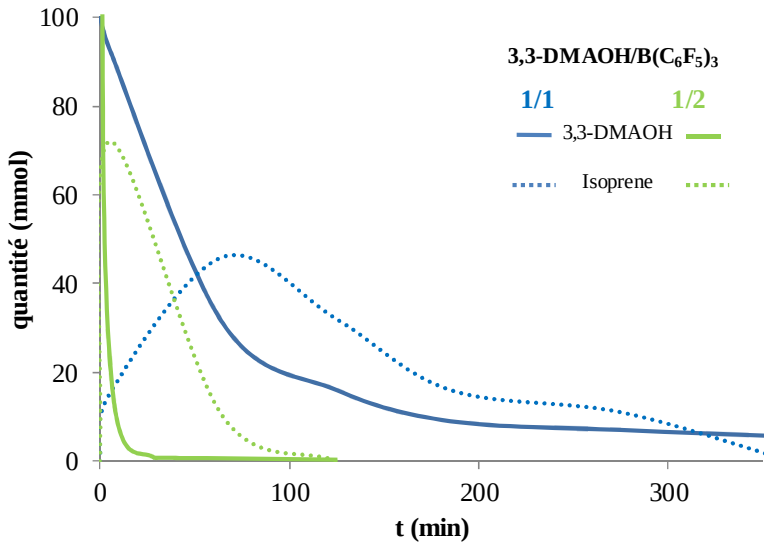


Figure 26: Suivi de la cationisation du 3,3-DMAOH en présence de $B(C_6F_5)_3$ et quantification de l'isoprène au cours du temps (rapports 1/1 et 1/2).

Ainsi, deux équivalents de $B(C_6F_5)_3$ sont nécessaires pour obtenir un amorçage rapide et diminuer les réactions de branchement.

b) Influence du rapport monomère/amorceur

Lorsque que le rapport IP/3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$ varie de 75/1/2 à 75/0,5/1, pour une concentration en IP constante, le nombre d'espèces actives diminue. Ceci se traduit par un ralentissement de la vitesse de polymérisation tandis que les réactions secondaires sont amplifiées. En effet, les distributions des masses molaires augmentent et les polymères possèdent moins de doubles liaisons, signe que les réactions de branchement et/ou de cyclisation augmentent.

Les microstructures des poly(isoprène)s obtenus sont identiques à celle obtenue jusqu'à présent. Les poly(isoprène)s sont composés d'unités saturées et d'unités 1,4-*trans* majoritairement d'enchaînement de type « *tête à queue* ». Certains enchaînements de types « *tête à tête*» et « *queue à queue*» sont également observés. Les poly(isoprène)s se différencient seulement par:

- la proportion relative des unités insaturées par rapport aux unités saturées, en lien direct avec la perte d'insaturations.

- la proportion relative de la fraction soluble par rapport à la fraction insoluble. Cette dernière est absente pour un rapport IP/3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$/DtBp de 75/1/2/0,26 et apparait lorsque le rapport monomère/amorceur augmente.

En conséquence, le système de référence retenu pour la suite de l'investigation est IP/3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp, selon les proportions en réactifs suivantes: 75/1/2/0,26 et [IP] = 2 M, dans le dichlorométhane.

A l'aide de ce système, nous avons recherché quels paramètres (polarité et nature du solvant, température, ajout d'additifs) pouvaient permettre de réduire les réactions secondaires.

III.1.1.3. Influence de la polarité et de la nature du solvant

L'effet de la polarité mais également de la nature du solvant (aliphatique et aromatique) a été examiné. Des polymérisations ont été effectuées dans des mélanges 75/25 et 50/50 (CH_2Cl_2/méthylcyclohexane) ainsi que dans des solvants aromatiques tels que le chlorobenzène (ClBz, polarité inférieure au dichlorométhane) et le trifluorotoluène (TFT, polarité comparable au dichlorométhane). Les constantes diélectriques des solvants et des mélanges de solvants, ε_s, utilisés sont indiquées dans les Tableau 13 et Tableau 14.

III.1.1.3.1. Influence de la polarité du solvant

Tableau 13: Influence de la polarité du solvant sur la polymérisation cationique de l'IP à 20°C

Exp	Solvant CH_2Cl_2/méthylcyclohexane	t (h)	ε_s	Rdt (%)	$\overline{Mn}$[a] (g/mol)	$\overline{D}$[a]	DL[b] (%)	Tg[c] (°C)
Référence	100/0	24	8,9	55	740	1,8	52	-55
1		72		63	1600	2,6	44	-50
2	75/25	24	7,2	17	1120	1,6	60	-52
3		72		36	1260	1,6	57	-40
4	50/50	24	5,5	12	1120	1,6	69	-52
5		72		19	1030	1,4	65	-63

Conditions de polymérisation: IP/3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp 75/1/2/0,26, [IP] = 2 M; V_{total} = 15 mL (a) déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1 mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^{1}H (100% si pas de perte de double liaison), (c) déterminées par DSC.

L'abaissement de la polarité se traduit par de plus faibles conversions. Les polymères obtenus dans les mélanges de solvants possèdent plus de DL et des distributions plus étroites que les polymères obtenus dans le dichlorométhane seul. Ces résultats laissent penser que l'abaissement de la polarité (à 20°C), permet une réduction des réactions secondaires conduisant à la perte des doubles liaisons. Si l'on compare les polymérisations réalisées dans les mélanges (75/25) et (50/50) CH_2Cl_2/méthylcyclohexane pour des conversions relativement proches (expériences 2 et 5), on remarque que plus la polarité est basse plus les polymères sont riches en DL (65% contre 60%) et ont une dispersité plus faible (1,4 contre 1,6). Les oligomères obtenus dans le mélange

50/50 sont caractérisés par une Tg de -63°C contre -52°C dans le mélange 75/25. Ces derniers points suggèrent que ce sont plutôt les réactions de branchement qui sont réduites.

Aucune différence microstructurale notable n'a été observée par RMN. Tous les poly(isoprène)s sont constitués d'unités insaturées et d'unités saturées dont la proportion est reliée aux taux de doubles liaisons fournis Tableau 13. Seules les unités insaturées sont détectées par RMN du carbone. Elles correspondent majoritairement à des unités 1,4-*trans* de type « *tête à queue* », des unités 1,4-*trans* de types « *tête à tête*» et « *queue à queue*» sont également observées. Les unités saturées, attribuées à des unités cyclisées, sont uniquement détectées par l'apparition du massif entre 0 et 1 ppm et la perte de doubles liaisons par RMN ^{1}H, comme dans les études précédentes.

III.1.1.2.2. Influence de la nature du solvant

Tableau 14: Influence de la nature du solvant sur la polymérisation cationique de l'IP à 20°C

Exp	3,3-DMAX X=	Solvant	ε_s	Rdt (%)	Estimation d'insoluble	$\overline{Mn}^a$ (g/mol)	$\overline{D}^a$	DL^b (%)	Tg^c (°C)
Référence	OH	CH_2Cl_2	8,9	55		740	1,8	52	-55
1		ClBz	5,6	84	*	1850	2,6	56	-40
2		TFT	9,2	95	*	1460	1,8	40	-20
3	Br	CH_2Cl_2	8,9	90	***	2970	2,0	42	-44
4		ClBz	5,6	98	****	3156	7,4	38	4
5	Cl	CH_2Cl_2	8,9	80	**	960	1,8	51	-49
6		ClBz	5,6	90	***	2865	5,4	38	-11

*Conditions de polymérisation: IP/3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp 75/1/2/0,26, [IP] = 2 M, V_{total} = 15 mL, t = 24h; (a) déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1 mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^{1}H (100% si pas de perte de double liaison), (c) déterminées par DSC;*Estimation relative de la fraction en polymère insoluble.*

Les conversions sont plus élevées lorsque les polymérisations sont effectuées dans les solvants polaires aromatiques comparées à celles obtenues dans les solvants polaires aliphatiques (Tableau 14). Cet accroissement de la conversion peut être expliqué par une meilleure solubilisation de l'acide de Lewis dans les solvants aromatiques. Toutefois, on peut noter la formation d'une fraction de polymères insolubles tandis que les polymères solubles possèdent des distributions de masses molaires larges et bimodales (Figure 27).

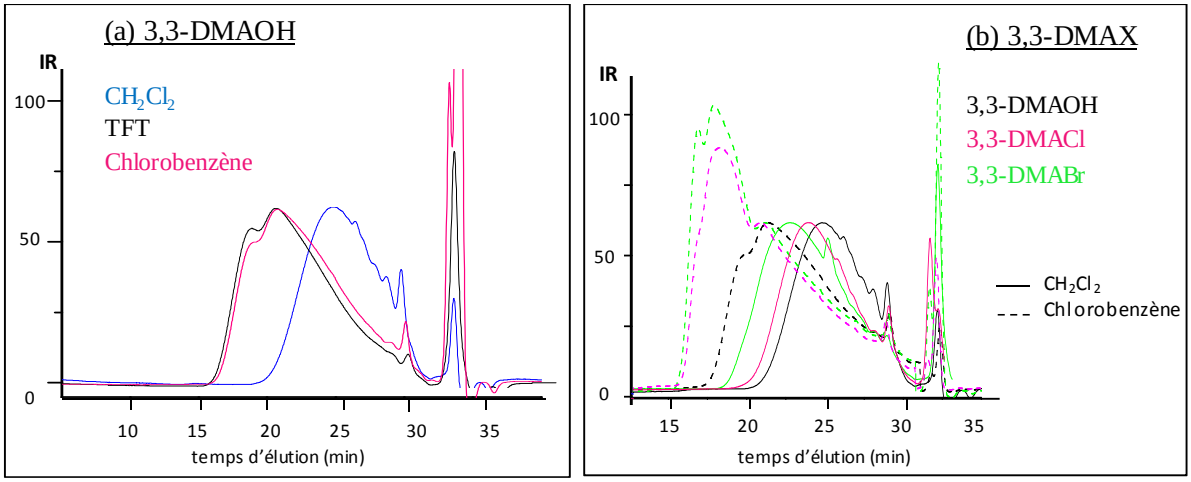


Figure 27: Spectres SEC de poly(isoprène)s obtenus avec un rapport IP/3,3-DMAX/B(C_6F_5)$_3$/DtBp de 75/1/2/0,26 à 20°C (Calibration PS, éluant THF). Etude de l'influence du solvant; (a) IP/3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$ et (b) IP/3,3-DMAX/B(C_6F_5)$_3$.

En présence de 3,3-DMAOH comme amorceur, la perte de contrôle est plus importante dans le TFT (DL% = 40, Tg = - 20°C) qui a une polarité comparable à celle du CH_2Cl_2 que dans le chlorobenzène (DL% = 56, Tg = - 40°C) ayant une polarité comparable à celle du mélange 50/50 (CH_2Cl_2/méthylcyclohexane) (Tableau 14). Une fois de plus, on constate qu'opérer, à 20°C, dans un milieu ayant une polarité inférieure à celle du dichlorométhane permet un meilleur contrôle de la polymérisation de l'isoprène par voie cationique.

Indépendemment du solvant utilisé (polarité, aliphatique ou aromatique), les oligomères sont caractérisés par la présence d'unités insaturées et d'unités saturées (branchées et/ou cyclisées). Les motifs insaturés sont principalement constitués d'unités 1,4-*trans* de type « *tête à queue* » (-$\underline{CH_2}$-CCH_3=CH-CH_2-$\underline{CH_2}$-CCH_3=CH-CH_2-, signal RMN ^{13}C à 39,9 ppm; Figure 28). Seules des traces d'enchaînements de type « *tête à tête* » (-CH_2-CCH_3=CH-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH_2}$-CH=CCH_3-CH_2-, signal RMN ^{13}C à 38,6 ppm) et « *queue à queue* » (-CH_2-CH=CCH_3-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH_2}$-CCH_3=CH-CH_2-, signal RMN ^{13}C à 24,8 ppm) sont présents. Hormis la présence d'unités 1,4-*trans*, des unités 1,2- (pics a_3, b_3, d_3 et f_3) et 3,4- (pic a_4, c_4, d_4 et f_4) sont détectées à l'état de trace. Enfin, des signaux de faible intensité correspondants à des insaturations terminales provenant d'élimination de protons en position β (pic d_5) et au fragment amorceur 3,3-DMA (pic a_1, c_1, d_1 et f_1) sont également observés.

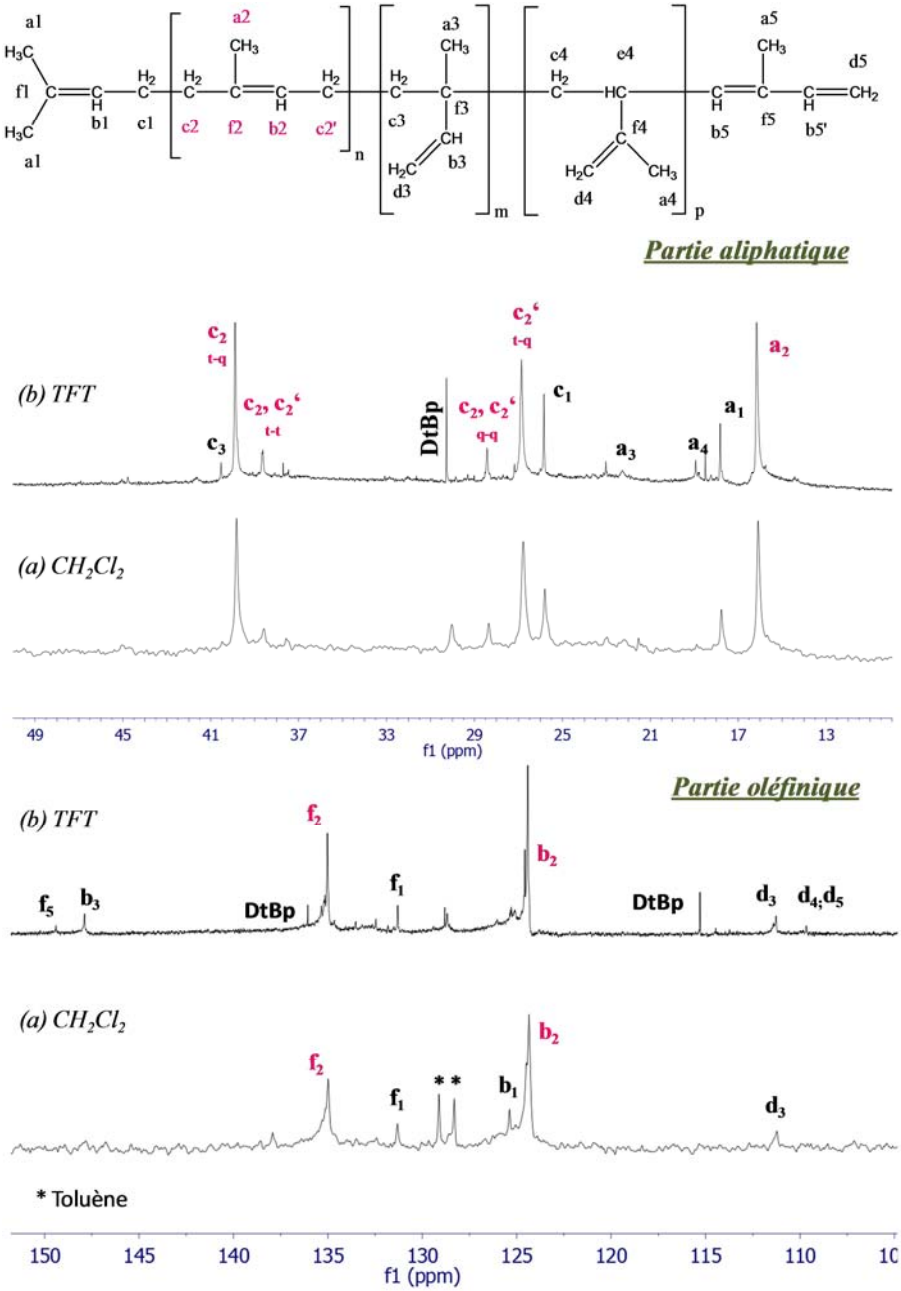


*Figure 28: Spectres RMN ^{13}C des oligo(isoprène)s obtenus dans différents solvants, (a) dans le CH_2Cl_2 et (b) dans le TFT ($CDCl_3$, 20°C) ; * correspond au toluène utilisé pour laver le polymère de $B(C_6F_5)_3$*

L'analyse MALDI-TOF, Figure 29, apporte des informations sur les groupements terminaux correspondants à l'étape d'amorçage et l'étape de terminaison. Les polymères obtenus dans les différents types de solvant présentent des spectres similaires avec trois familles de chaînes possédant des extrémités de chaîne distinctes:

- Famille **F_1**, famille majoritaire, correspond à des chaînes résultant d'une réaction de transfert;
- Famille **F_2**, correspond à des chaînes terminées par un groupement hydroxyle;

➢ Famille **F$_3$**, famille minoritaire, correspondant à des chaînes terminées par un groupement méthoxy (provenant du méthanol, agent désactivant).

Ces résultats indiquent que les réactions de transfert sont importantes lors de la polymérisation cationique de l'isoprène à 20°C.

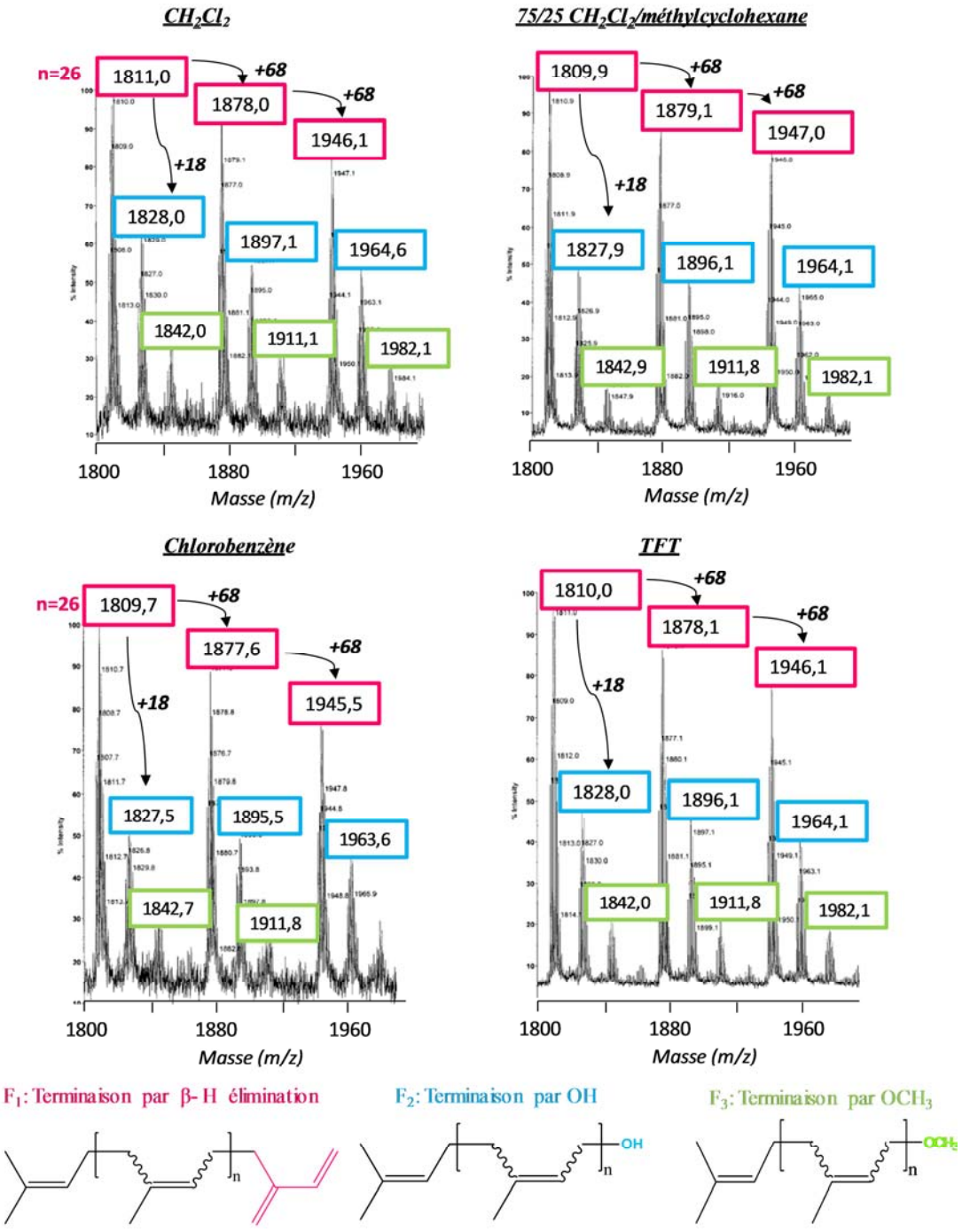


Figure 29: Spectres MALDI-TOF des poly(isoprène)s obtenus en présence du système 3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$ dans divers solvants (agent ionisant: Ag).

III.1.1.3. Conclusion

Indépendemment des conditions utilisées (nature de l'amorceur, concentration en réactifs, nature du solvant), les oligomères sont caractérisés par la présence d'unités insaturées et d'unités saturées (branchées et/ou cyclisées). Les motifs insaturés sont principalement constitués d'unités 1,4-*trans* de type « *tête à queue* ». Seules des traces d'enchaînements de type « *tête à tête* » et « *queue à queue* » sont présents. Hormis la présence d'unités 1,4-*trans*, des unités 1,2- et 3,4- sont détectées à l'état de trace. Enfin, des signaux correspondants à des insaturations terminales provenant d'élimination de protons en position β sont également observés. Toutefois, l'utilisation d'amorceurs de type 3,3-DMAX conduit à la présence d'un fragment amorceur de même masse que celui obtenu par amorçage protonique sur l'isoprène (Schéma 45). Ainsi, la distinction entre les chaînes amorcées par le fragment dû à l'amorceur et celles amorcées par un proton n'est pas possible par analyse MALDI-TOF

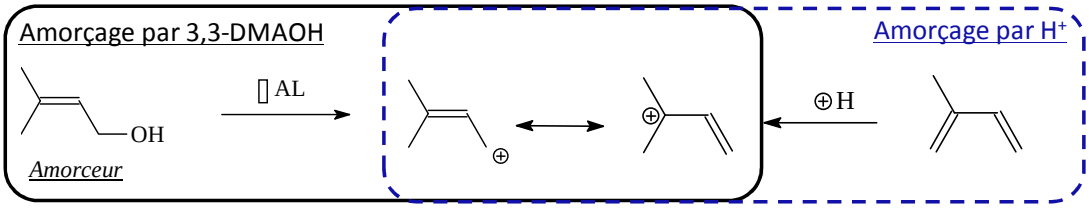


Schéma 45: Illustration de l'amorçage direct et de l'amorçage secondaire protonique.

Afin de clarifier le mode d'amorçage, nous avons décidé de changer d'amorceur allylique. Notre choix s'est porté sur l'amorceur 2-cyclohexylidène éthanol (cycloOH). Ce dérivé allylique conduit à des chaînes différenciables, par spectrométrie de masse MALDI-TOF, de celles amorcées par un proton.

III.1.2. Le 2-cyclohexylidène éthanol (cycloOH)

III.1.2.1. Synthèses des cycloOH

La synthèse de cet amorceur est détaillée dans la partie expérimentale. L'alcool est obtenu par réduction de l'ester commercial par l'hydrure de diisobutyl aluminium, DIBAL (Schéma 46). Le produit est ensuite purifié sur colonne de silice (20/80 acétate d'éthyle/heptane). La structure du produit est a été confirmée par RMN ^{1}H (Figure 30). Le rendement de la réaction, en produit purifié est d'environ 50%.

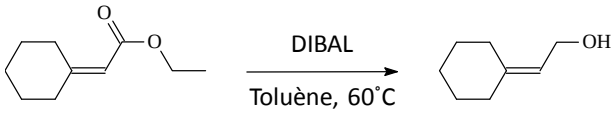


Schéma 46: Schéma réactionnel de la synthèse du 2-cyclohexylidène éthanol (cycloOH).

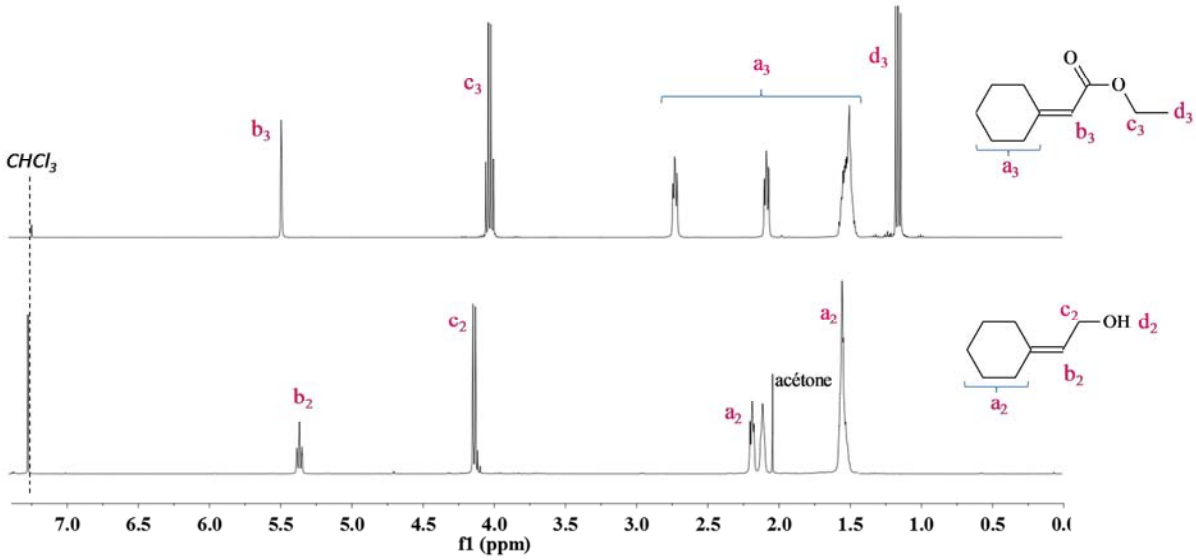


Figure 30: Spectre RMN ^{1}H l'acétate d'éthylcyclohexylidène et du 2-cyclohexylidène éthanol.

III.1.2.2. Polymérisations amorcées avec le système cycloOH/B(C_6F_5)$_3$ à 20°C

Nous avons commencé par examiner la polymérisation de l'isoprène à 20°C dans les conditions similaires à celles utilisées avec les dérivés 3,3-DMAX à savoir: IP/cycloOH/B(C_6F_5)$_3$ dans les proportions 75/1/2, dans le dichlorométhane à 20°C. A partir de ce système, les influences de la DtBp et de la concentration en réactifs ont été étudiées. Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau 15.

Tableau 15: Polymérisation cationique de l'isoprène amorcée par le système cycloOH/B(C_6F_5)$_3$ dans le dichlorométhane à 20°C

Exp	IP/cycloOH/B(C_6F_5)$_3$	[DtBp] (M)	[IP] (M)	Rdt (%)	$\overline{Mn}$ [a] (g/mol)	$\overline{D}$ [a]	DL [b] (%)
1		0		50	1270	2,7	26
2	75/1/2	0,007	1,3	34	870	2,1	49
3		0,014		<5%	-	-	-
4	75/1/1	0,007		15	910	1,7	55
5	75/1/2	0,007	2	60	1740	1,5	59

Conditions de polymérisation: CH_2Cl_2, V_{total} = 15 mL, t = 24h;(a) déterminées par chromatographie SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^{1}H (100% si pas de perte de double liaison).

II.1.2.2.1. Influence de la DtBp

a) Effet sur la conversion

Comme observé avec les amorceurs 3,3-DMAX, l'ajout de DtBp diminue la vitesse de polymérisation par réduction de l'amorçage protonique. En 24h, la conversion passe de 50% à 34% en présence de 0,26 équivalent de DtBp (expériences 1 et 2) et est quasi nulle en présence de 0,5 équivalent (expérience 3).

b) Effet sur la microstructure

En l'absence de DtBp, une légère fraction insoluble est observée. Les oligo(isoprène)s de la fraction soluble sont caractérisés par une perte importante de doubles liaisons (74%) et une distribution de masses molaires élevée. Ainsi, en l'absence de DtBp, la polymérisation de l'isoprène est sujette à des réactions de branchement.

Les poly(isoprène)s obtenus en présence de 0,26 équivalent de DtBp (expérience 2) possèdent plus de DL ainsi que de plus faibles masses molaires et dispersités que ceux obtenus sans piège à proton (expérience 1). Ces résultats indiquent que seuls des oligo(isoprène)s peuvent être obtenus et que les plus fortes masses sont vraisemblablement dues à la protonation des doubles liaisons des chaînes d'oligo(isoprène)s qui conduisent à des structures branchées après propagation. Ces résultats confirment ceux obtenus avec le 3,3-DMAOH. Ainsi, l'ajout de DtBp permet d'obtenir des poly(isoprène)s de structures plus régulières, possédant un rapport unités insaturées/unités saturées plus élevé. Les structures saturées sont caractérisées uniquement en RMN ^{1}H par l'intensité relative du massif entre 0 et 1 ppm (Figure 31), les unités insaturées étant quant à elles toujours en grande majorité de type 1,4-*trans* de type « *tête à queue* ». Seules des traces d'enchaînements de type « *tête à tête* » et « *queue à queue* » sont présents.

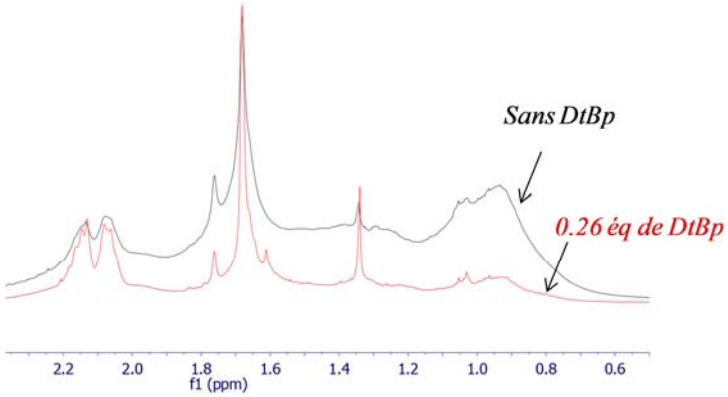
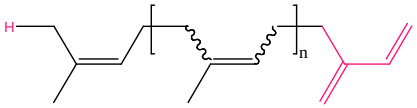


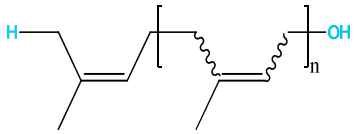
Figure 31: Spectres RMN ^{1}H (région 0-2 ppm) des oligomères obtenus avec et sans DtBp.

Des analyses MALDI-TOF ont été réalisées sur ces polymères afin d'obtenir plus d'information sur les types d'amorçage et de terminaison mis en jeu (Figure 32). Les analyses montrent la présence de trois familles de polymères en l'absence de DtBp (Familles F_1, F_2 et F_3) et de quatre familles en présence de 0,26 équivalent de DtBp par rapport à l'amorceur (Familles F_1, F_2, F_3 et F_4). Toutes ces familles ont pour unité répétitive celle de l'isoprène de masse 68 g/mol. Les familles F_1 et F_2 correspondent à des chaînes amorcées par des protons alors que les familles F_3 et F_4 correspondent à des chaînes amorcées par le cycloOH. En outre, les familles 1 et 3 possèdent des insaturations terminales résultant d'une réaction de β-élimination tandis que les chaînes des familles 2 et 4 ont une terminaison hydroxyle provenant du cycloOH. Ainsi, les quatre familles observées sont:

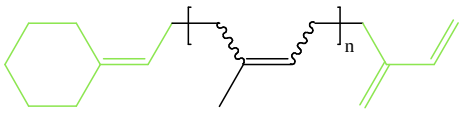
- Amorçage par protonation directe/Terminaison par β-élimination, famille F_1



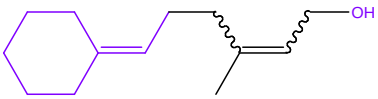
- Amorçage par protonation directe/Terminaison par un groupement hydroxyle, famille F_2



- Amorçage par le cycloOH /Terminaison par β-élimination, famille F_3



- Amorçage par le cycloOH /Terminaison par un groupement hydroxyle, famille F_4



Comme on peut le voir sur le spectre MALDI-TOF Figure 32a, en l'absence de DtBp, les polymères (partie soluble) sont majoritairement issus d'un amorçage par des protons (F_1 et F_2>> F_3) et possèdent majoritairement une double liaison terminale (F_1 et F_3). Cette dernière observation met en évidence la contribution relative du transfert au cours de la polymérisation de l'IP dans le dichlorométhane à 20°C. Les protons générés par transfert peuvent soit attaquer les doubles liaisons des chaînes soit amorcer de nouvelles chaînes. En l'absence de DtBp, la formation d'insoluble est également observée. Seule une faible proportion de chaînes est amorcée par l'amorceur. Ceci est probablement lié à des réactions secondaires, mettant en jeu des protons

ou des chaînes actives, et qu'à ce stade de la polymérisation elles composent la fraction insoluble. Ainsi, la fraction soluble serait majoritairement composée des chaînes amorcées tardivement par des protons issus des réactions de transfert et quelques chaînes natives résiduelles.

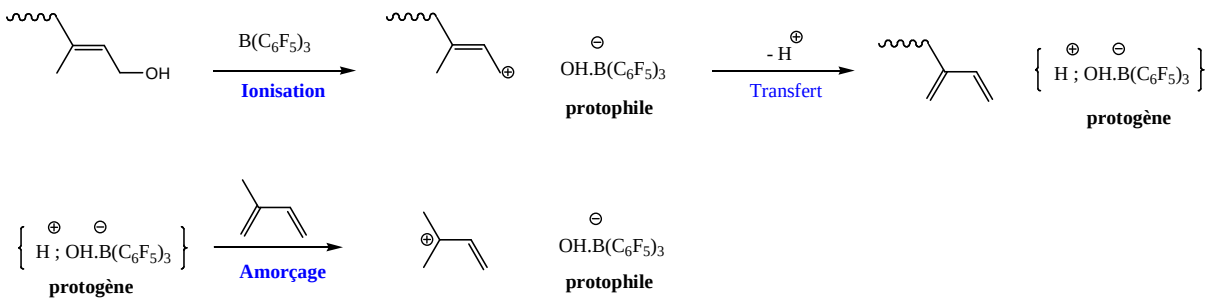
L'ajout de 0,26 équivalent de DtBp permet de favoriser les chaînes amorcées par le carbocation issu du cycloOH par rapport à l'amorçage protonique. A partir du spectre Figure 32b, on remarque que la proportion de la famille F_1 (chaînes de type H-n*IP-insaturation) par rapport à la famille F_3 (chaînes de type cyclo-n*IP-insaturation) est relativement proche de 1 alors que celui-ci est nettement supérieur à 1 en l'absence de DtBp. De plus, en présence de 0,26 équivalent de DtBp, une quatrième famille de poly(isoprène)s, F_4, est observée composée de chaînes de type cyclo-n*IP-OH. La proportion des chaînes terminées par un groupement hydroxyle semble être identique en l'absence ou en présence de DtBp.

Ces résultats mettent en évidence la présence de réactions secondaires et confirment également la possibilité d'amorcer la polymérisation à partir de dérivés allyliques.

III.1.1.2.2. Influence de la quantité d'acide de Lewis

Lorsque la quantité en $B(C_6F_5)_3$ est réduite pour une même quantité de DtBp, la vitesse de polymérisation diminue également mais, les polymérisations sont mieux contrôlées (Tableau 15). Un polymère de même masse molaire mais avec une dispersité plus faible et un taux de DL plus élevé correspondant à une structure plus régulière est obtenu. Les complexes de $B(C_6F_5)_3$, se comportent soit comme des « protophiles » soit comme des « protogènes », selon le type de complexe formé (Schéma 47). Ainsi, certains complexes de $B(C_6F_5)_3$ conduisent au relargage de protons susceptibles d'induire des réactions secondaires.

3,3/DMAOH/B(C_6F_5)$_3$ 1/1



3,3/DMAOH/B(C_6F_5)$_3$ 1/2

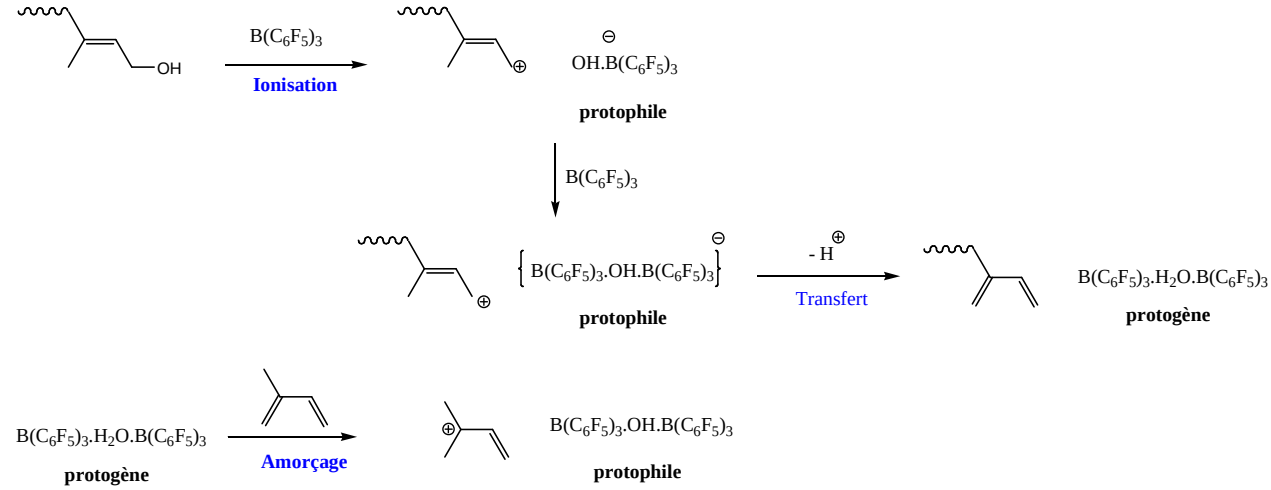


Schéma 47: Relargage de protons par les complexes de B(C_6F_5)$_3$.

Lors d'études MALDI-TOF, l'effet de la diminution de la quantité d'acide de Lewis associé à l'ajout de DtBp est notable. Alors qu'avec IP/cycloOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp de 75/1/2/0, les polymères résultent majoritairement d'un amorçage par des protons (Figure 32a), l'utilisation d'un rapport de 75/1/1/0,26, conduit à des chaînes très majoritairement amorcées par le cycloOH (Figure 32c). Néanmoins, ni l'ajout de DtBp ni l'abaissement de la quantité d'acide de Lewis n'a eu un effet sur le transfert, comme le montre la structure des fins de chaînes. La diminution de la quantité d'acide de Lewis associée à l'ajout de DtBp permet à la fois d'augmenter le taux en DL et de diminuer l'amorçage protonique.

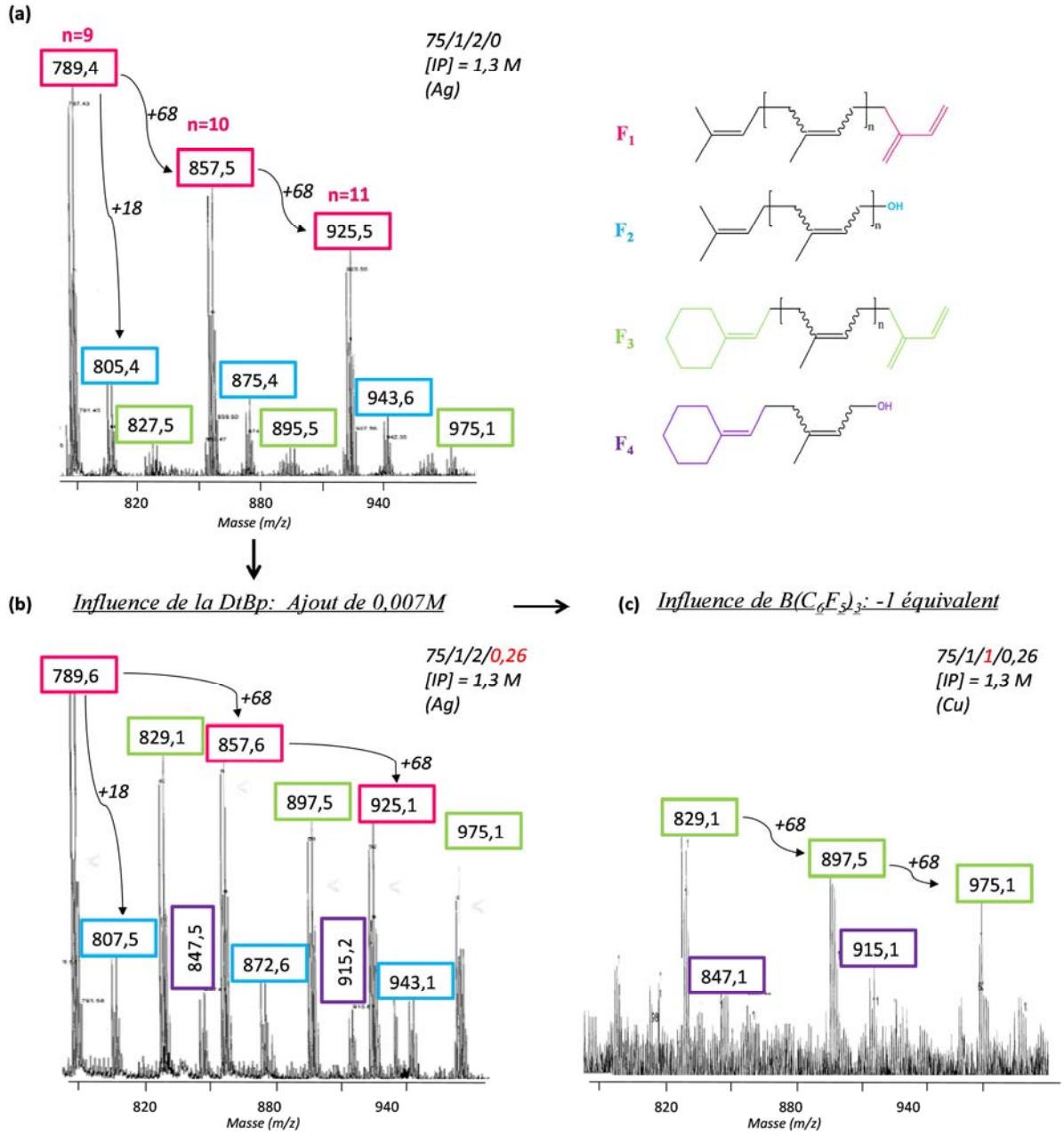


Figure 32: Spectres MALDI-TOF illustrant l'influence de l'ajout de DtBp et de la concentration relative en acide de Lewis.

III.1.1.2.3. Influence de la concentration en isoprène

Comme avec les systèmes à base de 3,3-DMAOH, la concentration en monomère (à rapport IP/cycloOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp 75/1/2/0,26 constant) permet un meilleur contrôle de la polymérisation, à 20°C, à conversion plus élevée. En effet, les poly(isoprène)s ont une structure plus régulière (dispersité plus faible et taux en DL plus élevé).

Le spectre MALDI-TOF présenté Figure 33, indique la présence de deux familles de poly(isoprène)s (F_3 et F_4) de motifs 68 g/mol (masse du motif IP). Ces deux familles correspondent à des chaînes de poly(isoprène)s amorcées par le cycloOH. Alors que l'ajout de DtBp et la diminution de la quantité de $B(C_6F_5)_3$ n'ont pas d'effet sur la terminaison par recombinaison du groupement hydroxyle. On peut affirmer qu'une augmentation de la concentration en réactifs permet de supprimer l'amorçage protonique et réduit le transfert (plus de chaîne sont fonctionnalisées -OH).

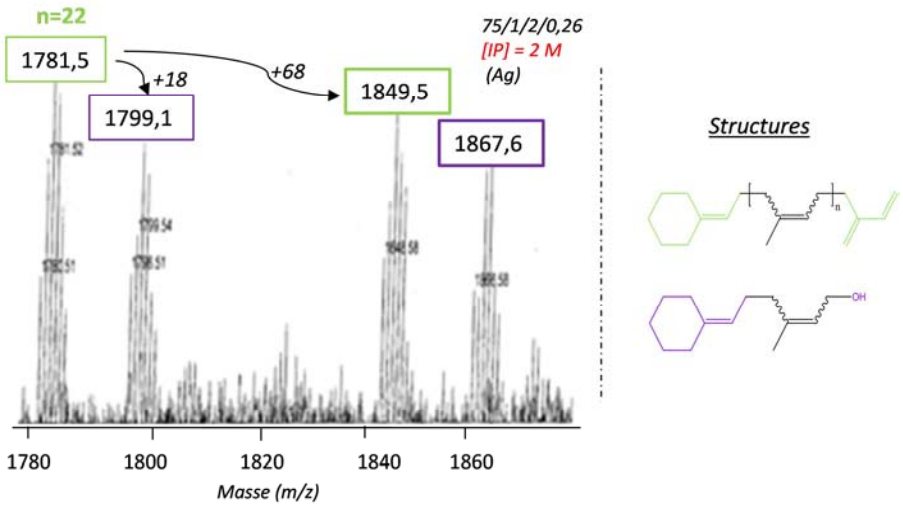


Figure 33: Spectres MALDI-TOF portant sur l'influence de la concentration en isoprène.

III.1.2.3. Polymérisations amorcées avec le système cycloOH/B(C_6F_5)$_3$ à -30°C

Les polymérisations cationiques nécessitent généralement des températures basses pour minimiser les réactions secondaires, plus particulièrement les réactions de transfert. L'équipe de Faust[12] a montré dans le cas de l'isobutène que l'abaissement de la température avait un effet bénéfique sur le transfert. Les principales polymérisations cationiques vivantes ont été obtenues jusqu'à présent à des températures cryogéniques[13]. Des polymérisations ont donc été effectuées à plus basse température, en absence et en présence de piège à proton et en faisant varier les conditions opératoires (polarité du solvant et concentration en réactifs). Nous exposerons, dans un premier temps, l'effet de la température en l'absence de piège à proton. Ces résultats sont répertoriés dans le Tableau 16.

Tableau 16: Influence de la température sur la polymérisation de l'isoprène amorcée par le système cycloOH/B(C_6F_5)$_3$ dans CH_2Cl_2 à -30°C

Exp	T (°C)	t (jour)	Rdt (%)	$\overline{Mn}$ [a] (g/mol)	$\overline{D}$ [a]	DL [b] (%)
1*	20	1	60	1740	1,5	59
2	-30	3	10	1800	1,6	73
3	-50	7	<5	/	/	/

*Conditions de polymérisation: IP/cycloOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp 75/1/2/0 sauf *75/1/2/0,26 et [IP] = 2 M, V_{total} = 15 mL, dans CH_2Cl_2; (a) déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^{1}H (100% si pas de perte de double liaison).*

Avec nos systèmes, un abaissement de la température de polymérisation à -30°C entraîne une chute drastique de la conversion. Cependant, les polymères obtenus contiennent plus de DL pour des masses molaires et des dispersités comparables. Si on abaisse davantage la température, à -50°C, la polymérisation est quasiment inhibée même après une semaine (expérience 3, Tableau 16). Une explication plausible à cette inhibition à basse température est la formation d'un complexe relativement stable entre l'acide de Lewis B(C_6F_5)$_3$, oxophile, et l'alcool allylique en équilibre avec les espèces libres. Alors que l'ionisation totale du 3,3-DMAOH par B(C_6F_5)$_3$ prend 7h à 20°C, celle-ci ne se produit pas à -40°C même après 24h (Figure 34). Une espèce stable, probablement pontée, est formée à basse température.

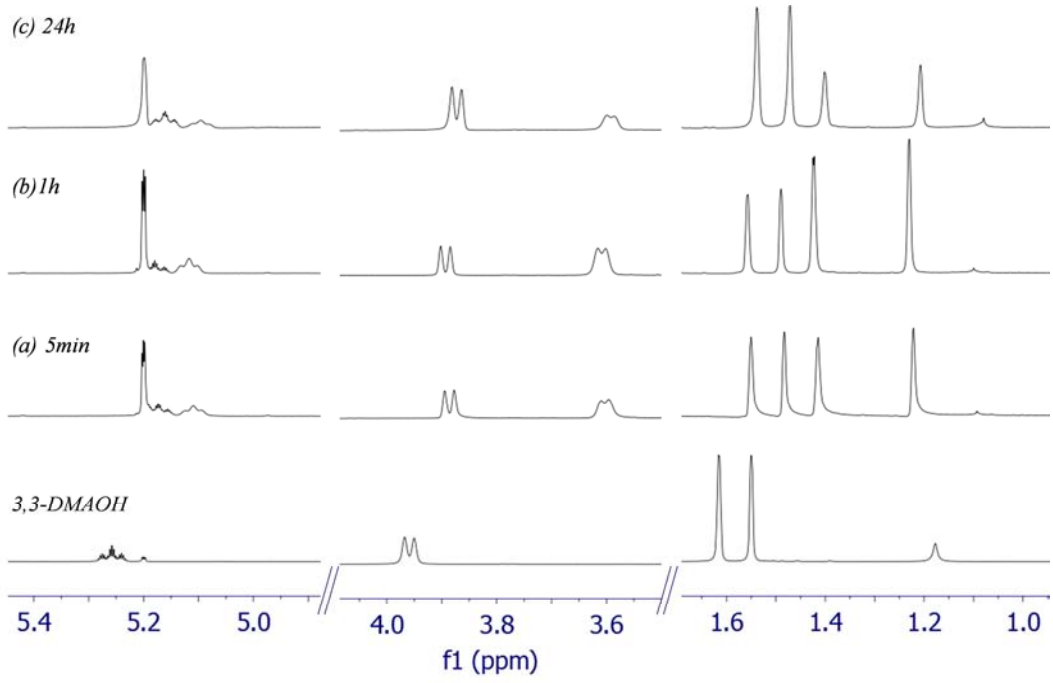


Figure 34: Spectres RMN ^{1}H du mélange 3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$, à – 40°C, enregistrés à des temps croissants (CD_2Cl_2, 20°C).

Suite aux interactions fortes qui s'établissent entre les alcools allyliques alkylés et $B(C_6F_5)_3$ à basse température, nous avons décidé de travailler avec une température de -30°C pour faire varier les paramètres opératoires. Le Tableau 17 récapitule les résultats obtenus dans diverses conditions (piège à proton, concentration, variation du rapport IP/Amorceur/$B(C_6F_5)_3$).

Tableau 17: Polymérisation cationique de l'isoprène amorcée par le système cycloOH/$B(C_6F_5)_3$ à -30°C

Exp	IP/cycloOH/ $B(C_6F_5)_3$	CH_2Cl_2/ méthylcyclohexane	[IP] (M)	Rdt (%)	$\overline{Mn}$[a] (g/mol)	$\overline{D}$[a]	DL[b] (%)
1	75/1/2	100/0	2	10	1800	1,6	73
2		100/0	5	8*	3700	2,6	76
3(DtBp)		100/0	2	4	1000	1,4	76
4		75/25	2	4*	2360	1,6	60
5	150/1/2	100/0	4	<5	1700	2,9	27

Conditions de polymérisation: t=3 jours, sans DtBp (sauf exp.3 = 0,007M DtBp), V_{total} = 15 mL;
(a) déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^1H (100% si pas de perte de double liaison). présence d'une légère fraction d'insoluble.*

II.1.2.3.1. Influence de la concentration en isoprène

Lors de l'étude avec l'amorceur 3,3-DMAOH à 20°C (Tableau 11), nous avons vu que les polymérisations opérées à concentration élevée en réactifs conduisaient à des polymères de plus fortes masses avec des dispersités plus élevées, signe que les réactions de branchement sont favorisées en milieu concentré. Cette tendance est également observée avec le cycloOH à -30°C: $\overline{Mn}(\text{exp. 1}) < \overline{Mn}(\text{exp. 2})$ et $\overline{D}(\text{exp. 1}) < \overline{D}(\text{exp. 2})$ (Tableau 17). Une concentration du milieu plus élevée augmente les réactions de branchement et de réticulation (exclusivement causées par des protons puisque la présence de chaînes possédant deux fragments « cyclo » n'a pas été détectée par spectrométrie de masse MALDI-TOF, Figure 35) et permet ni de diminuer l'amorçage protonique ni de favoriser la terminaison par recombinaison avec le groupement hydroxyle.

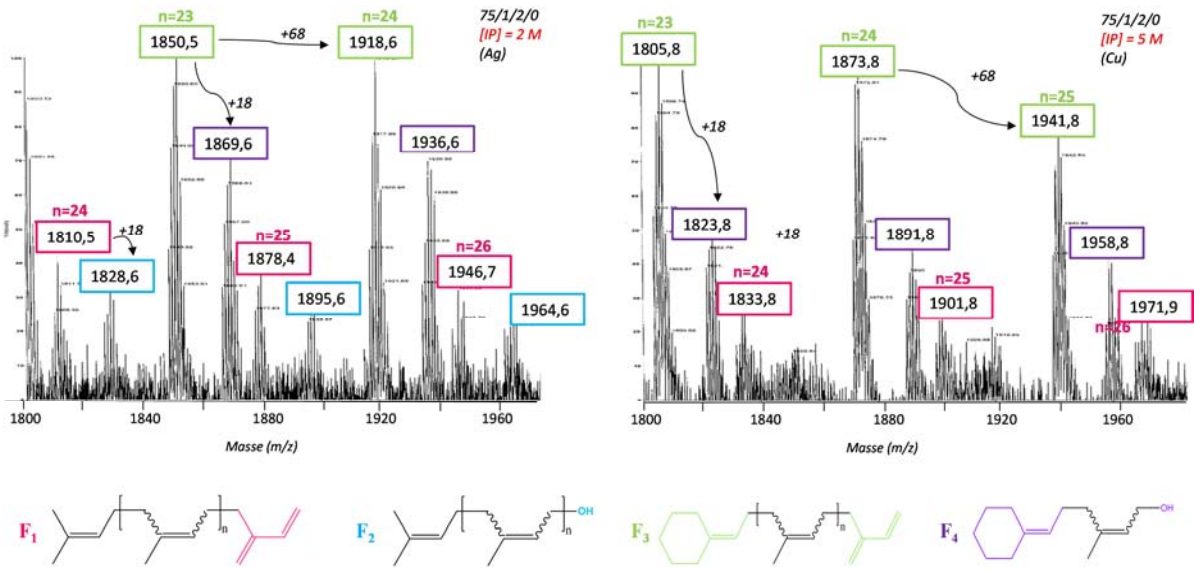


Figure 35:Spectres MALDI-TOF illustrant l'influence de la concentration en réactifs sur la polymérisation de l'isoprène à -30°C.

II.1.2.3.2. Influence de la DtBp

En comparant les expériences 1 et 3 du Tableau 17, on remarque de nouveau qu'en présence de DtBp, la conversion ainsi que les masses molaires et les dispersités des polymères obtenus sont plus faibles qu'en absence de piège à protons. La diminution de la conversion s'explique par la réduction de l'amorçage par les protons issus du transfert et les diminutions des masses molaires et des dispersités s'expliquent par la diminution de la protonation des doubles liaisons des chaînes de polymères. Ces observations corroborent les résultats obtenus par spectrométrie de masse MALDI-TOF qui montrent la suppression de l'amorçage protonique en présence de DtBp (Figure 36). Les spectres MALDI-TOF montrent également une diminution des réactions de transfert (Figure 36). Seules les chaînes primaires résultant de l'amorçage par le cycloOH sont présentes.

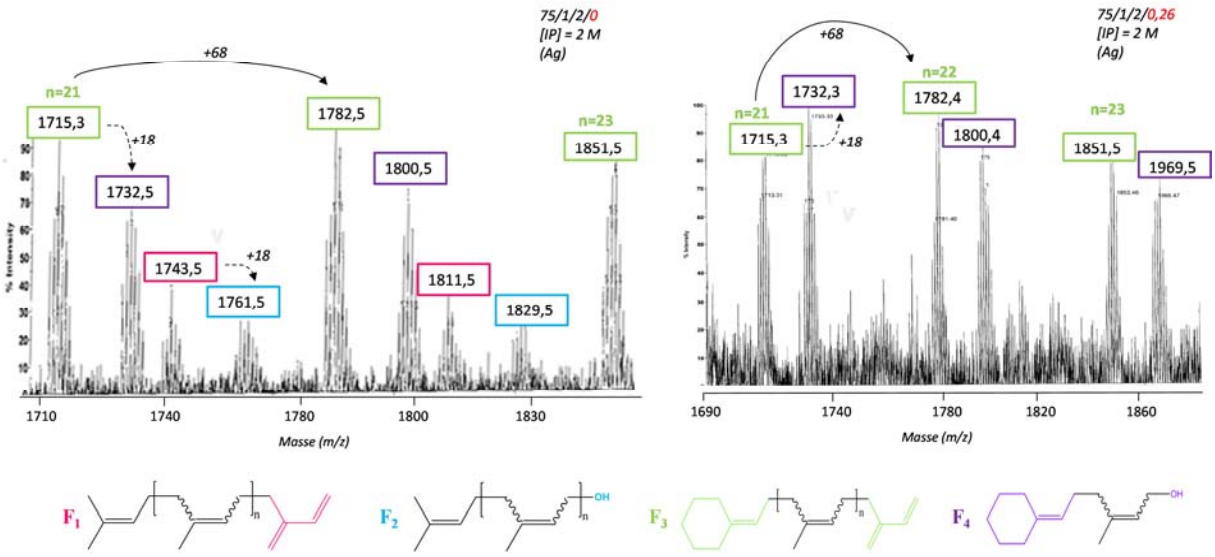


Figure 36: Spectres MALDI-TOF illustrant l'influence de DtBp sur la polymérisation de l'isoprène à -30°C.

De nouveau, les oligomères obtenus sont constitués d'une partie saturée et d'une partie insaturée, majoritairement constituée d'unités 1,4-*trans* de type « *tête à queue* ».

Ainsi, l'ajout de la DtBp limite l'attaque des DL confirmant le rôle des protons dans leur consommation. D'autre part, ces résultats indiquent que les poly(isoprène)s de plus forte masses obtenus avec $B(C_6F_5)_3$, comme acide de Lewis, ne résultent pas d'une propagation contrôlée mais de la formation de branchement *via* protonation des doubles liaisons des chaînes. En effet, aucun signe de branchement interchaîne n'a pu être détecté par MALDI-TOF.

II.1.2.3.3. Influence de la polarité du solvant

Lors de l'étude avec les dérivés 3,3-DMAX (Tableau 13), nous avons constaté que l'abaissement de polarité à 20°C se traduit par un ralentissement de la vitesse de polymérisation et conduit à des poly(isoprène)s de plus faibles masses molaires caractérisés par un taux en doubles liaisons plus élevé et des dispersités plus faibles. Cet effet a été étudié avec le système amorçant cycloOH/$B(C_6F_5)_3$ à - 30°C.

La diminution de la polarité du solvant entraîne également un ralentissement des cinétiques de polymérisation en absence de DtBp. Des polymères de masses molaires plus élevées possédant une dispersité faible et un pourcentage de doubles liaisons bas sont obtenus (Exp. 4, Tableau 17). Ainsi, une diminution de la température de polymérisations associée à un abaissement de la polarité favorise les réactions secondaires telles que le branchement et la réticulation.

L'enchaînement des unités est indépendant de la température et de la polarité du solvant. En effet, les poly(isoprène)s sont de type 1,4-*trans* et les enchaînements sont majoritairement de type « *tête à queue* » quelles que soient les conditions de polymérisation. Les conversions sont très faibles à basse température même après trois jours. L'effet de la polarité est différent à 20°C et à basse température. En effet, à 20°C un abaissement de la polarité préserve le nombre de doubles liaisons.

Les analyses MALDI-TOF indiquent qu'une diminution de la température de polymérisation associée à un abaissement de la polarité du milieu permet de supprimer totalement l'amorçage protonique. Toutefois, cette condition semble favoriser le transfert (les chaînes sont exclusivement terminées par une insaturation). Les protons générés par transfert ne seraient donc pas capables d'amorcer de nouvelles chaînes mais seulement de réagir avec les DL des chaînes de polymères. Ce qui corrobore la perte d'insaturation observée et les réactions de réticulation.

II.1.2.3.4. Influence du rapport IP/Amorceur/B(C_6F_5)$_3$ à -30°C

L'utilisation d'un rapport 150/1/2, ne permet ni de favoriser l'incorporation d'isoprène ni d'allonger les chaînes par rapport au processus conduisant à l'attaque des insaturations des chaînes. Ainsi, travailler en milieu concentré en monomère favorise le branchement. On peut également noter que cet effet est accentué à – 30°C (expériences 1 et 4, Tableau 17) par rapport à 20°C (référence et expérience 1,Tableau 16).

On pourrait penser que l'effet apporté par un passage d'un rapport 150/1/2 à un rapport 75/1/2 à volume total constant est dû à un changement de polarité du milieu. Si cela était le cas, les mêmes tendances seraient observées pour la polymérisation effectuée dans le mélange de solvant 75/25 CH_2Cl_2/méthylcyclohexane ($\varepsilon \approx 0{,}75*8{,}9+0{,}25*2 \approx 7{,}2$). Une augmentation en isoprène (IP) en maintenant le volume total constant entraîne une diminution de la polarité du milieu ($\varepsilon_{IP} \approx 2$, $\varepsilon_{milieu} \approx 6{,}1$). Ceci explique la diminution de la vitesse de polymérisation. Cependant, en comparant les polymères correspondants (expériences 4 et 5, Tableau 17), on note que les effets obtenus en milieu concentré en monomère ne sont pas dû à un changement de polarité mais au rapport monomère /amorceur.

D'après les analyses MALDI-TOF, Figure 37, on peut constater que l'abaissement de la polarité comme de la concentration en monomère favorise le transfert. En effet, seules des chaînes mortes sont obtenues après 24h de polymérisation lors de l'étude de ces deux paramètres.

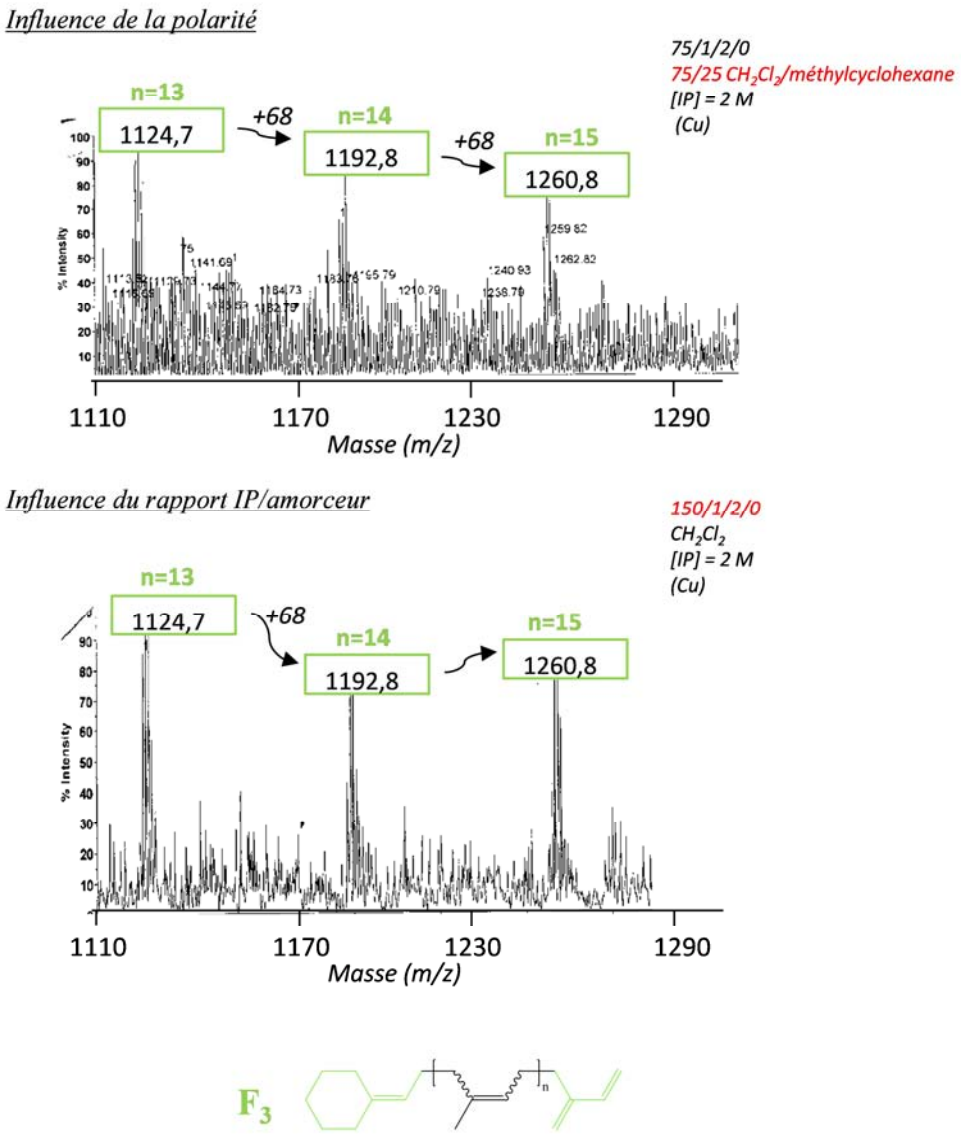


Figure 37:Spectres MALDI-TOF montrant l'effet de la polarité du solvant et du rapport IP/amorceur sur la polymérisation de l'isoprène à -30°C.

Nous pouvons conclure de ces études que travailler en milieu concentré en monomère entraîne principalement une perte de contrôle liée à des processus de branchement et de réticulation.

III.1.3. Conclusion

A ce stade, on peut conclure que la polymérisation cationique de l'isoprène avec les homologues du 3,3-DMAPP et les autres amorceurs allyliques associés à l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ est caractérisée par une perte importante de doubles liaisons. Ainsi, les poly(isoprène)s résultants sont caractérisés par des unités saturées en plus d'unités insaturées. De nombreuses réactions secondaires ont pu être mises en évidences, telles que:

- les réactions de transfert, par analyse MALDI-TOF
- l'amorçage protonique, par analyse MALDI-TOF,

- la protonation des insaturations des chaînes de poly(isoprène)s, par combinaison de l'analyse RMN ^{1}H et l'analyse MALDI-TOF,
- les réactions de branchement et de réticulation, par analyse SEC en combinaison avec la perte de doubles liaisons,
- les réactions de cyclisation, par analyse RMN ^{1}H (massif entre 0 ppm et 1 ppm).

Aucune condition ne permet de supprimer les réactions secondaires et n'influe sur la microstructure des unités insaturées des poly(isoprène)s.

Dans le but d'optimiser notre système, il convient d'assurer un amorçage quantitatif rapide. Avec les amorceurs allyliques l'ionisation totale par $B(C_6F_5)_3$ nécessite quelques heures. Les amorceurs de type cumyle et dicumyle sont généralement efficaces pour les polymérisations cationiques de l'isobutène et la copolymérisation cationique de l'isobutène et l'isoprène[14-18]. Nous avons donc décidé d'étudier la polymérisation cationique de l'isoprène amorcée par le chlorure de cumyle associé à $B(C_6F_5)_3$.

III.2. Amorceur non allylique, le chlorure de cumyle

Dans les études précédentes, les polymérisations ont été effectuées en l'absence ou en présence d'une faible quantité de DtBp par rapport à l'amorceur. Cependant, les analyses MALDI-TOF ont montré que dans les conditions utilisées le transfert demeure très important. Les réactions de transfert conduisent à la libération de protons qui sont source de réactions secondaires telles que l'amorçage protonique et la protonation des doubles liaisons menant à la formation de branchements et/ou de cycles ainsi qu'à des réactions de réticulation. Dans une situation extrême, un proton par rapport à l'amorceur peut être généré, nécessitant un équivalent de DtBp pour piéger tous les protons. De ce fait, par sécurité deux équivalents de DtBp ont été ajoutés afin de supprimer toute réaction secondaire pouvant être induite par des protons.

En choisissant le chlorure de cumyle (cumylCl), en tant qu'amorceur, les problèmes d'amorçage lent seront éradiqués. Les composés de type cumyle conduisent en présence d'acides de Lewis à une ionisation quantitative et rapide.
Le cumylCl a été synthétisé par hydrochlorination de l'α -méthylstyrène sous flux de HCl gazeux (Schéma 48). La réaction est quantitative (Figure 38).

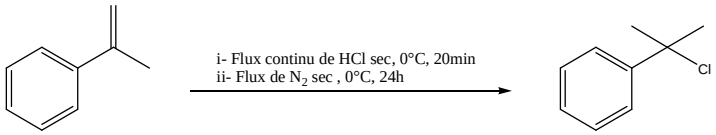


Schéma 48: Synthèse du chlorure de cumyle à partir de l'α-méthylstyrène.

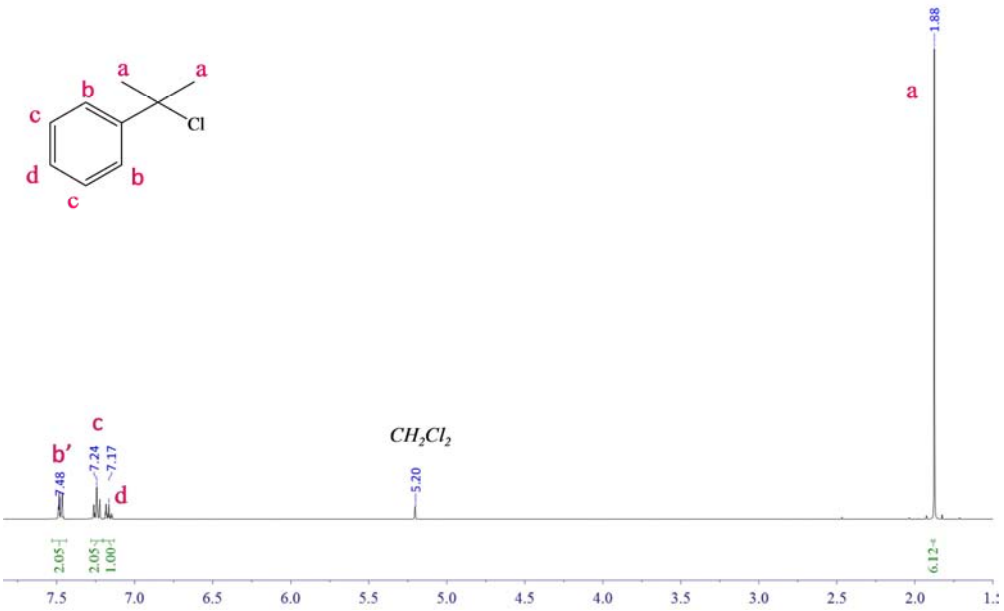


Figure 38: Spectre RMN ^{1}H du chlorure de cumyle.

Les résultats des polymérisations en présence du chlorure de cumyle (cumylCl) sont rassemblés dans le Tableau 18.

Tableau 18: Polymérisation cationique de l'isoprène en présence du système amorçant (cumylCl/B(C_6F_5)$_3$) à 20°C

Exp	[IP] (M)	CH_2Cl_2/méthylcyclohexane	ε_m	t (h)	Rdt (%)	Mn[a] (g/mol)	PDI[a]	DL[b] (%)
1	2	100/0	7,5	1	15	980	1,5	45
				5	20	1110	1,4	56
				20	23	1060	1,4	57
				148	23	1250	1,4	56
2	4	100/0	6,1	1	5	400	1,9	56
				5	8	1230	1,2	50
				20	10	1120	1,2	52
				148	15	1050	1 ,2	55
3	2	50/50	4,8	1	12	1440	1,3	50
				4	12	1230	1,4	50
				19	13	1150	1,4	55
				148	13	1220	1,4	62

Conditions opératoires: IP/cumylCl/B(C_6F_5)$_3$/DtBp = IP/1/2/2, V_{total} = 15 mL; (a) déterminées par SEC(étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^{1}H (100% si pas de perte de double liaison).

Dans le dichlorométhane à 20°C, la polymérisation cationique de l'isoprène amorcée par le système cumylCl/B(C_6F_5)$_3$ se limite à une conversion de 20%, atteinte en quelques heures. Les oligomères ont des masses molaires autour de 1000 g/mol et une dispersité de 1,4-1,5. Le passage d'un rapport IP/cumylCl/B(C_6F_5)$_3$ de 75/1/2 à un rapport de 150/1/2 ainsi que l'abaissement de la polarité (pour un même rapport de 75/1/2) entraînent une diminution de la conversion finale. Aucun effet notable sur les masses molaires, les dispersités, le taux en doubles liaisons n'est observé. Les conversions réduites observées sont une indication que le transfert est intense. Les protons générés par le transfert sont piégés par la DtBp, introduite en excès par rapport à l'amorceur, limitant la polymérisation à la formation de chaînes primaires sans possibilité d'amorçage protonique. Dans la mesure où les protons sont également responsables des réactions de branchement, qui se traduisent par une augmentation des masses molaires et des dispersités, les masses molaires restent faibles. On observe cependant une perte de doubles liaisons importante qui ne peut être dû qu'à des réactions de cyclisation intramoléculaire, probablement par des réactions de rétrocission. Ainsi, la polymérisation cationique de l'isoprène avec le système cumylCl/B(C_6F_5)$_3$/DtBp(1/2/2) est caractérisée par des conversions faibles correspondant à la formation de chaînes natives désactivées par élimination d'un proton en position β. Les oligomères obtenus ont été caractérisés par RMN ^{1}H et ^{13}C ainsi que par spectrométrie de masse (MALDI-TOF).

Les spectres RMN ^{1}H des oligomères obtenus dans les différentes conditions (Tableau 18) sont caractérisés par la présence d'unités insaturées et saturées (Figure 39). A titre d'exemple, l'analyse RMN ^{1}H (Figure 39) indique que les oligomères, obtenus dans le dichlorométhane avec un rapport IP/cumylCl/B(C_6F_5)$_3$/DtBp 75/1/2/2, possèdent différents types de doubles liaisons. Les unités sont très majoritairement de type 1,4- (-CH_2-CCH_3=$\underline{CH}$-CH_2- à 5,04 ppm), seules des traces d'unités 1,2- (-CH=$\underline{CH_2}$ à 4,92 ppm et -$\underline{CH}$=CH_2 à 5,71 ppm) sont observées. Ces oligo(isoprène)s sont également caractérisés par la présence d'unités saturées (massif entre 0,5-1 ppm), résultat d'une consommation de doubles liaisons par des réactions de cyclisation intramoléculaires. L'analyse RMN ^{13}C (Figure 40), confirme la présence de quelques unités 1,2- (-CH_2-C$\underline{CH_3}$-CH=CH_2 à 148,01 ppm). Concernant les unités 1,4-, la RMN ^{13}C indique qu'elles sont exclusivement de type *trans* (-CH_2-C$\underline{CH_3}$=CH-CH_2- à 15,85 ppm) et majoritairement de type « *tête à queue* » (-$\underline{CH_2}$-CCH_3=CH-CH_2-$\underline{CH_2}$-CCH_3=CH-CH_2- à 39,87 ppm). Toutefois, des enchaînements de type « *tête à tête* » et de type « *queue à queue* » caractérisés par les signaux à 38,67 ppm et à 28,38 ppm, respectivement, sont également présents. Les signaux correspondant à la tête de chaîne cumyle sont observés par RMN ^{1}H (Figure 39) entre 7 ppm et 7,5 ppm, (protons du noyau aromatique) et à 1,20 ppm (groupement méthyle) ainsi que par RMN ^{13}C (Figure 40), à

28,984 ppm (groupements méthyle), à 38,11 ppm (C_6H_5-$\underline{C}(CH_3)_2$-) puis à 125,39 ppm, 126,14 ppm et 127,88 ppm (carbones du noyau aromatique). L'absence des signaux correspondants à la tête de chaîne diméthylallyl (($\underline{CH_3}$)$_2$=C-CH_2- à 17,52 ppm et $(CH_3)_2$=C-$\underline{CH_2}$- à 25,55 ppm), confirme bien l'absence d'amorçage protonique.

L'analyse des spectres RMN ^{13}C, indique que pour un rapport IP/cumylCl/B(C_6F_5)$_3$/DtBp de 150/1/2/2, les unités 1,4-*trans* sont exclusivement de type tête à queue (-$\underline{CH_2}$-CCH_3=CH-CH_2-$\underline{CH_2}$-CCH_3=CH-CH_2- à 39,87 ppm) alors que pour les rapports 75/1/2/2, dans CH_2Cl_2 comme dans le mélange (50/50) (CH_2Cl_2/méthylcyclohexane), cet enchaînement bien que majoritaire est accompagné par des enchaînements « *tête à tête* » (signal à 28,38 ppm) et « *queue à queue* » (signal à 38,67 ppm).

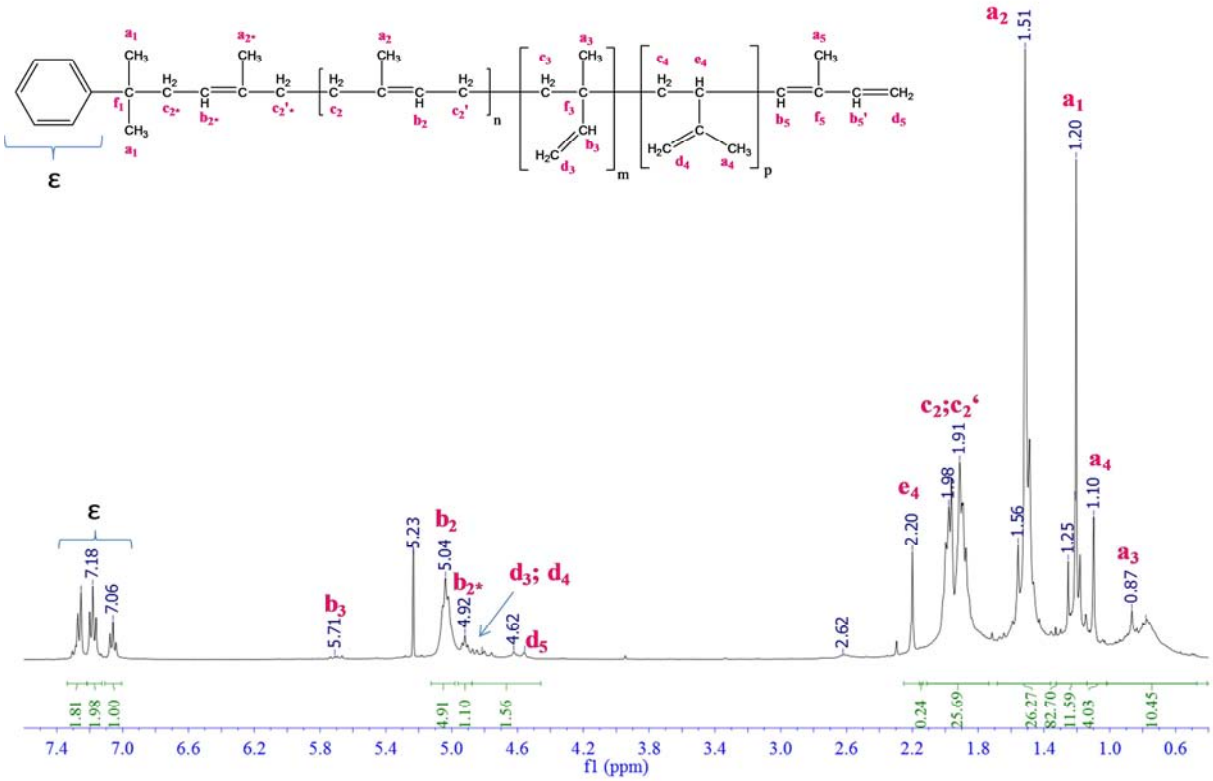


Figure 39: Spectres RMN ^{1}H des oligo(isoprène)s obtenus avec le système IP/cumylCl/B(C_6F_5)$_3$/DtBp 75/1/2/2 dans CH_2Cl_2 à 20°C, t=1h (analyse dans CD_2Cl_2 à 20°C).

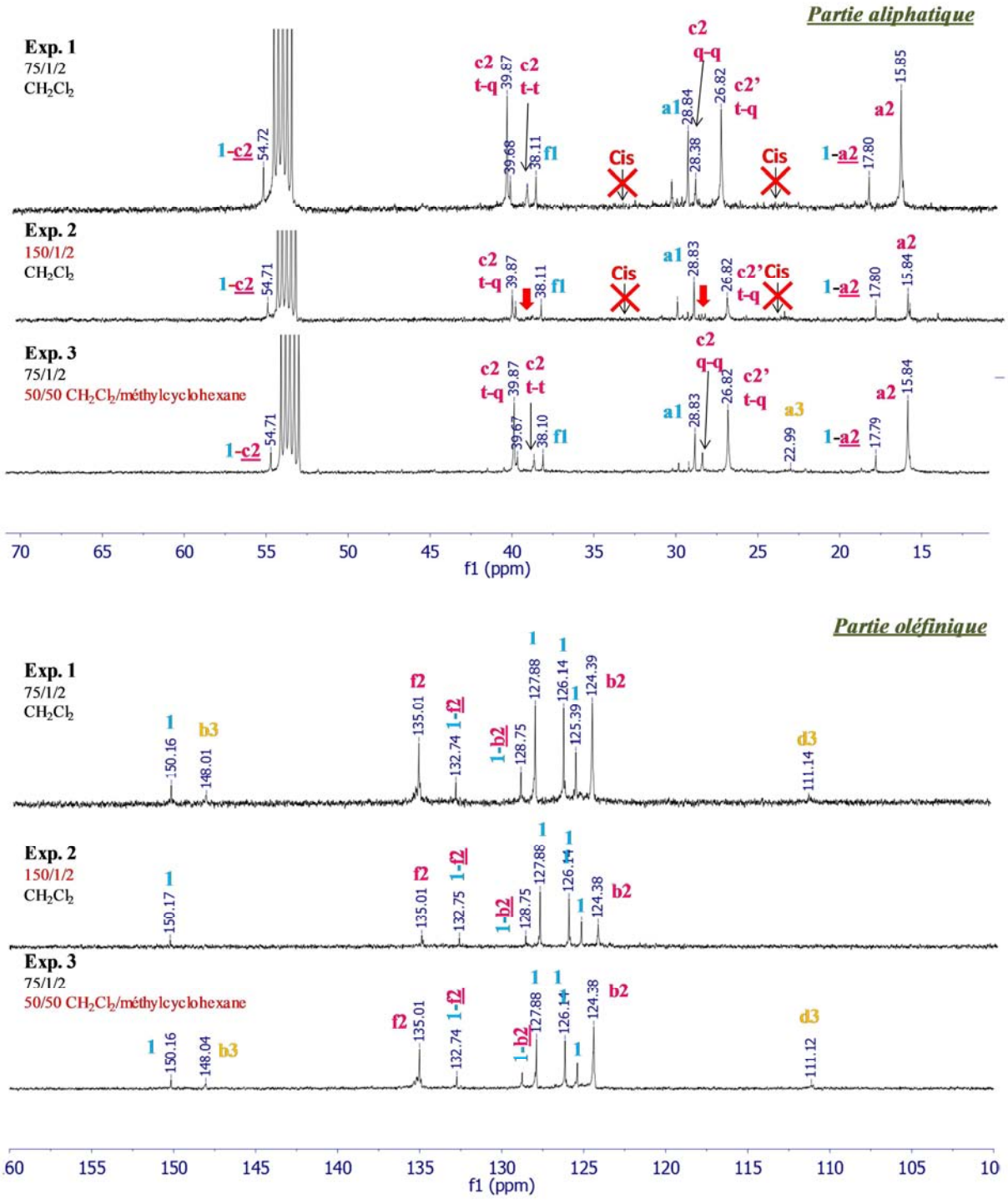


Figure 40: Spectres RMN ^{13}C des oligo(isoprène)s obtenus avec le système IP/CumylCl/B(C_6F_5)$_3$/DtBp à 20°C (analyse dans CD_2Cl_2 à 20°C). ***Mise en évidence des enchaînements 1,4-trans « tête à queue », « tête à tête » et « queue à queue » et de l'absence d'unités 1,4-cis****.*

L'analyse MALDI-TOF est la technique permettant de mettre en évidence les modes d'amorçage et de terminaison mais également les réactions de branchement interchaînes. Les spectres présentés Figure 41 ont été réalisés sur des oligomères solubilisés dans le THF, ionisés à l'aide du contre-ion argent. On observe deux familles de polymères. Les pics d'une même famille sont distants de 68 g/mol correspondant à la masse du motif IP. La famille **F_1** est largement majoritaire par rapport à la famille **F_2** présente seulement vers les plus fortes masses molaires:

- La famille majoritaire **F_1** correspond à l'amorçage par un groupement cumyle et une terminaison par β-élimination.

$$703{,}4 \text{ g/mol} = M_{cumyle} + n*M_{IP} + M_{IP}\text{-}1 + M_{Ag} \quad \text{avec } n = 6 \text{ et,}$$

$$1860{,}5 \text{ g/mol} = M_{cumyle} + n*M_{IP} + M_{IP}\text{-}1 + M_{Ag} \quad \text{avec } n = 23,$$

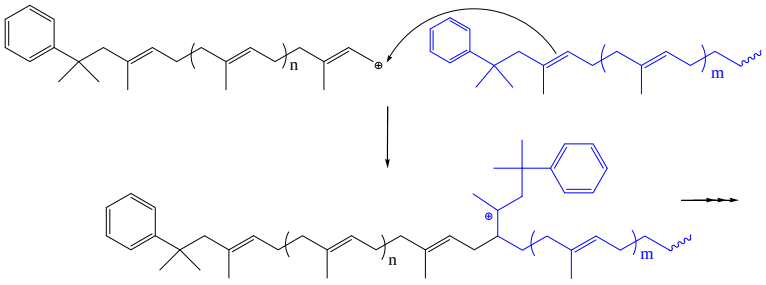
(M_{cumyle} = 119, 18 g/mol; M_{IP} = 68,1 g/mol; M_{IP}-1 = 67,1 g/mol; M_{Ag} = 107,8 g/mol).

- La famille **F_2**, absente aux plus faibles masses, est caractérisée par la présence de deux groupements cumyle et correspond vraisemblablement à des chaînes présentant un point de branchement, les deux branches étant terminées par une insaturation.

$$1911{,}5 \text{ g/mol} = 2* (M_{cumyl} + M_{IP\text{-}1}) + n*M_{IP} + M_{Ag} \quad \text{avec } n = 21.$$

Cela peut signifier qu'une chaîne en croissance est capable d'attaquer une double liaison d'une autre chaîne (Schéma 49).

(a) Attaque d'une insaturation quelconque



(b) Attaque de l'insaturation terminale (ayant une réactivité assez comparable à une molécule d'isoprène)

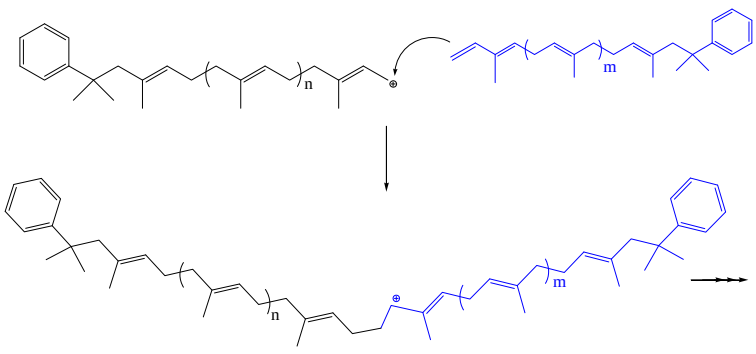


Schéma 49: Réactions de branchement par attaque d'une chaîne en croissance sur une insaturation d'une autre chaîne.

Toutefois, l'absence de chaîne portant deux fragments amorceur lorsque le 2-cyclohexylidène éthanol (cycloOH) est utilisé laisse penser que la famille F_2 résulte d'une réaction de Friedel-Crafts sur le noyau aromatique de l'amorceur (Schéma 50) ou de l'incorporation d'une molécule d'α-méthylstyrène, provenant d'une décomposition partielle de l'amorceur en début de polymérisation (Schéma 51).

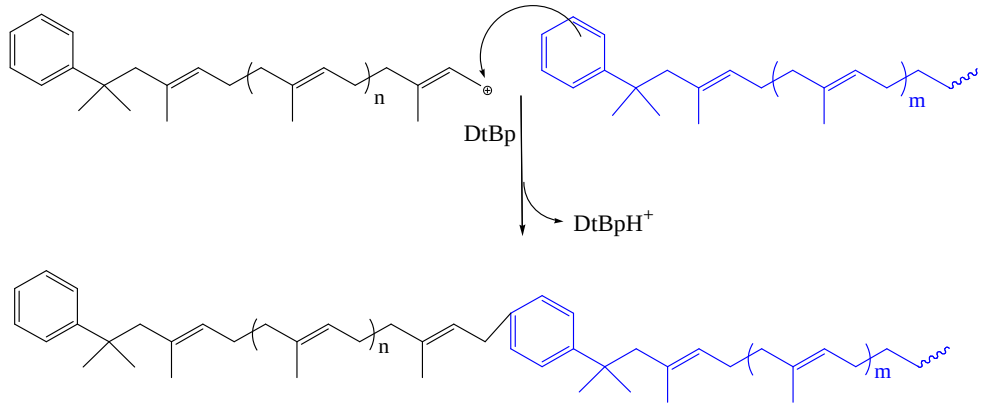


Schéma 50: Réactions de couplage de type Friedel-Crafts entre deux chaînes de poly(isoprène).

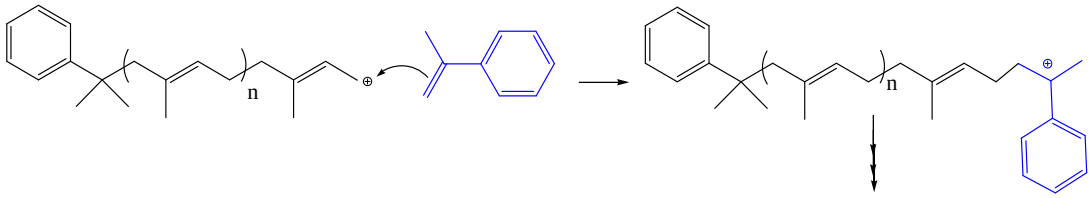


Schéma 51: Incorporation d'une molécule d'α-méthylstyrène dans une chaîne de poly(isoprène).

Ces résultats confirment qu'en présence de DtBp l'amorçage protonique est totalement supprimé. Par ailleurs, des réactions de branchement caractérisées par la présence de deux groupements cumyle par chaîne, sont mises en évidence. Leur proportion décroît dans cet ordre:

(150/1/2, [IP] = 4 M, ε_m = 6,1) > (75/1/2, [IP] = 2 M, ε_m = 7,5) > (75/1/2, [IP] = 2 M, ε_m = 4,8)

La présence de branchement est reliée principalement à la concentration en isoprène.

Ces résultats montrent également l'importance des réactions de transfert puisque seules des chaînes terminées par des doubles liaisons conjuguées sont observées.

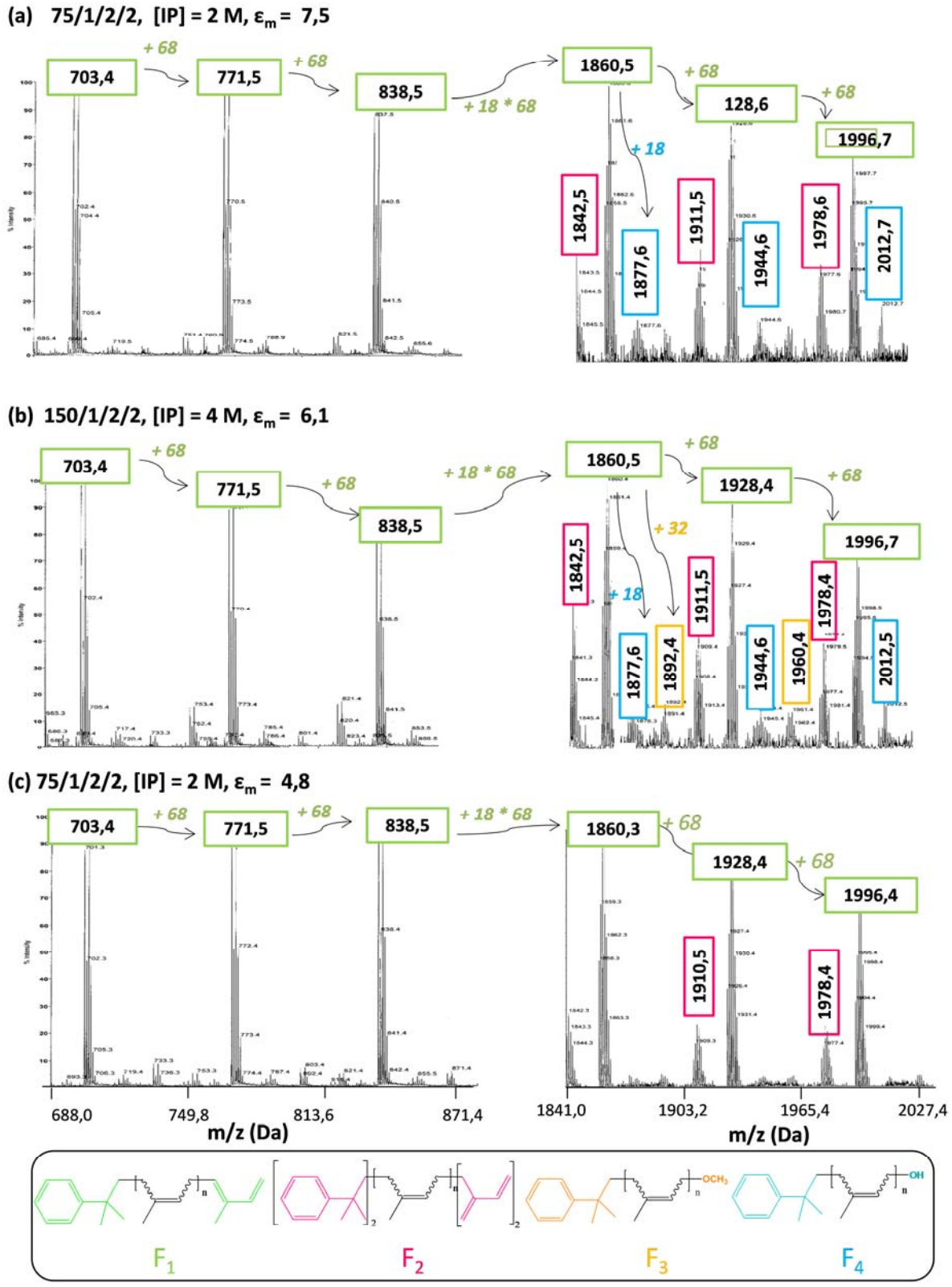


Figure 41: Spectres MALDI-TOF des oligo(isoprène)s obtenus avec le système IP/cumylCl/B(C_6F_5)$_3$/DtBp à 20°C.

III.3. Limitations et succès de $B(C_6F_5)_3$

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu durant les étapes d'amorçage et de propagation nous avons examiné les processus d'ionisation et d'activation du 3,3-DMAX et 1,1-DMAX par $B(C_6F_5)_3$. Durant la polymérisation cationique de l'isoprène en présence de $B(C_6F_5)_3$ les deux espèces actives sont des espèces allyliques tertiaires et primaires, dont les espèces « dormantes », avant activation, peuvent être modélisées par le 1,1-DMAOH et le 3,3-DMAOH respectivement (Schéma 52).

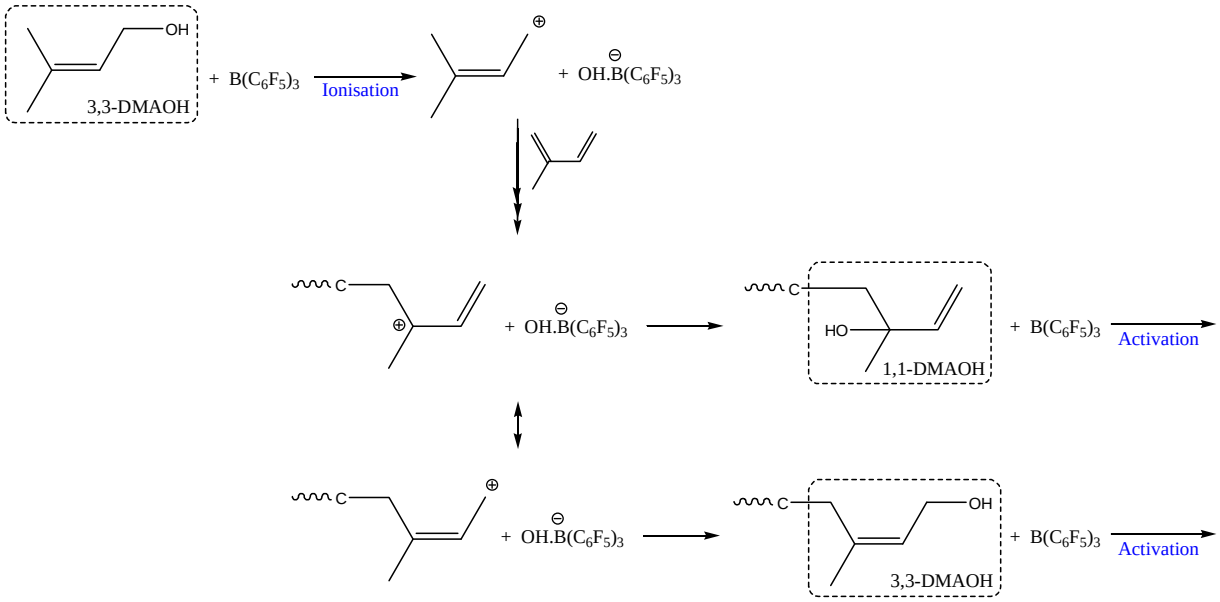


Schéma 52 : Modélisation des espèces actives, mises en jeu lors de la polymérisation cationique de l'isoprène par des systèmes DMAOH/$B(C_6F_5)_3$.

III.3.1. Limitations de $B(C_6F_5)_3$ en solution

III.3.1.1. Complexité des espèces formées

Après avoir réalisé le mélange 3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$ en rapport 1/1 en boite à gant, une étude a été menée par analyse RMN du proton et du fluor. Les évolutions observées au cours du temps sont illustrées Figure 42 **et** Figure 43**. Juste après mélange, des déplacements chimiques importants des signaux des deux composés sont observés. Le signal correspondant au groupement hydroxyle –OH se déplace de 1,5 ppm à 4,2 ppm et celui du –CH_2-OH subit un déplacement, plus faible, de δ_{ppm}= +0,4 ppm. Ces déplacements sont attribués à la formation d'un complexe entre l'alcool et l'acide de Lewis, 3,3-DMAOH.$B(C_6F_5)_3$ (1A, Schéma 53**

Schéma 53 : Réactions mises en jeu par action de B(C6F5)$_3$ sur les DMAOH, dans CD2Cl2 à 20°C.

). De plus, l'apparition de nouveaux signaux, à 6,8 ppm (e) et dans la partie aliphatique entre 0,6 ppm et 1 ppm (f) est également observée. L'intensité de ces deux signaux croient avec le temps

alors que les pics du complexe 3,3-DMAOH.B(C_6F_5)$_3$ (espèce 1A, Schéma 53) disparaissent totalement. En se référant à la littérature[19], le pic à 6,8 ppm (e) apparaissant immédiatement après mélange et qui devient de plus en plus intense avec le temps peut être attribué à un nouveau complexe B(C_6F_5)$_3$.H_2O (1C, Schéma 53). H_2O est générée par conversion du 3,3-DMAOH en isoprène (IP). Ceci implique la formation dans un premier temps d'une espèce B(C_6F_5)$_3$.OH^- (1B, Schéma 53) par abstraction du groupement hydroxyle, puis celle de B(C_6F_5)$_3$.H_2O après β-élimination d'un proton de la forme mésomère tertiaire du cation DMA^+. Une fois l'isoprène formé, celui-ci est rapidement consommé (condition semblable à celle d'une polymérisation) et converti en oligo(isoprène)s constitués de motifs totalement saturés correspondant à des structures cyclisés (signal large entre 0,6 et 1 ppm, f)[7]. La formation du complexe 3,3-$DMAO^-$.B(C_6F_5)$_3$ (1G, Schéma 53) avec élimination d'un proton n'a pas été observée.

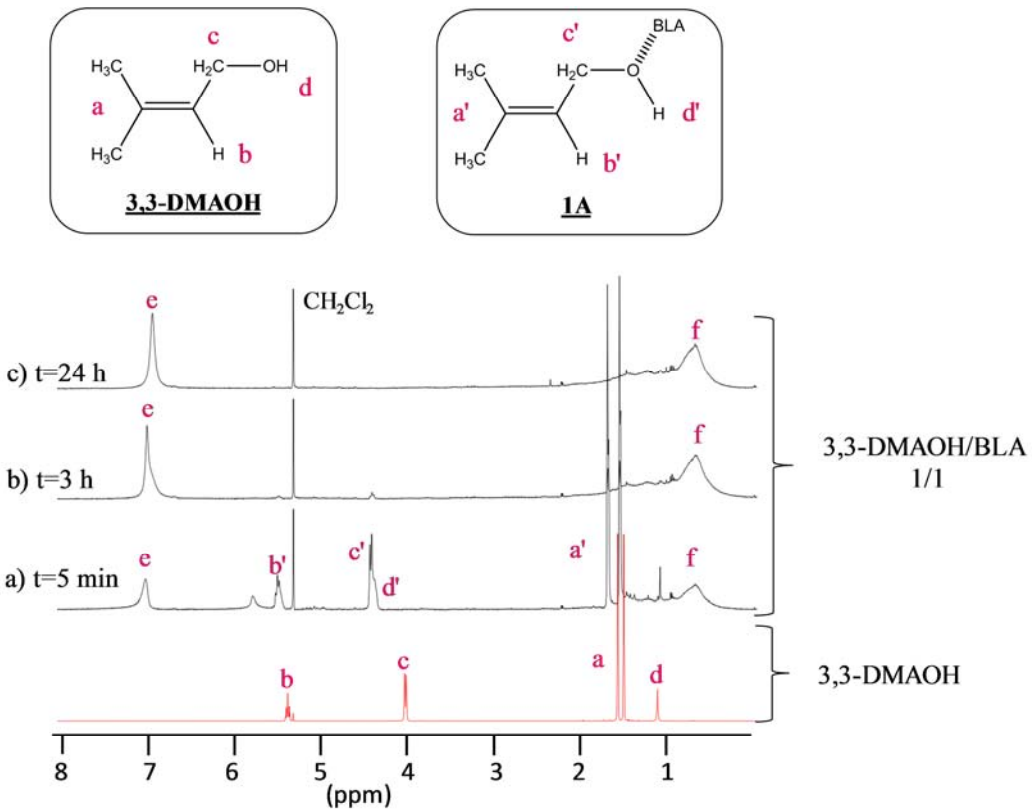


Figure 42: Spectres RMN ^1H du 3,3-DMAOH et du mélange 3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$ (1/1) en fonction du temps (T = 20°C, CD_2Cl_2).

Ces résultats ont été confirmés par analyse RMN du fluor (Figure 43). Immédiatement après mélange du 3,3-DMAOH avec B(C_6F_5)$_3$, les pics (*ortho*, *meta* et *para*) caractéristiques de l'acide de Lewis sont déplacés vers des valeurs plus faibles. Ceci est en accord avec une augmentation de la densité électronique de l'atome de bore qui devient tétra-coordiné. L'apparition d'une série de signaux larges (o_1, p_1, m_1) et d'une série de pics étroits (o_3, p_3, m_3) qui se chevauchent

partiellement ainsi que des traces d'autres signaux (p_2 et m_2) est observée. Avec le temps, les signaux o_1, p_1 et m_1 et les pics p_2 et m_2 disparaissent et seuls les pics o_3, p_3 et m_3 (à -134,8 ppm, -133,2 ppm, -163,3 ppm respectivement) subsistent. La série 3 (o_3, p_3 et m_3) peut être attribuée au complexe $B(C_6F_5)_3.H_2O$[19] (1C, Schéma 53). D'après la littérature[19-22], les petits signaux de la série 2 peuvent être attribués à la formation du complexe $B(C_6F_5)_3.OH^-$ (1B, Schéma 53) ou au complexe $[B(C_6F_5)_3.\mu OH.H_2OB(C_6F_5)_3]^-$ (1D, Schéma 53). En effet, les signaux des atomes de fluor, *para et meta* de ces complexes sont rapportés avoir des déplacements chimiques plus faibles, à -160 ppm et -165 ppm, respectivement. Finalement, les signaux de la série 1 (à -133,6 ; -153,1 et -163 ppm) observés à des temps de réactions courts peuvent être attribués au complexe 3,3-DMAOH.$B(C_6F_5)_3$ (1A, Schéma 53), qui donne ensuite les espèces décrites ci-dessus. En soutien à cette interprétation, les signaux de la série 1 présentent les mêmes déplacements chimiques que ceux de l'isopenténol (IPOH) en présence d'un équivalent de $B(C_6F_5)_3$. Or, la nature non allylique de l'IPOH ne permet pas son ionisation par $B(C_6F_5)_3$, comme cela a été discuté lors de l'étude de la polymérisation des homologues de l'IPP (Chapitre II, II.1.). En effet, immédiatement après mélange, un déplacement des pics de l'IPOH est observé sans aucune évolution au cours du temps, ce qui est en accord avec la formation d'un complexe stable avec $B(C_6F_5)_3$ (1/1) (série 1: o_1, p_1, m_1) sans ionisation ultérieure *via* abstraction du groupe OH^- de l'IPOH.

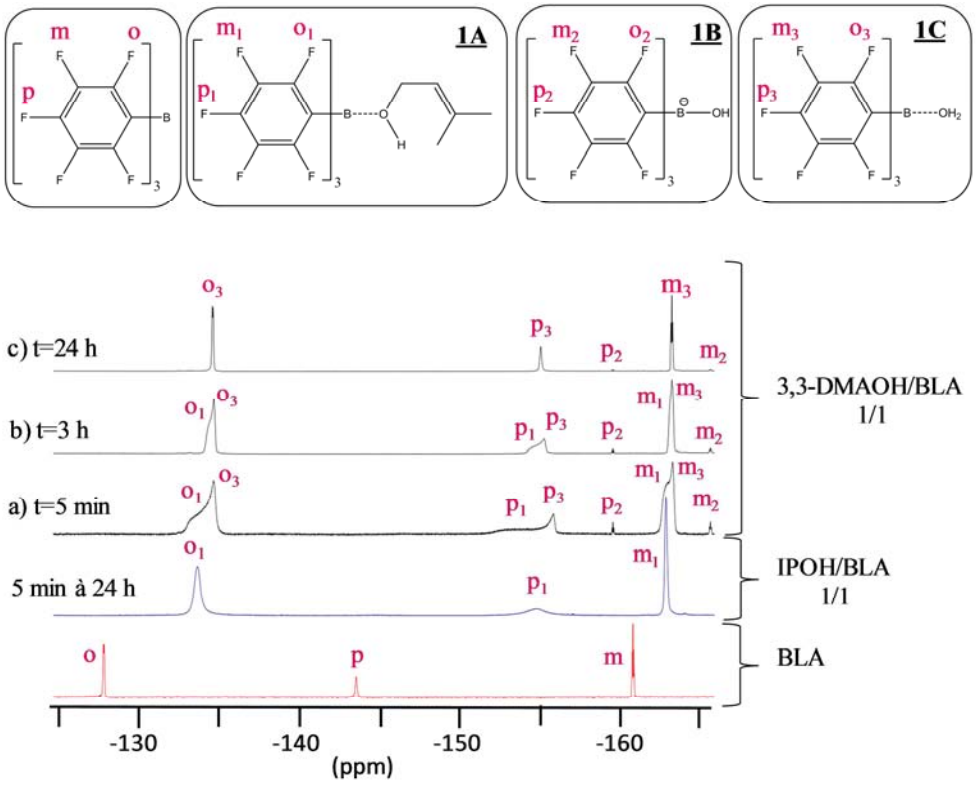


Figure 43: Spectres RMN ^{19}F de $B(C_6F_5)_3$ seule, des mélanges IPOH/$B(C_6F_5)_3$ (1/1) et 3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$ (1/1) pour différents temps de réactions (a-c) (T = 20°C, CD_2Cl_2).

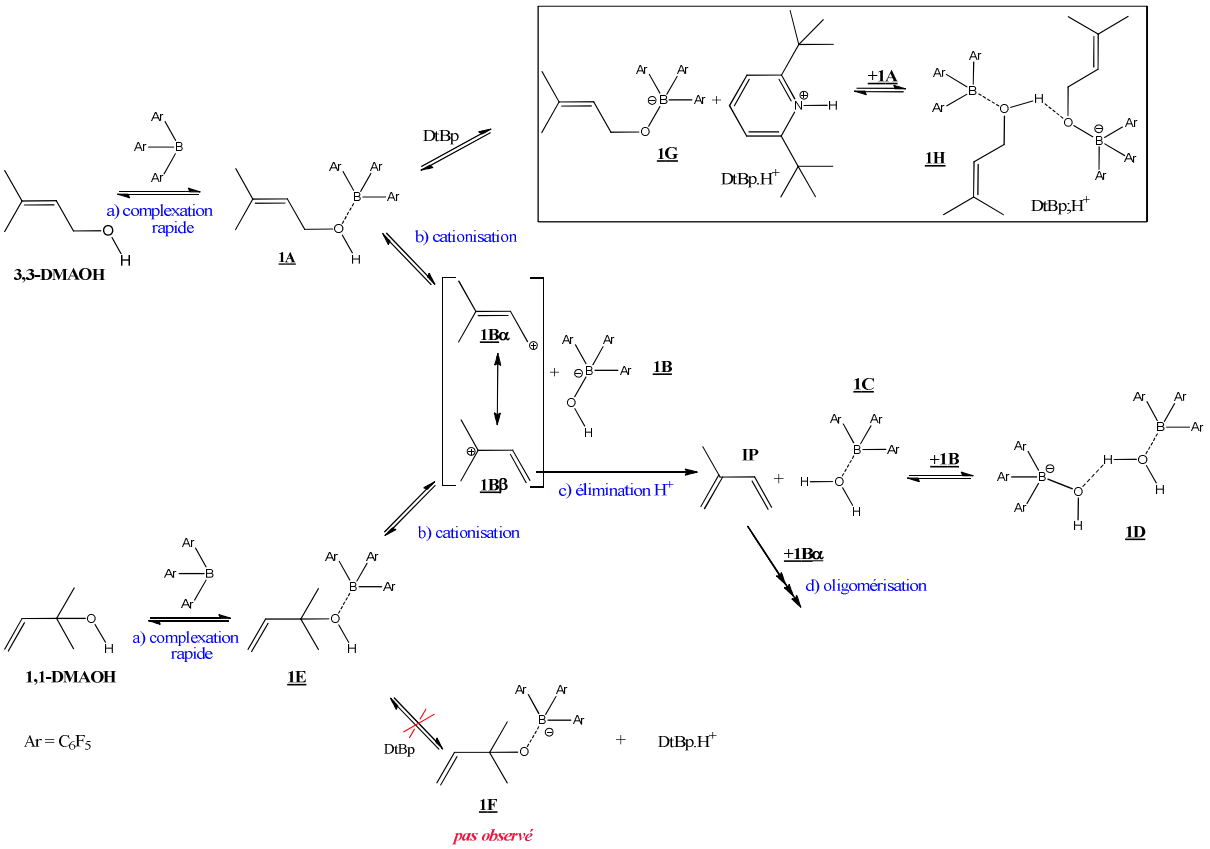


Schéma 53 : Réactions mises en jeu par action de $B(C_6F_5)_3$ sur les DMAOH, dans CD_2Cl_2 à 20°C.

Cette cascade de réactions apparait spécifique à certaines espèces allyliques alkylés qui peuvent être facilement ionisées, telle que les dérivés 3,3-DMAX (X = OH, Cl,…) utilisés comme modèles du 3,3-DMAPP. Il est à noter que dans ces conditions, l'alcool allylique (AllylOH) ne s'ionise pas en présence de $B(C_6F_5)_3$, probablement en raison de la forte stabilité du complexe AllylOH.$B(C_6F_5)_3$, Figure 44. Ce résultat suggère que l'ionisation du 3,3-DMAOH est facilitée par les groupements méthyle donneurs inducteurs.

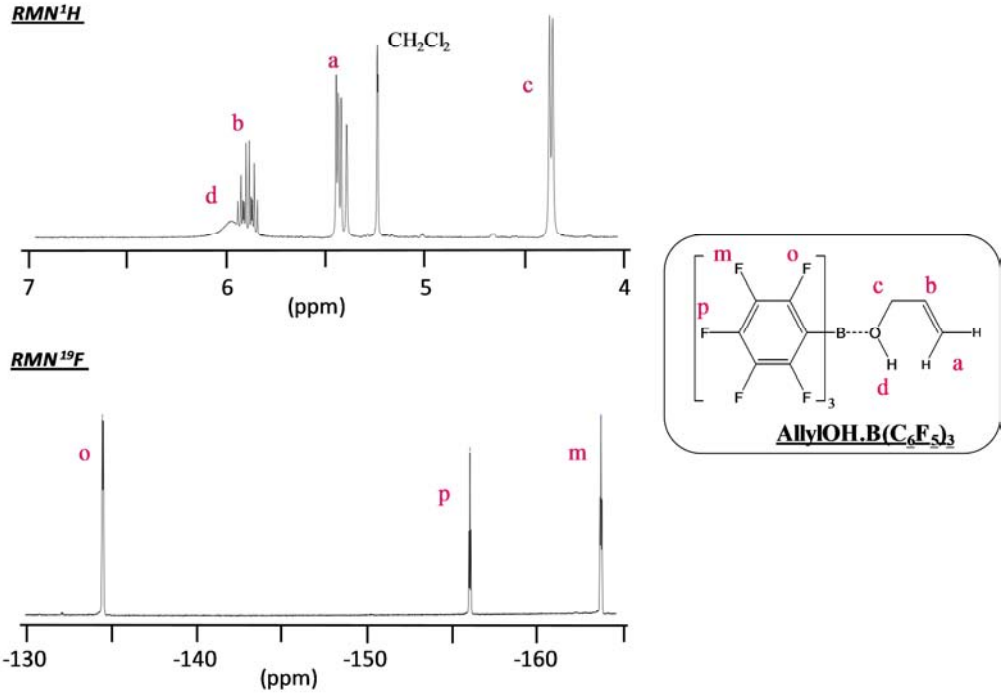


Figure 44:Spectres RMN ^{1}H et ^{19}F du mélange AllylOH/$B(C_6F_5)_3$ (1/1) (T = 20°C, 24h après mélange, CD_2Cl_2).

III.3.1.2. Contribution des structures allyliques primaires et tertiaires au processus de polymérisation

L'ionisation du 3,3-DMAOH par un équivalent de $B(C_6F_5)_3$ est lente et nécessite plusieurs heures à 20°C. Elle conduit à la formation d'isoprène. Lors de l'ionisation du 3,3-DMAOH, le carbocation allylique primaire (**1B$_\alpha$**, Schéma 53) formé est en résonnance avec sa forme mésomère, le carbocation allylique tertiaire (**1B$_\beta$**, Schéma 53). La forme allylique tertiaire ne propage pas et conduit par élimination d'un proton à la formation d'isoprène tandis que sa recombinaison avec l'ion hydroxyle génère le 1,1-DAMOH (Schéma 53).

On se retrouve alors avec un milieu réactionnel, comparable à celui d'une polymérisation, contenant:

- un **monomère**, l'isoprène;
- des **amorceurs**, 3,3-DMAOH et 1,1-DMAOH;
- un **acide de Lewis,** $B(C_6F_5)_3$ et ses dérivés tels que $B(C_6F_5)_3.OH^-$ et $B(C_6F_5)_3.H_2O$.

Etant donné la structure 1,4- des motifs isoprène dans les oligomères[1, 2, 4-6], l'espèce allylique primaire semble être seule capable d'additionner l'isoprène formé in situ tandis que l'espèce

allylique tertiaire conduit essentiellement à des réactions d'élimination dans cette modélisation (et à des réactions de transfert durant les polymérisations). A chaque incorporation d'isoprène, il y a un passage par le carbocation allylique tertiaire (modélisé ici avec l'espèce 1,1-DMAOH). Ce dernier entre ensuite en équilibre avec sa forme mésomère primaire. Le carbocation tertiaire est essentiellement responsable de la réaction d'élimination alors que la forme primaire est l'espèce permettant la propagation (Schéma 54). Ceci explique la structure des poly(isoprène)s obtenus jusqu'à présent par voie cationique (majorité 1,4-*trans* et traces de 3,4- et 1,2-).

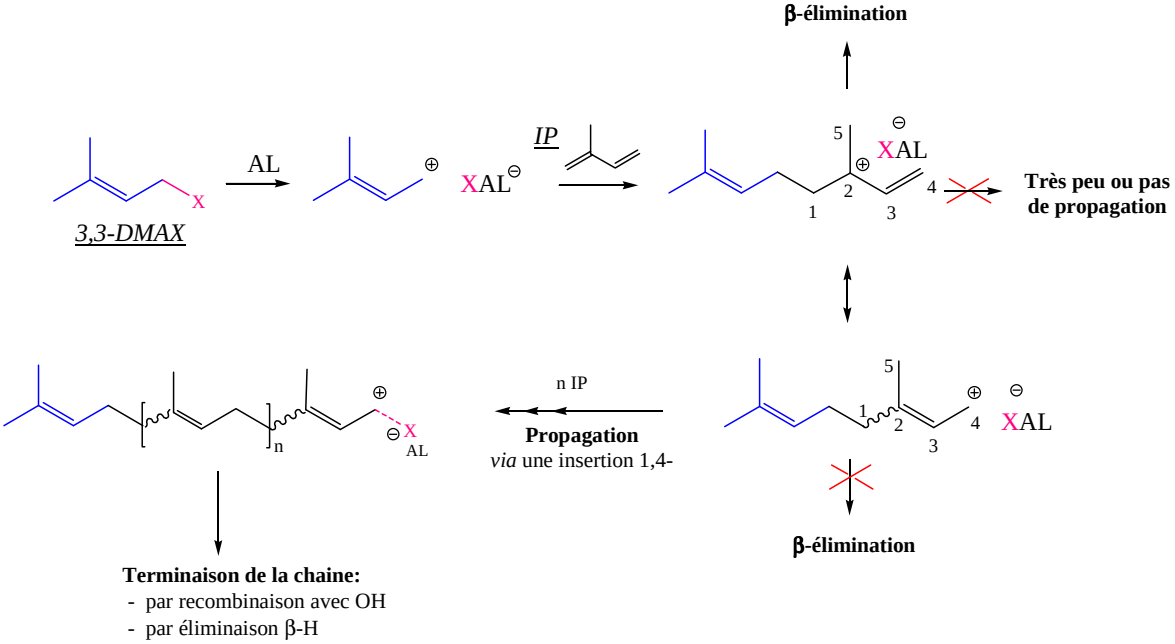


Schéma 54: Représentation de la polymérisation cationique de l'isoprène amorcée par 3,3-DMAX en présence de divers acides de Lewis.

La polymérisation cationique de l'isoprène est le résultat d'une compétition entre une extrémité carbocationique tertiaire qui conduit principalement à des réactions d'élimination et une extrémité carbocationique primaire qui assure la réaction de propagation. Dans le but d'évaluer la tendance de la forme tertiaire ($\underline{1B_\beta}$) à éliminer par rapport à celle du carbocation ($\underline{1B_\alpha}$) à propager, les systèmes 3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp 1/1/1 et 1,1-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp 1/1/1 ont été étudiés. La DtBp, utilisée en tant que piège à proton, permet d'éliminer les protons provenant des traces d'eau, d'impuretés protoniques ainsi que ceux issus des réactions de transfert. Avant de mener cette étude, nous nous sommes assuré que la DtBp n'interagissait ni avec les alcools ni avec l'acide de Lewis. Pour cela, des mélanges 1/1 (DtBp/3,3-DMAOH) (Figure 45) puis (DtBp/B(C_6F_5)$_3$) (Figure 46) ont été préparés et analysés par RMN. Aucun déplacement chimique des signaux n'a été observé dans les deux cas: les pics à 7,8 ppm et 8,4 ppm sont attribués à la présence de DtBp protonée par des traces d'eau. Il en a été conclu que la DtBp n'interagit ni avec le 3,3-DMAOH ni avec B(C_6F_5)$_3$. Ainsi, l'unique rôle que tiendra la DtBp, dans le milieu réactionnel considéré, est celui d'un piège à proton.

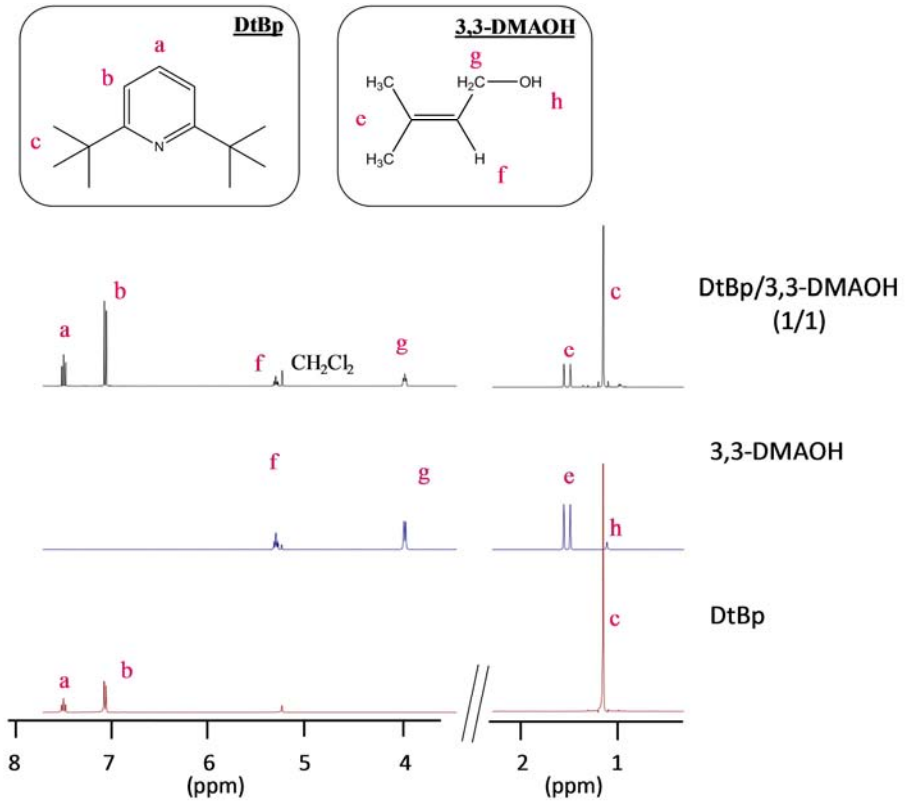
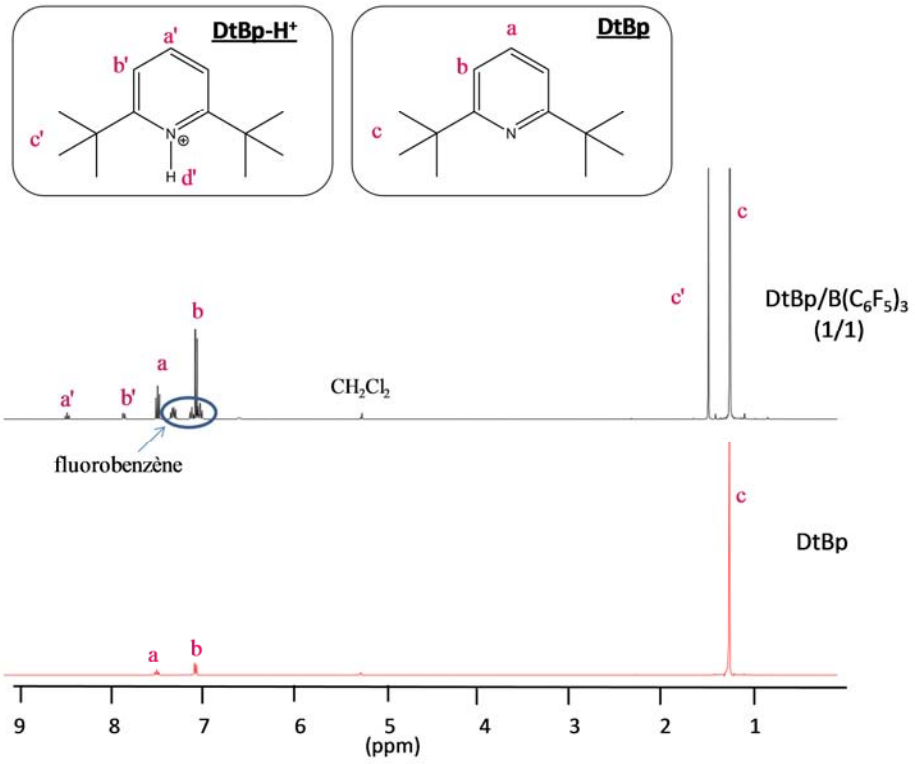


Figure 45: Spectres RMN ^{1}H de la DtBp seule, du 3,3-DMAOH seul et en mélange (1/1) (T = 20°C, CD_2Cl_2).



Le fluorobenzène a été utilisé en tant que référence interne pour calibrer l'analyse RMN du fluor.
Figure 46: Spectres RMN ^{1}H de la DtBp seule et en mélange (1/1) avec $B(C_6F_5)_3$ (T = 20°C, CD_2Cl_2).

L'amorçage de la polymérisation peut être réalisé à partir d'espèces allyliques ou par attaque des protons. En présence de DtBp, seul l'amorçage *via* les carbocations allyliques est attendu. Dans le cas du système 3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp (1/1/1), les spectres RMN ^{1}H (Figure 47) mettent en évidence la formation d'une nouvelle espèce, 3,3-DMAO$^-$.B(C_6F_5)$_3$ (1G) (pics f' et g' à 5,29 et 3,78 ppm respectivement) associé à DtBp.H$^+$ (pics a', b', c' et d' observés à 8,45, 7,78, 1,45 et 10,85 ppm respectivement). Cette espèce, 3,3-DMAO$^-$.B(C_6F_5)$_3$ (1G), correspond à la déprotonation du complexe 3,3-DMAOH.B(C_6F_5)$_3$ par la DtBp.

La deuxième série de signaux observée (Figure 47) peut être attribuée à des espèces pontées (1H), la présence du complexe 3,3-DMAOH.B(C_6F_5)$_3$ (1A, Schéma 53) n'étant pas observée. En présence de DtBp, l'accumulation d'isoprène (pics l, i, k, et j à 6,38, multiplet entre 4,89 et 5,11 et 1,76 ppm respectivement) ainsi que du 1,1-DMAOH (pics o, n et m à 5,90, multiplet entre 4,88 et 5,08 et 1,19 ppm respectivement) sont observées.

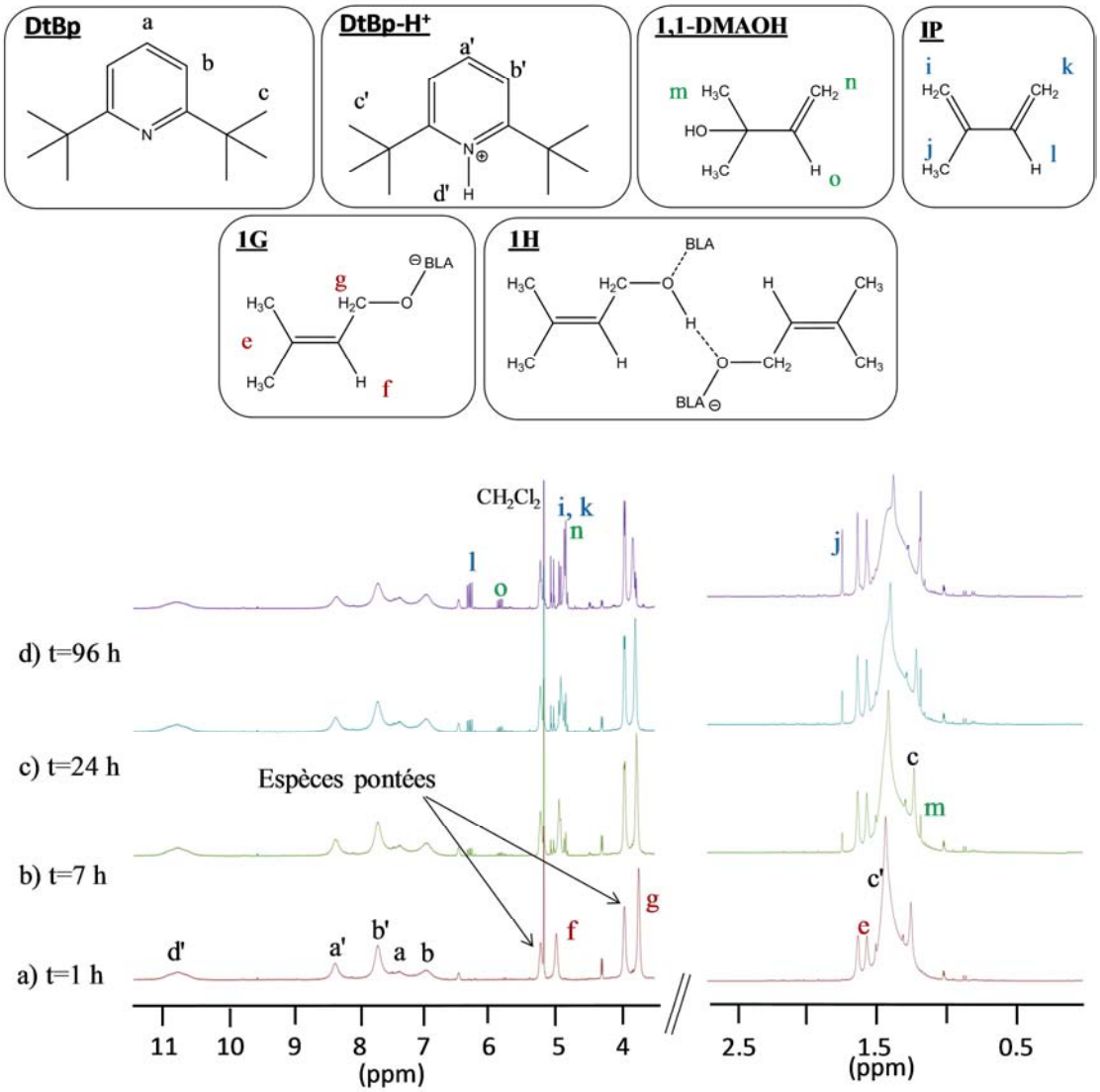


Figure 47: Spectres RMN ^{1}H du système 3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp (1/1/1) au cours du temps (T = 20°C, CD_2Cl_2); BLA = B(C_6F_5)$_3$.

Simultanément, la quantité relative de DtBp.H$^+$ qui se forme rapidement après mélange des trois composés passe par un maximum puis diminue avec le temps, régénérant de la DtBp libre (Figure 48).

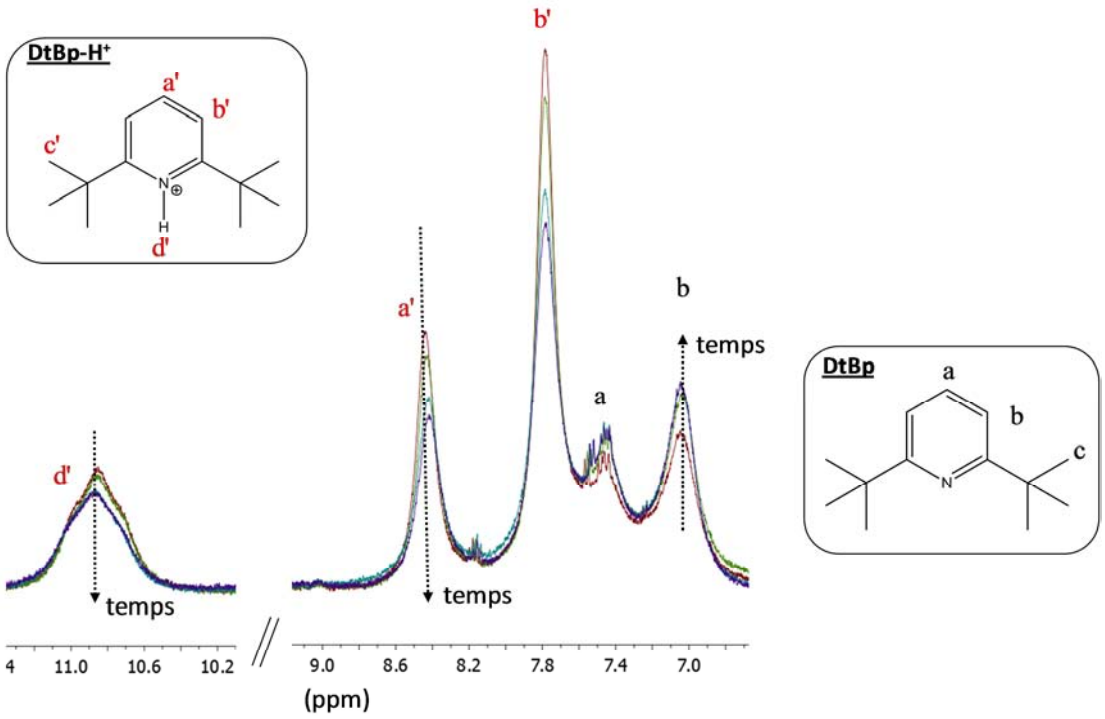


Figure 48: Spectres RMN ^{1}H (région aromatique) du système 3,3-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp (1/1/1) au cours du temps (T = 20°C, CD_2Cl_2).

Cette observation atypique peut être expliquée par une inversion de l'équilibre acido-basique qui entraîne une diminution en concentration des espèces 3,3-DMAO$^-$.B(C_6F_5)$_3$ (1G, Schéma 53) et DtBp.H$^+$ et une augmentation du complexe 3,3-DMAOH.B(C_6F_5)$_3$ (1A, Schéma 53). Ce dernier est ensuite consommé par ionisation/élimination générant au final de l'isoprène, schéma réactionnel modèle du processus d'élimination de la fin de chaîne en croissance. De ce fait, le couple 3,3-DMAO$^-$.B(C_6F_5)$_3$ (1G, Schéma 53) et DtBp.H$^+$ peut être vu comme un réservoir à protons qui ralentit la cationisation et donc la formation d'isoprène et son oligomérisation (Figure 49). Des phénomènes similaires se produisent au cours de la cationisation et de la propagation lors de la polymérisation de l'isoprène. Ces résultats expliquent la limitation des conversions observée au cours de la polymérisation de l'isoprène.

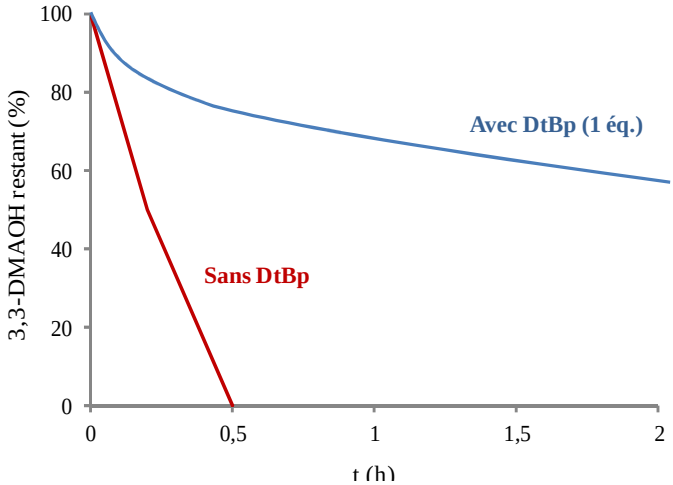


Figure 49: Consommation du 3,3-DMAOH en présence de $B(C_6F_5)_3$, avec et sans DtBp (T = 20°C, CD_2Cl_2).

Pour une modélisation complète de la polymérisation cationique de l'isoprène, les réactions d'ionisation et d'activation de l'extrémité de chaîne allylique tertiaire, le couple 1,1-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$ en présence de DtBp a également été étudié, afin de voir si les mêmes réactions sont mises en jeu. Comme le montre les spectres RMN ^{1}H (Figure 50), la déprotonation du complexe 1,1-DMAOH.$B(C_6F_5)_3$ n'est pas observée et seule la formation cumulative d'isoprène sans oligomérisation est obtenue. Cette modélisation montre que l'espèce allylique tertiaire à une très forte tendance à éliminer et est incapable de propager. Elle montre également que la charge positive de la forme mésomère allylique est fortement localisée sur le carbone tertiaire. En effet, la formation de 3,3-DMAOH à partir du 1,1-DMAOH n'est pas observée alors que la formation de 1,1-DMAOH à partir du 3,3-DMAOH est observée.

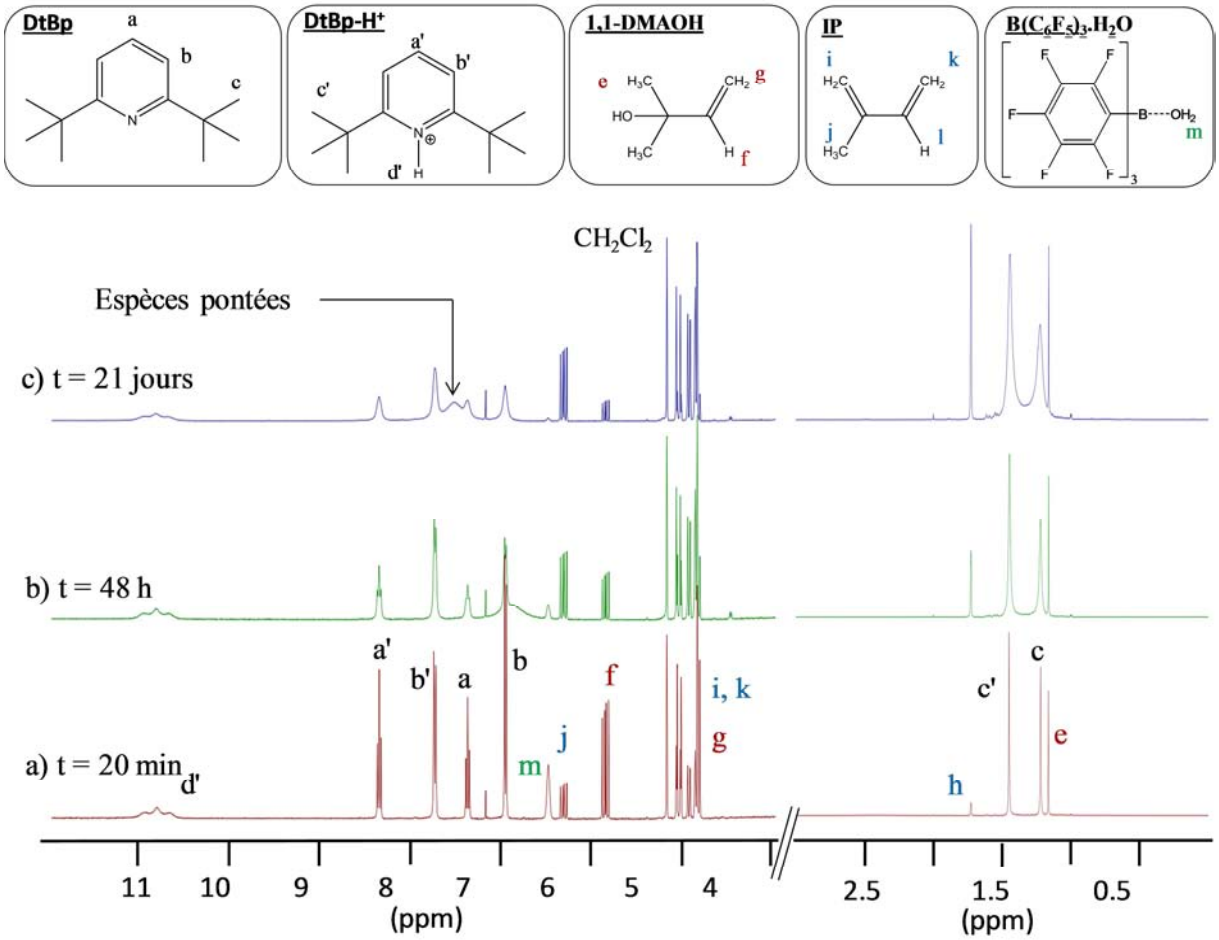


Figure 50: Spectres RMN ^{1}H du système 1,1-DMAOH/B(C_6F_5)$_3$/DtBp (1/1/1) au cours du temps (T = 20°C, CD_2Cl_2).

Afin d'aller plus en détail sur l'étude des réactions d'ionisation et d'activation ayant lieu durant la polymérisation cationique de l'IP, le système 3,3-DMACl/B(C_6F_5)$_3$/DtBp (1/1/1) a également été étudié. Dans ce système, l'ionisation par abstraction du groupe Cl génère un carbocation allylique primaire avec B(C_6F_5)$_3$.Cl$^-$ comme contre-ion (Schéma 55). La formation d'isoprène accompagnée de la protonation de la DtBp est également observée. Dans le cas du 3,3-DMACl, l'isoprène ne s'accumule pas au cours du temps mais s'accompagne de son oligomérisation (Figure 51). Certains carbocations allyliques primaires sont donc capables d'additionner l'isoprène parallèlement à la formation de 1,1-DMACl et d'isoprène. Ces résultats montrent l'effet du contre-ion sur l'équilibre des formes mésomère du carbocation allylique. Avec le contre-ion Cl$^-$, le poids de la forme mésomère allylique primaire semble plus important qu'avec le contre-ion OH$^-$. Ainsi durant les polymérisations, faire tendre les réactions vers la propagation au détriment de la β-élimination semble possible par un choix judicieux du contre-ion ou par

addition d'espèces de nucléophilie adaptée et suffisamment encombrées pour interagir exclusivement avec le carbocation primaire.

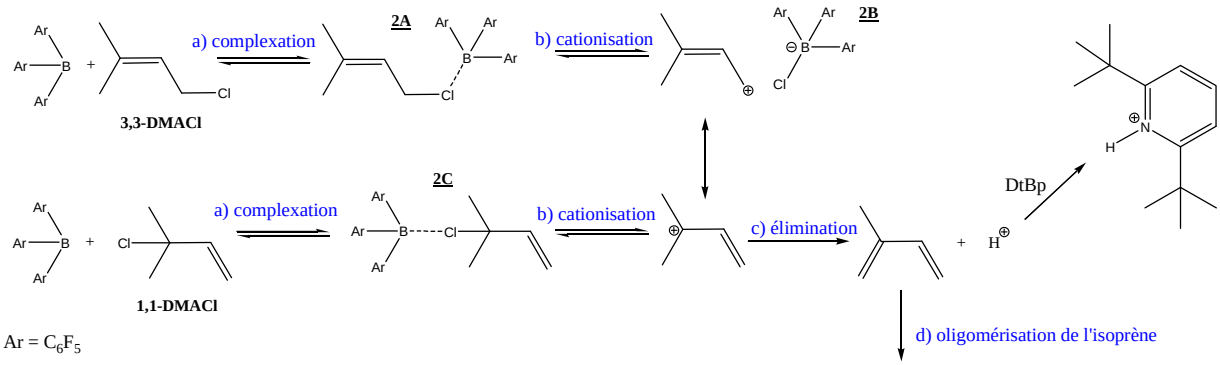


Schéma 55 : Réactions mises en jeu entre 3,3-DMACl et $B(C_6F_5)_3$, en présence de DtBp dans CD_2Cl_2 à 20°C.

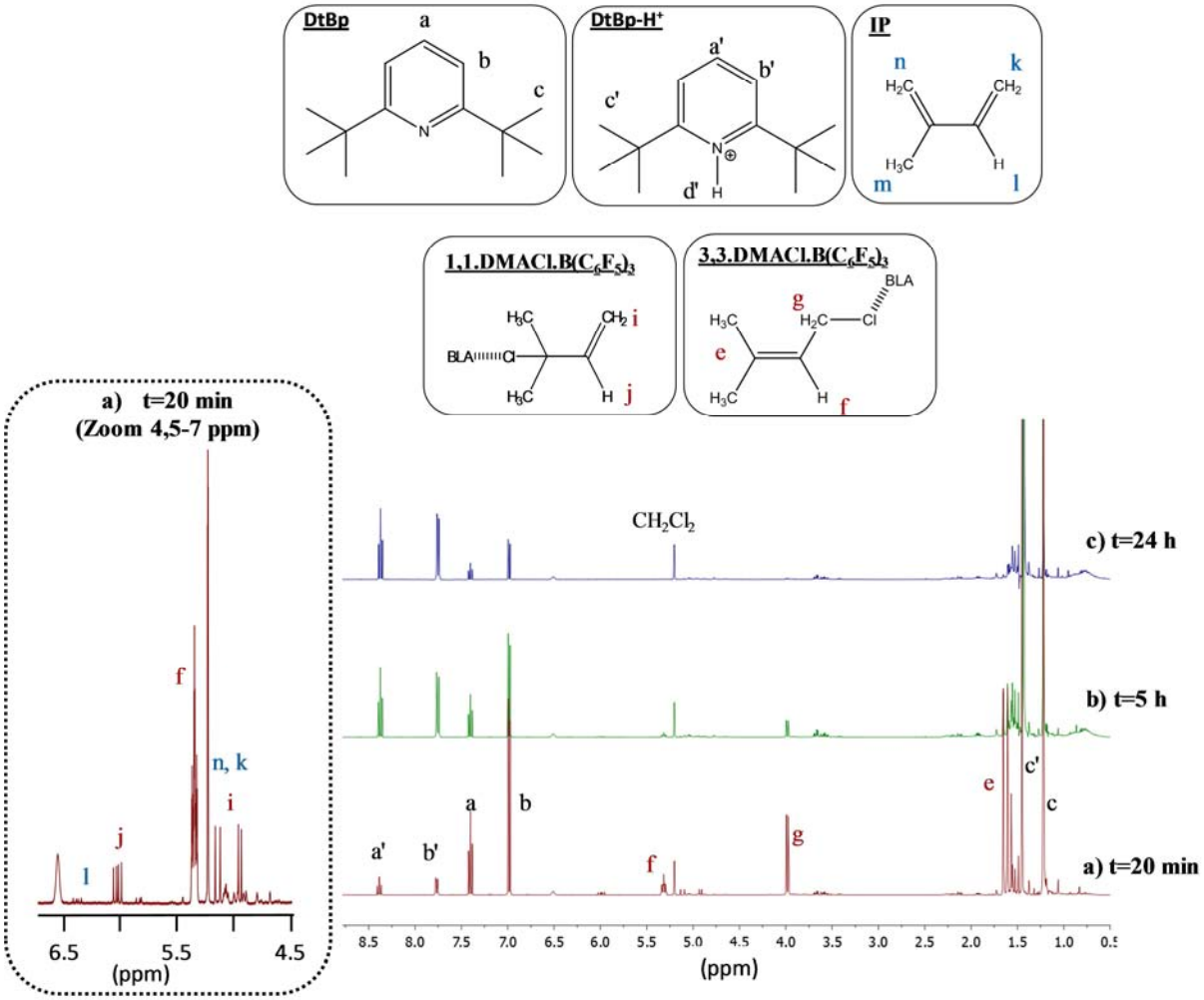


Figure 51: Spectres RMN ^1H du système 3,3-DMACl/$B(C_6F_5)_3$/DtBp (1/1/1) au cours du temps (T = 20°C, CD_2Cl_2); BLA = $B(C_6F_5)_3$.

Nous avons montré que les espèces allyliques di-alkylés peuvent être ionisées (activées) par $B(C_6F_5)_3$. Ces réactions sont ralenties par la présence de DtBp, en raison de réactions d'échanges acido-basiques. Or, durant la polymérisation cationique de l'isoprène les réactions de transfert sont importantes, rendant la DtBp indispensable si l'on veut supprimer l'action des protons générés. L'utilisation de $B(C_6F_5)_3$ comme acide de Lewis pour polymériser par voie cationique l'isoprène, parait avoir dans ces conditions des limites.

III.3.2. Succès du $B(C_6F_5)_3$

Si l'utilisation de $B(C_6F_5)_3$ présente des limites en polymérisation cationique de l'IP en solution, ce dérivé trouve toute de même des applications intéressantes. Cet acide de Lewis est un excellent activateur de polymérisation pour les métallocènes[23]. De plus, cet acide de Lewis connait un intérêt grandissant en chimie organique conventionnelle (stannation allylique des aldéhydes, allylation ou silylation des alcools...) et en polymérisation[24]. L'équipe de Ganachaud a montré l'efficacité de ce catalyseur en combinaison avec un dérivé de type hydroxysiloxane pour l'hydrosilylation d'oléfines ou de dérivés benzophénones. Ils ont mis à profit la qualité jusqu'ici peu utilisée de $B(C_6F_5)_3$, à savoir une parfaite stabilité dans l'eau tout en conservant une activité importante, en utilisant ce catalyseur comme co-amorceur en polymérisation cationique du styrène et de ses dérivés ou de dienes (cyclopentadiène, isoprène) en dispersions aqueuses (mini-émulsion, suspension, dispersion)[25-27]. Ces acquis ont été étendus aux émulsions à base de silicone préparées en phase aqueuse soit par réaction de silicone époxydes et de l'alcool polyvinylique utilisé comme dispersant[28], soit par condensation entre des dialkoxysilanes de différentes natures[29]. Leur maîtrise de ce catalyseur leur a permis de synthétiser des copolymères à blocs silicones-polymères organiques avec des propriétés de barrière au feu ou d'auto-assemblages avancées[30] par oligomérisation de monomères électro-déficients, tels que des dérivés sulfonés ou phosphonés.

Suite à ces résultats encourageants, dans le cadre de cette collaboration, ce catalyseur a été utilisé pour polymériser l'isoprène en milieu aqueux (suspension dispersion, émulsion)[1]. Dans ce cas, la polymérisation cationique de l'isoprène amorcée par le 1-(4-méthoxyphényl) éthanol en présence de $B(C_6F_5)_3$ se fait sans réactions secondaires (cyclisation, branchement). En suspension, la conversion en monomère n'excède pas 60% et seuls des oligo(isoprène)s de faibles masses molaires (1200 g/mol) caractérisés par une faible dispersité (1,7) sont obtenus. En émulsion, la polymérisation est limitée à une conversion encore plus faible (30%) conduisant à des oligomères

de masses molaires plus faibles (700 g/mol). Toutes les polymérisations en milieux aqueux ont conduits à des oligo(isoprène)s portent un fragment amorceur indiquant un amorçage exclusivement par l'amorceur et sont caractérisés par une configuration 1,4-*trans* (92-96.5%). Un résultat particulièrement remarquable est la conservation des doubles liaisons (96-99%) contrairement aux systèmes que nous avons précédemment décrits.

Ces résultats montrent la capacité de $B(C_6F_5)_3$ d'agir en tant qu'acide de Lewis pour polymériser l'isoprène en milieux aqueux.

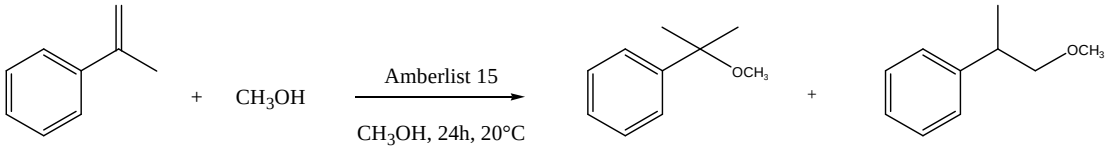
III.4. Conclusion

Pour conclure, concernant l'étude de la polymérisation cationique de l'IP avec $B(C_6F_5)_3$ comme acide de Lewis, le système amorçant à base principalement de composés allyliques, modèle de l'extrémité de chaîne en croissance, a pu être amélioré. Les principales réactions secondaires sont liées à la génération de protons par β-élimination. La libération de ces protons conduit à l'amorçage de nouvelles chaînes et en une perte importante de doubles liaisons des oligo(isoprène)s. Cette perte s'explique par des réactions de cyclisation et de greffage induite par addition de ces protons sur les insaturations des chaînes. Ces réactions secondaires dues aux protons peuvent être supprimées par addition d'un piège à proton tel que la DtBp. Cependant, dans ce cas les dimensions des chaînes natives poly(isoprène)s restent déterminées par le rapport des constantes de vitesse de propagation et de transfert (k_p/k_{tr}) et seuls des oligomères sont obtenus avec des conversions partielles. Même dans ces conditions, le taux d'insaturation des unités reste bas, indiquant la présence de réactions intramoléculaires et/ou intermoléculaires entre les extrémités carbocationiques des chaînes et les insaturations des motifs isoprène des polymères. De plus, avec $B(C_6F_5)_3$, l'étape de propagation est perturbée par des réactions secondaires additionnelles de type acido-basiques.

Pour poursuivre ces études, nous avons choisi d'utiliser un autre acide de Lewis, $TiCl_4$, associé à un amorceur de type cumyle. $TiCl_4$ ayant une plus grande affinité avec les atomes d'oxygène qu'avec les atomes de chlore[31], l'éther méthyl cumylique (cumylOCH_3) a été choisi afin de favoriser un amorçage rapide.

IV. Polymérisation de l'isoprène en présence de l'acide de Lewis $TiCl_4$

Le nouveau système amorçant utilisé est donc constitué de l'éther méthyl cumylique, cumylOCH_3, et de $TiCl_4$. Ce système a permis la polymérisation « vivante » de l'isobutène[13, 14]. Lorsqu'il est utilisé pour la copolymérisation cationique de l'isobutylène avec l'isoprène, il permet une plus grande incorporation d'isoprène dans le copolymère avec une faible perte d'insaturations[15]. L'éther méthyl cumylique est obtenu par alkylation de l'α-MS par le méthanol en présence d'une résine échangeuse de cation, l'Amberlist 15, à température ambiante (Schéma 56). Le produit désiré est isolé sur colonne de silice en utilisant comme éluant un mélange dichlorométhane/méthanol de (99,5/0,5). Le rendement obtenu, après purification sur colonne de silice, est de 80% (Figure 52). Le mode opératoire détaillé de cette réaction est fourni dans la partie expérimentale.



produit Markovnikov
produit attendu

Produit anti-Markovnikov

Schéma 56: Synthèse de l'éther méthyl cumylique.

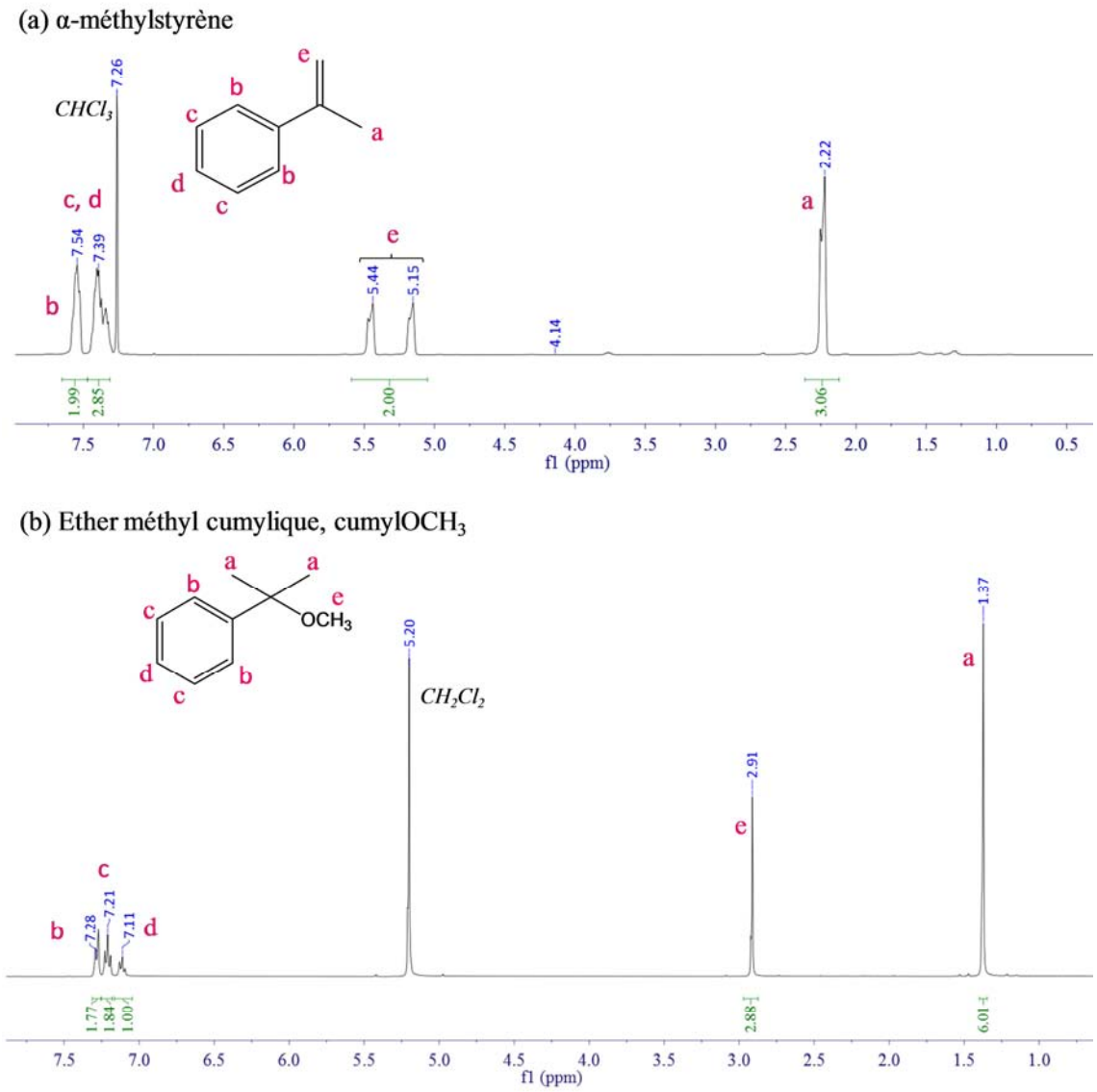


Figure 52: Spectres RMN ^{1}H de l'α-méthylstyrène (a) et de l'éther méthyl cumylique(b).

Durant cette étude, toutes les polymérisations ont été effectuées en présence de deux équivalents de DtBp par rapport à l'amorceur afin de supprimer toutes les réactions secondaires induites par des protons.

IV.1. Influence de la température

Les polymérisations à basse température avec les systèmes IP/cumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp (150/1/2/2 et 75/1/2/2) ont été conduites, dans un premier temps, dans le dichlorométhane. Ces polymérisations sont rapides et caractérisées par la formation d'une fraction insoluble importante. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Rozentsvet[3, 4, 32]. Cette étude a été poursuivie dans des mélanges de solvant CH_2Cl_2/méthylcyclohexane (rapport 150/1/2/2). La température

retenue afin de minimiser les réactions de transfert est de -80°C. En effet, Faust a montré qu'en dessous d'une température de -60°C la polymérisation de l'isobutène se fait sans réaction de transfert alors qu'au-dessus de -60°C ces réactions prennent place et deviennent de plus en plus importantes avec l'élévation de température[33]. Les résultats sont présentés dans le Tableau 19.

Tableau 19: Polymérisation cationique de l'IP avec le système cumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp dans 50/50 CH$_2$Cl$_2$/méthylcyclohexane.

EXP	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	Mn[a] (g/mol)	PDI[a]	DL[b] (%)
1	20	0,5	21	670	1,2	57
		24	33	700	1,2	59
2	-80	0,5	29	3040	2,1	55
		24	48	7180	3,5	58

Conditions de polymérisation: IP/cumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp de 150/1/2/2 et [IP] = 2,4 M, V_{total} = 15 mL; (a) déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^{1}H (100% si pas de perte de double liaison).

L'abaissement de température se traduit par une augmentation des conversions en monomère ainsi que des masses molaires sans formation d'insoluble. Sur la base de ces observations, il pourrait être conclu que le transfert est diminué. Cependant, ces augmentations s'accompagnent d'une augmentation des dispersités, ce qui laisse penser que l'augmentation des masses molaires est due à des réactions de branchement. Or, lors de l'étude de la polymérisation de l'isoprène par le système 2-cyclohexylidène éthanol/B(C$_6$F$_5$)$_3$, aucun signe de branchement interchaîne n'a été observé. La combinaison de ces résultats, nous permet de penser qu'en présence d'un amorceur de type cumyle, des réactions de couplage de type Friedel-Crafts pourraient se produire. Ces résultats corroborent les courbes multimodales obtenues par SEC (Figure 53).

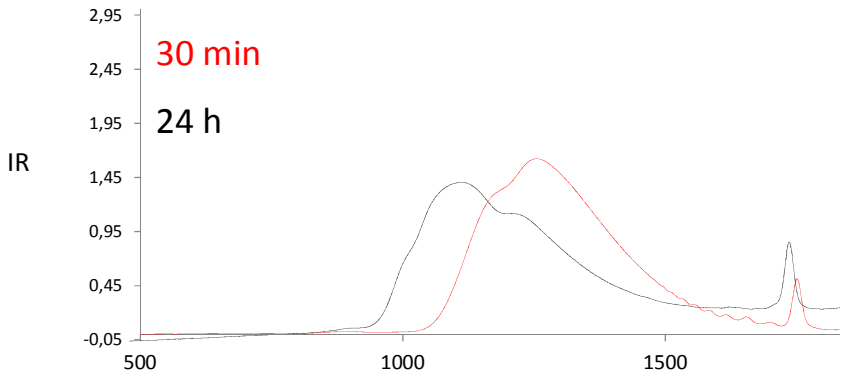


Figure 53 : Spectrogrammes des SEC de poly(isoprène)s obtenus avec le système IP/cumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp de 150/1/2/2, dans le mélange 50/50 CH$_2$Cl$_2$/méthylcyclohexane à - 80°C (à t = 30 min en rouge à t = 24 h en noir).

Il peut être noté qu'indépendamment de la condition utilisée, une perte importante de double liaison est observée. Hors, ces études ont été conduites avec deux équivalents de DtBp par rapport à l'amorceur, ce qui permet la suppression de toute réaction secondaire induite par les protons. Ces résultats indiquent que la polymérisation cationique de l'isoprène est caractérisée par d'importantes réactions de cyclisation dues vraisemblablement à de la rétrocission.

Les analyses RMN ont montré que les poly(isoprène)s obtenus, aux deux températures, sont majoritairement constitués d'unités 1,4-*trans* dont une large proportion est issue d'enchaînements de type « *tête à queue* » avec quelques enchaînements « *tête à tête* » et « *queue à queue* ». La présence d'unités 1,2- et 3,4- est également détectée à l'état de trace. Les poly(isoprène)s obtenus à 20°C et -80°C se distinguent par leur extrémité terminale (RMN ^{13}C, Figure 54). En effet, ceux obtenus à 20°C sont plus fonctionnalisés par le groupement méthoxy que ceux obtenus à - 80°C. Cet observation est en accord avec une terminaison des chaînes, à -80°C, par réaction de transfert au groupement cumyle porté par une autre chaîne.

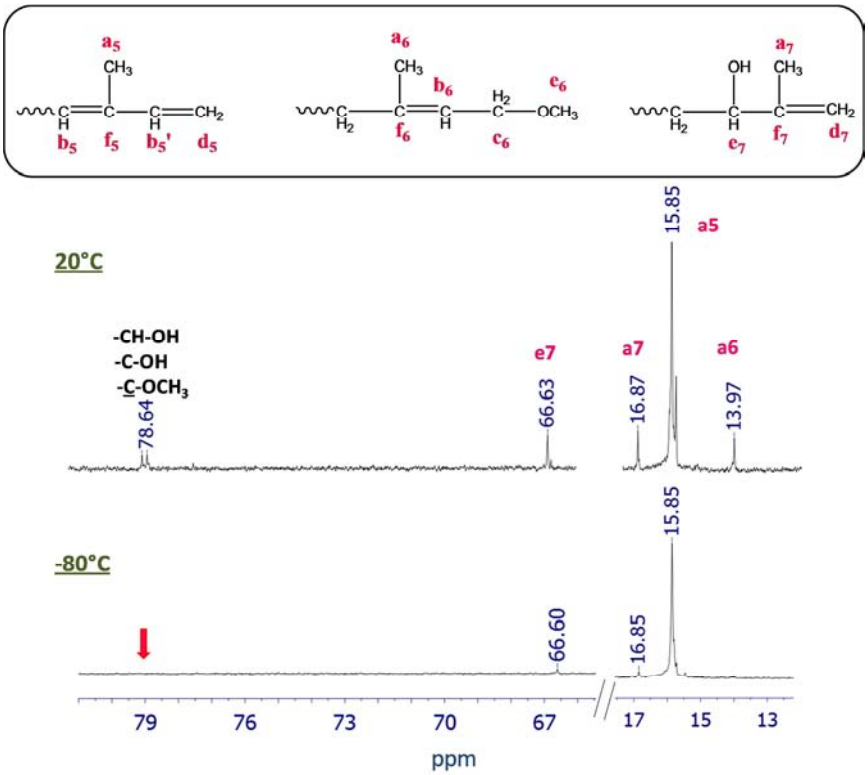


Figure 54: Spectres RMN ^{13}C des oligo(isoprène)s obtenus avec le système IP/cumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp150/1/2/2 (CD$_2$Cl$_2$ à 20°C). ***Etude de l'influence de la température dans le mélange 50/50 CH$_2$Cl$_2$/méthylcyclohexane.***

Les analyses MALDI-TOF (Figure 55) montrent que toutes les chaînes ont été amorcées par le cation cumyle. Les chaînes de masses inférieures à 1000 g/mol sont exclusivement des chaînes natives mortes, portant un seul groupement cumyle en tête de chaîne et une insaturation terminale (Famille **F$_1$**= cumyl + n * IP + insaturation terminale). Pour les polymérisations effectuées à

20°C, cette population devient moins importante, mais reste prépondérante, pour des masses supérieures à 1500g/mol et laisse place à une nouvelle famille de chaîne possédant deux têtes cumyles et deux bouts de chaînes insaturés (**F$_2$** = 2 * cumyl + n * IP + 2 * insaturation terminale). Cette famille **F$_2$** n'est pas observée à -80°C en raison de la limitation de la technique d'analyse qui ne permet pas toujours de détecter les polymères de fortes masses molaires. Une troisième famille **F$_3$** est observée à 20°C et est absente à - 80°C, celle terminée par un groupement méthoxy (Famille **F$_3$**= cumyl + n * IP + OCH_3) ainsi que des traces de chaînes fonctionnalisées OH (Famille **F$_4$**= cumyl + n * IP + OH).

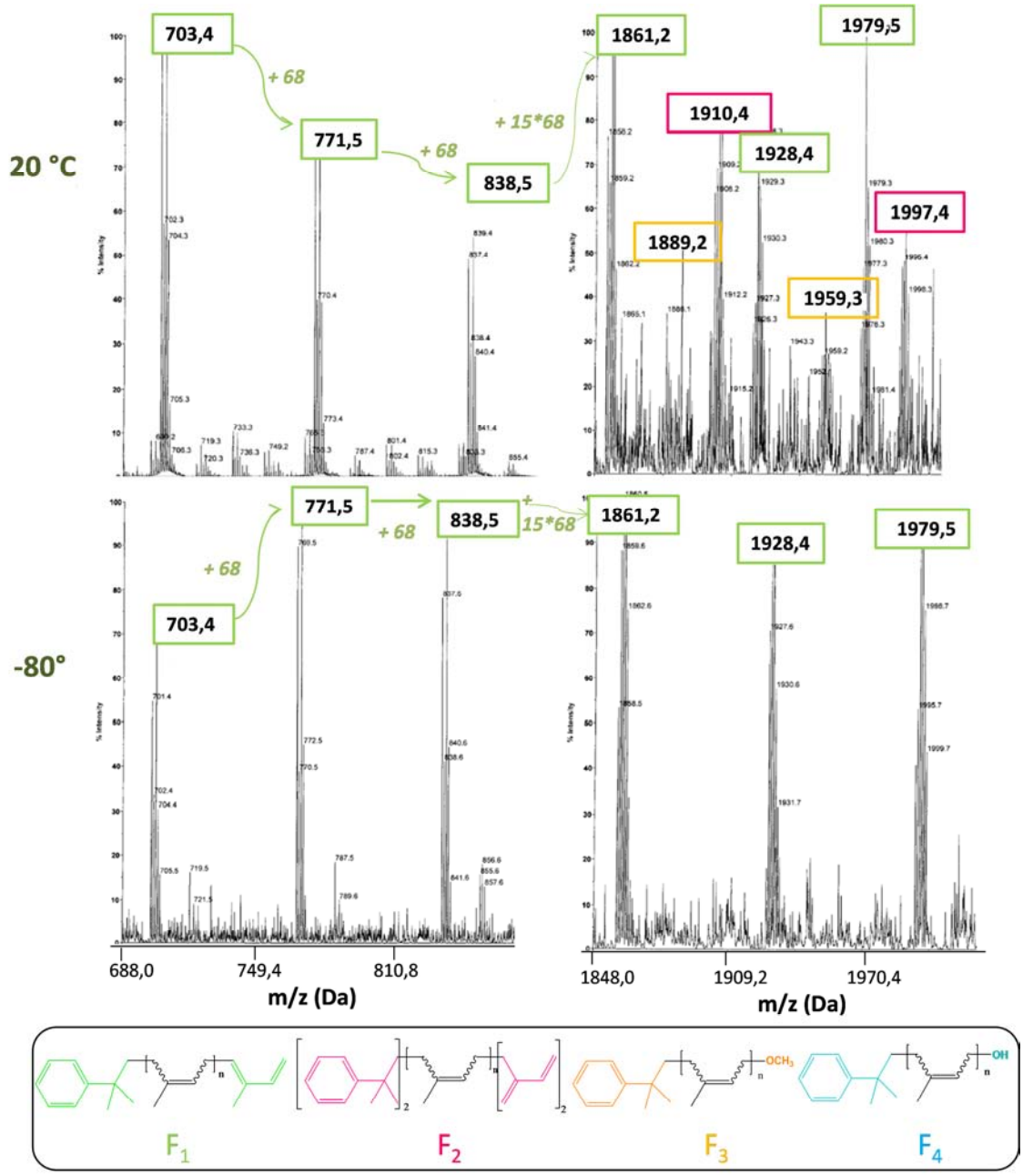


Figure 55 :Spectres MALDI-TOF des oligo(isoprène)s avec le système IP/CumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp 150/1/2/2 dans le mélange 50/50 CH$_2$Cl$_2$/méthylcyclohexane. ***Etude de l'influence de la température****.*

IV.2. Influence de la polarité à -80°C

A -80°C, lorsque la polarité du milieu réactionnel est abaissée par passage d'un mélange de solvant CH_2Cl_2/méthylcyclohexane de 50/50 à 25/75, on constate un ralentissement de la polymérisation et les chaînes de poly(isoprène)s formées sont de plus faibles masses molaires et possèdent des distributions de masses molaires plus étroites. (Tableau 20).

Tableau 20: **Polymérisation cationique de l'isoprène à -80°C avec le système CumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp**

EXP	CH_2Cl_2/méthylcyclohexane	t (h)	Rdt (%)	$\overline{Mn}$[a] (g/mol)	$\overline{D}$ [a]	DL[b] (%)
2	50/50	0,5	29	3040	2,1	55
		24	48	7180	3,5	58
3	25/75	0,5	15	1330	2,0	57
		24	30	2090	2,1	57

Conditions de polymérisation: IP/CumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp = 150/1/2/2, [IP] = 2,4 M, V_{total} = 25 mL; (a) déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^{1}H (100% si pas de perte de double liaison).

En revanche, le pourcentage de double liaison reste inchangé. Alors que les analyses RMN ne mettent en évidence aucune différence microstructurale entre les poly(isoprène)s obtenus dans les deux mélanges de solvant, l'analyse MALDI-TOF (Figure 56) montre la présence de chaînes portant deux groupements cumyle (**F$_2$**) dans le cas des poly(isoprène)s obtenus dans le mélange 25/75 CH_2Cl_2/méthylcyclohexane. L'absence de cette famille dans le cas des poly(isoprène)s obtenus dans le mélange 50/50 est surement dû à la différence de masses molaires, comme expliqué précédemment.

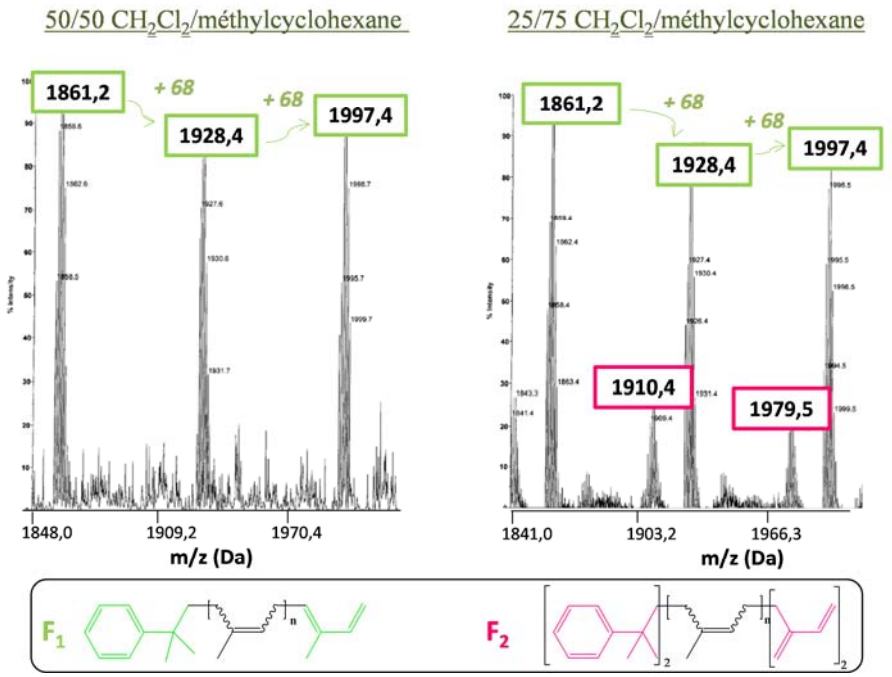


Figure 56: Spectres MALDI-TOF des oligo(isoprène)s obtenus avec le système amorçant CumylOCH$_3$/TiCl$_4$ (IP/CumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp = 150/1/2/2,[IP] = 2,4 M, t = 24 h) à -80°C. ***Mise en évidence de l'influence de la polarité du solvant.***

IV.3. Influence du rapport IP/CumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp

Dans le but de favoriser l'incorporation de l'isoprène au détriment des réactions de transfert observées lors des polymérisations avec un rapport 150/1/2 dans un mélange de solvant de 25/75 CH_2Cl_2/méthylcyclohexane à – 80°C, des polymérisations en milieu plus concentré en monomère ont été réalisées. L'influence de la quantité d'acide de Lewis par rapport à l'amorceur a également été étudiée. Ces résultats sont regroupés dans le Tableau 21.

Tableau 21: Influence de du rapport IP/CumylOCH$_3$/TiCl$_4$ sur la polymérisation cationique de l'IP

EXP	IP/CumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp	[IP] (M)	t	Rdt (%)	$\overline{Mn}$ [a] (g/mol)	$\overline{D}$ [a]	DL [b] (%)
3	150/1/2/2	2,4	5mn	39	1310	1,6	66
			30mn	59	1330	2,0	71
			24h	45	2090	2,1	66
4	150/1/4/2		1h	50	4315*	2,3	54
			24h	100	insoluble		55
5	299/1/2/2		24h	17	970	1,4	70
			46h	21	1180	1,4	76
6	299/1/2/2	4,8	23h	36	3770*	3,9	65
			48h	100	3640*	8,7	66

Conditions de polymérisation: n(IP) = 30 mmoles, 25/75 CH_2Cl_2/méthylcyclohexane,-80°C; (a) déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^{1}H (100% si pas de perte de double liaison),(= présence d'insoluble).*

L'ajout de quatre équivalents de $TiCl_4$ par rapport à l'amorceur accélère la polymérisation et les réactions de branchement/réticulation sont accrues. En effet, après une heure de polymérisation la formation d'insoluble est observée et les polymères de la fraction soluble possèdent des masses molaires plus élevées que celles obtenues avec le rapport 150/1/2 (pour lequel il n y a pas de formation d'insoluble). Après 24h de polymérisation, des polymères totalement réticulés et insolubles sont obtenus. Ainsi, une augmentation des vitesses de polymérisation par augmentation du rapport acide de Lewis/amorceur n'est pas adaptée.

Le passage d'un rapport de 150/1/2 à un rapport de 299/1/2 a été obtenu de deux manières différentes: soit en maintenant la concentration en monomère à 2,4 M (en maintenant la polarité constante), soit en travaillant en milieu plus concentré en monomère, 4,8 M (ce qui induit un abaissement de la polarité du milieu). Alors que la première stratégie (299/1/2, [IP] = 2,4 M) conduit à l'absence d'insoluble, la seconde approche (299/1/2, [IP] = 4,8 M) conduit à la formation d'une fraction importante d'insoluble et à des polymères « hyper-ramifiés » (dispersité > 3, Exp 6 dans le Tableau 21 et Figure 57). La concentration en monomère semble donc un paramètre influant sur les réactions de réticulation.

En revanche, la polymérisation effectuée avec un rapport de 299/1/2 et [IP] = 2,4 M (Exp 5, Tableau 21), qui conduit à des poly(isoprène)s possédant des distributions de masses molaires plus étroites et des taux d'insaturations plus élevés, se fait de manière plus contrôlée que celle effectuée avec le rapport 150/1/2 dans les mêmes conditions. Toutefois, cela ne permet pas d'augmenter la conversion en monomère comme souhaité.

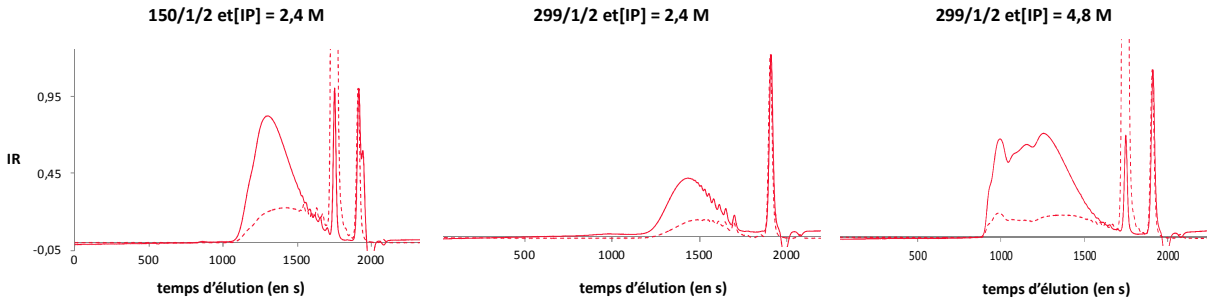


Figure 57: Chromatogrammes SEC de poly(isoprène)s obtenus dans différents portant sur l'étude de l'influence du rapport IP/CumylOCH$_3$/TiCl$_4$.

Les analyses RMN confirment le meilleur contrôle de la polymérisation avec le système (299/1/2, [IP]= 2,4 M) comparé au système (150/1/2, [IP] = 2,4 M). En effet, les poly(isoprène)s obtenus ont une microstructure plus régulière qui ne présente pas (ou moins) d'unités 1,2- et 3,4-. Seuls

les signaux correspondants à des unités 1,4-*trans* et ceux correspondant au fragment cumyle sont observés (Figure 58).

Les polymères de la fraction soluble obtenus avec le système (299/1/2, [IP] = 4,8 M) possèdent la même microstructure que ceux obtenus avec le système (150/1/2, [IP] = 2,4 M).

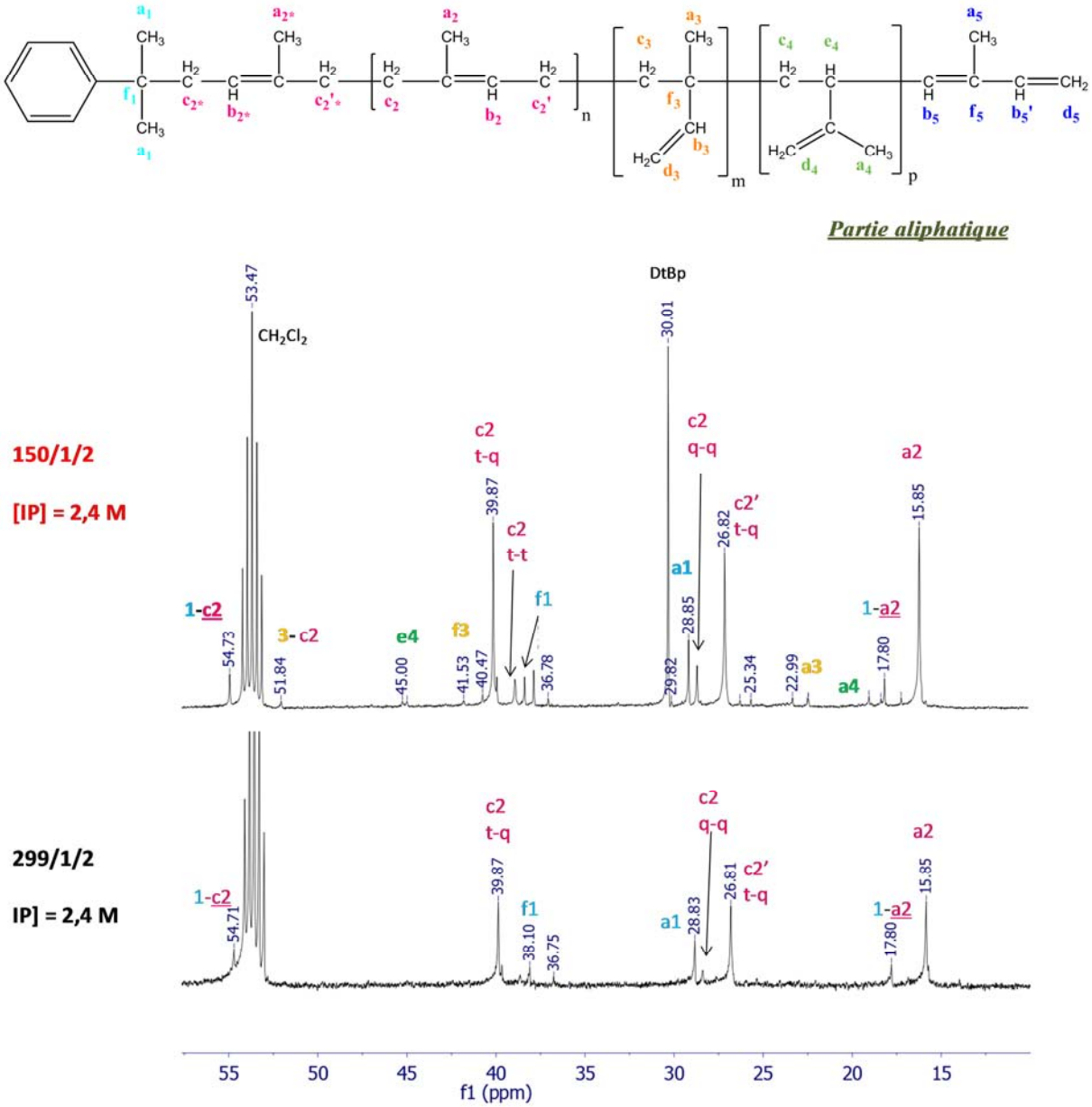


Figure 58: Spectres RMN ^{13}C des oligo(isoprène)s avec le système IP/CumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp, dans le mélange de solvant 25/75 CH$_2$Cl$_2$/méthylcyclohexane, 24 h à -80°C (analyse dans CD$_2$Cl$_2$ à 20°C); ***Mise en évidence du rapport monomère/amorceur à concentration en monomère constante****.*

Afin de caractériser davantage les différents poly(isoprène)s, des analyses MALDI-TOF ont également été réalisées. Celles-ci n'ont apportées aucune information complémentaire quant à la microstructure des chaînes de poly(isoprène)s ainsi que sur les processus mis en jeu.

Ainsi, il peut être conclu que, pour des polymérisations effectuées à -80°C et avec le système CumylOCH$_3$/TiCl$_4$:

- opérer en milieu concentré en monomère favorise les réactions de réticulation,
- une augmentation du rapport monomère/amorceur à concentration en monomère constante permet d'obtenir des poly(isopène)s de microstructure plus régulière. Cependant, la conversion en monomère n'est pas augmentée.

IV.4. Influence de l'ajout d'additifs

Des additifs (bases de Lewis) ont ensuite été introduits afin de moduler l'acidité de l'acide de Lewis et/ou stabiliser les espèces actives. Pour cette étude, le dioxane et l'acétate d'éthyle ont été sélectionnés. Leur influence sur la polymérisation a été étudiée avec le rapport 299/1/2 et une concentration en IP de 4,8 M qui avait conduit sans base de Lewis a de la réticulation (Exp. 6, Tableau 21 et Tableau 16). Les résultats obtenus ont été regroupés dans le Tableau 16.

Tableau 22: Influence de l'ajout de base de Lewis sur la polymérisation cationique de l'IP par le système cumylOCH$_3$/TiCl$_4$

EXP	BL	t	Rdt (%)	$\overline{Mn}$ [a] (g/mol)	$\overline{D}$ [a]	DL [b] (%)
6	-	23h	36	3770*	3,9	65
7	DO	21h	14	1170	2,0	69
		2jours	17	1245	2,0	69
		3jours	20	1460	1,8	67
8	EA	20h	9	1770	1,3	64
		2jours	12	1210	1,6	66
		3jours	16	940	1,7	63

Conditions de polymérisation: IP/CumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp/BL = 299/1/2/2/2, [IP] =4,8 M, solvant = 25/75 CH$_2$Cl$_2$/méthylcyclohexane et V$_{total}$ = 15 ml; à -80°C; (a) déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min), (b) pourcentage résiduel de double liaison, DL, déterminé par RMN ^{1}H (100% si pas de perte de double liaison), (= présence d'insoluble).*

L'ajout de bases de Lewis, dans les conditions étudiées, entraîne un fort ralentissement de la polymérisation. Ceci montre que les bases de Lewis ont un effet sur la polymérisation en interagissant soit avec l'acide de Lewis soit avec les espèces actives. Ce ralentissement s'accompagne, comme souhaité, d'une suppression de la réticulation. L'analyse RMN du proton (Figure 59) montre la présence de plusieurs types d'extrémités fonctionnalisées (entre 3 et 4,5 ppm, Figure 59) et une meilleure définition de la bande entre 0 et 1 ppm correspondant aux segments saturés. L'obtention de ces différentes extrémités renforce l'idée que les BLs interagissent avec les espèces actives mises en jeu au cours des polymérisations.

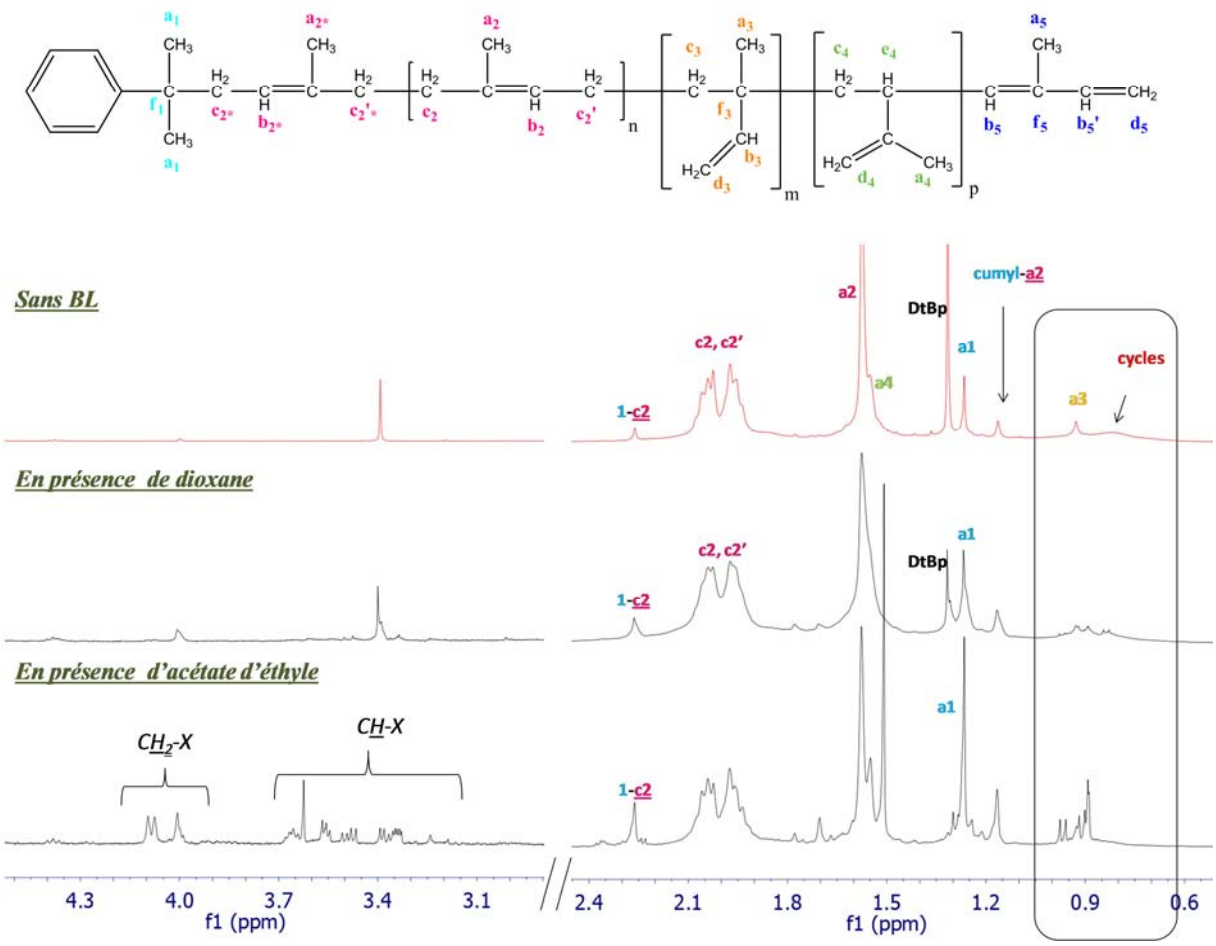


Figure 59: Spectres RMN ^{1}H des oligo(isoprène)s obtenus avec le système IP/CumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp 299/1/2/2 et [IP] = 4,8 M, 24 h à -80°C (analyse dans CD_2Cl_2 à 20°C). ***Mise en évidence de groupements fonctionnels lors de l'ajout de bases de Lewis.***

L'analyse MALDI-TOF (Figure 60) montre que les polymérisations en présence de base de Lewis se font également en l'absence d'amorçage protonique et que toutes les chaînes sont amorcées par le carbocation cumyle. La famille majoritaire est toujours celle possédant un fragment amorceur et une insaturation terminale: F_1 : cumyl + n*IP + insaturation terminale. D'autres familles sont observées en présence de base de Lewis:

- celle issue d'un couplage de Friedel-Craft, 2 * F_2 : cumyl + n*IP + 2 * insaturation terminale. Cette famille n'est pas observée en l'absence de BL en raison des limitations de la technique d'analyse;
- celle terminée par un groupement hydroxyle, F_3 : cumyl + n*IP + OH, en présence de dioxane et d'acétate d'éthyle. La proportion de cette famille est plus importante en présence l'acétate d'éthyle;
- celle terminée par un groupement méthoxy, F_4 : cumyl + n*IP + OCH_3, seulement en présence d'acétate d'éthyle.

Ces résultats corroborent les bouts de chaînes observées par RMN ^{1}H avec l'acétate d'éthyle. (Figure 59).

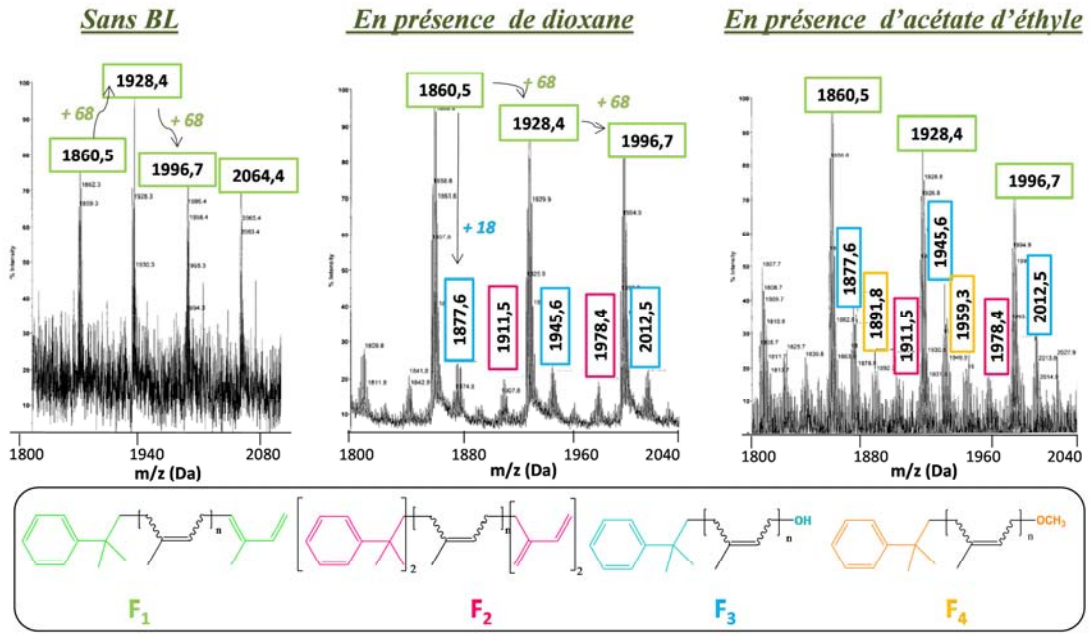


Figure 60: Spectres MALDI-TOF portant sur l'influence des BL avec les rapports (a) 299/1/2 ([IP] = 4,8 M) et (b) 150/1/4 ([IP] = 2,4 M).

La polymérisation cationique de l'isoprène en présence du système cumylOCH$_3$/TiCl$_4$ est également limitée par des réactions de transfert. Par la présence de chaînes possédant deux fragments cumyle (et par l'absence de famille de chaînes caractérisée par deux fragments issus de l'amorceur, lorsque la polymérisation est amorcée par le 2-cyclohexylidène éthanol), il en est déduit que des réactions de couplage de type Friedel-Crafts se produisent, conduisant à des poly(isoprène)s de plus fortes masses. Les polymérisations effectuées en milieu concentré en monomère favorisent les réactions de réticulations. Celles-ci peuvent être supprimées par l'ajout de base de Lewis. La perte de doubles liaisons qui est causée ni par des protons (excès de DtBp) ni par des réactions de branchement ne peut être due qu'à des réactions de cyclisations intramoléculaires.

IV.5. Caractérisation détaillée

Une caractérisation un peu plus détaillée a été tentée sur les poly(isoprène)s obtenus par voie cationique. Dans la littérature, les informations fournies reposent surtout sur la caractérisation de la partie insaturée des poly(isoprène)s. Il a été rapporté dès les premières études que la polymérisation cationique de l'isoprène conduit à des poly(isoprène)s composés, en plus de segments insaturés, de segments saturés. Il a été proposé que les segments saturés sont des structures cycliques. Ces informations ont été affirmées sur la base d'une diminution du nombre

de protons oléfiniques et une augmentation du nombre de protons aliphatiques, qui se traduit par l'apparition d'une bande entre 0 et 1 ppm. Les résultats obtenus au cours de nos recherches sont en accord avec ces anciens travaux. Cependant, une zone d'ombre subsiste, concernant la nature des cycles constituant les unités saturées.

Afin de caractériser les segments saturés supposés cycliques, certains auteurs ont effectué des réactions de cyclisation sur des poly(isoprène)s naturels et synthétiques de microstructure différente puis les ont étudié par RAMAN, IR et RMN.

IV.5.1. Par infrarouge

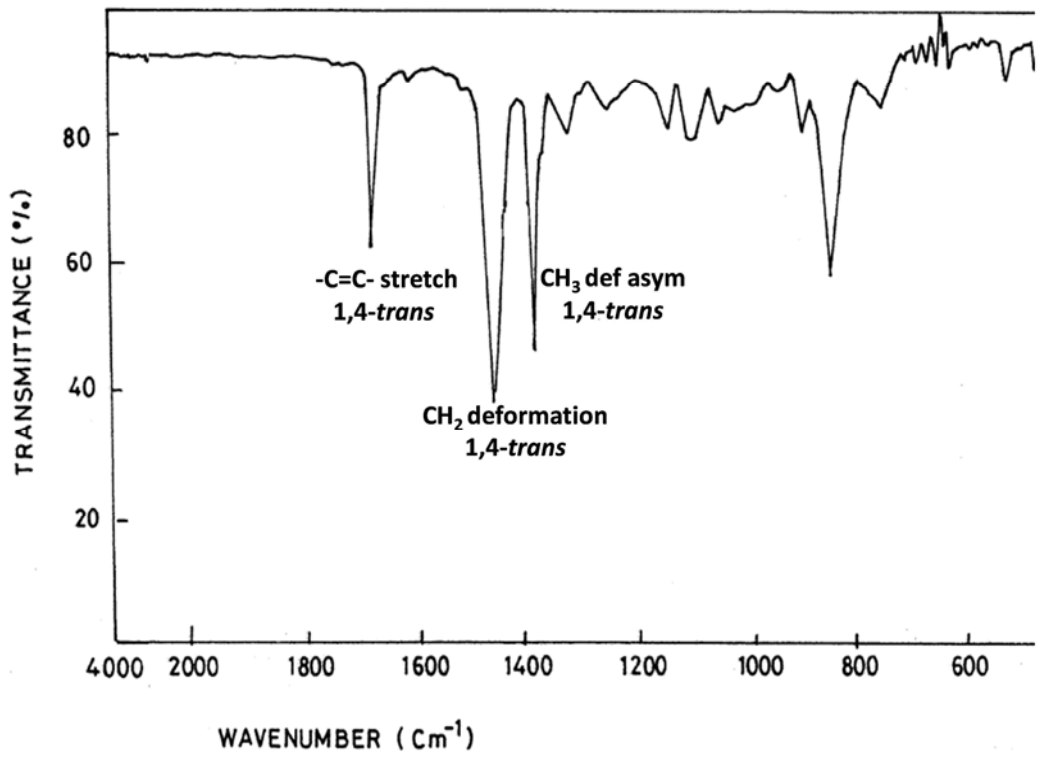
IV.5.1.1. Littérature

Dans la littérature, la cyclisation de différents poly(isoprène)s a été étudiée:

- poly(isoprène)s naturels: issu de l'hévéa, issu du balata, du gutta percha, du chicle,
- poly(isoprène)s synthétiques: à majorité 1,4-*trans*, à majorité 3,4.

Les spectres infrarouge des poly(isoprène)s non cyclisés et cyclisés sont rassemblés sur la Figure 61. Comme, nous pouvons le constater, la différence majeure entre un poly(isoprène) 1,4-*trans* et un poly(isoprène) cationique et la quasi-disparition des bandes à 1666 cm^{-1} à 840 cm^{-1} dans ce dernier, correspondant aux unités 1,4-*trans*.

Poly(isoprène) 1,4-*trans* Aldrich caractérisé par Arjunan



Poly(isoprène) cationique 1,4-*trans* obtenu par Rozentsvet

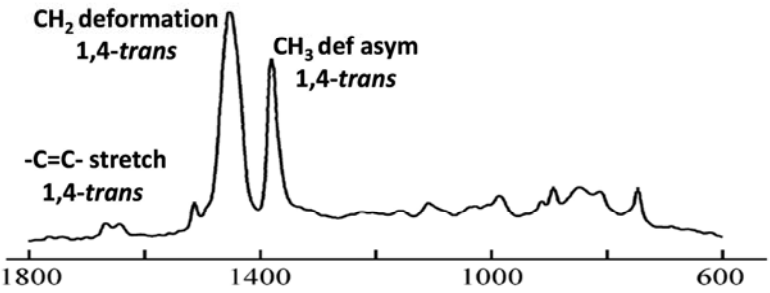


Figure 61: Spectre Infrarouge obtenu à partir d'un poly(isoprène) 1,4-trans par Arjunan et celui d'un poly(isoprène) obtenu par voie cationique par Rozentsvet.

Les poly(isoprène)s que nous avons obtenus par voie cationique ont également été analysés par IR et comparés à un poly(isoprène) 1,4-*trans* commercial. Comme on peut le remarquer, seule la diminution des bandes caractéristiques des unités 1,4-*trans* (incluant les bandes à 1666 cm^{-1} et 842 cm^{-1}) et l'apparition de nouvelles bandes sont observées. Ces dernières ne correspondent pas aux unités saturées mais au fragment cumyle et aux traces de DtBp. Les bandes des unités saturées ne sont pas détectées (Figure 62).

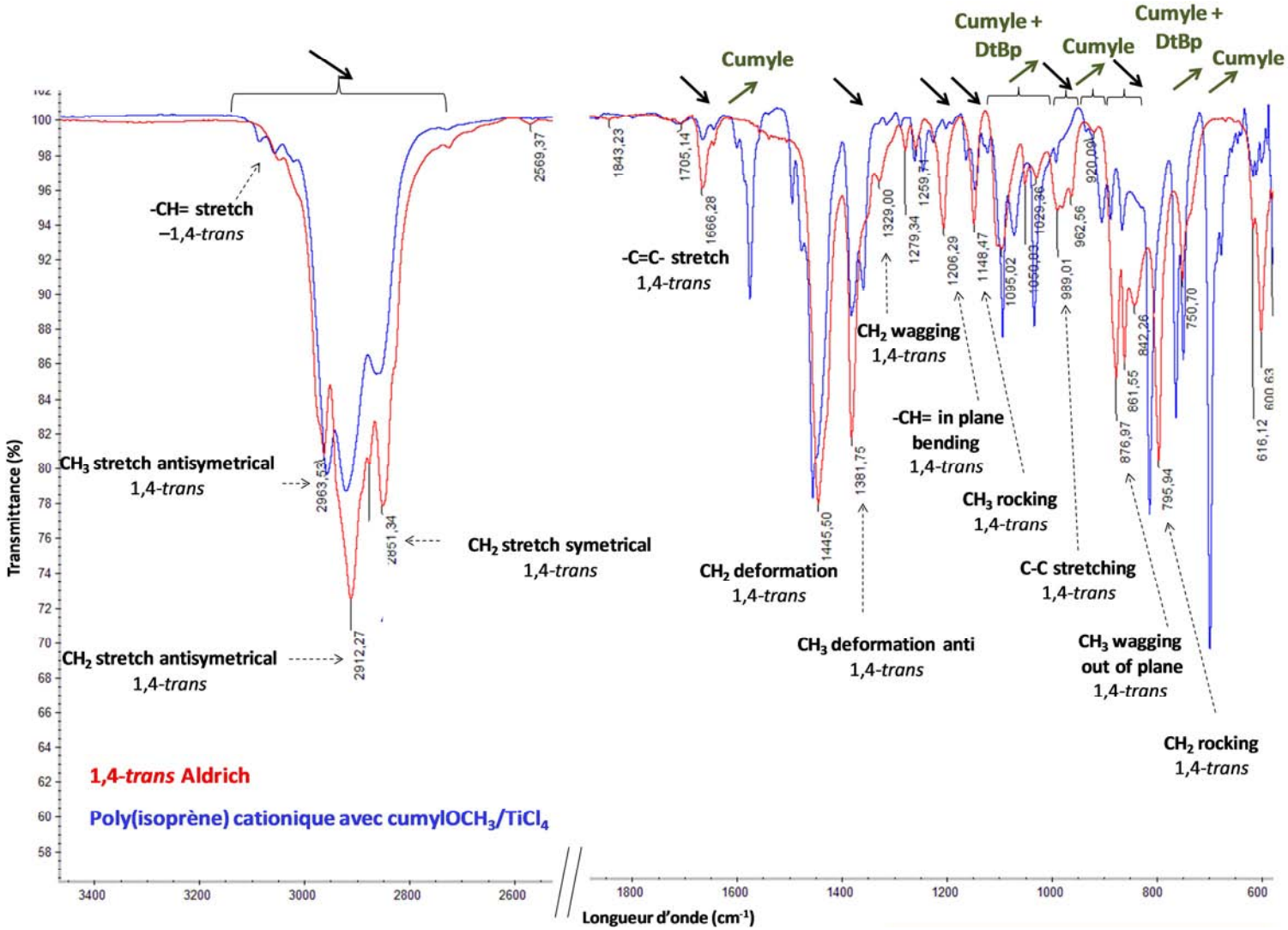


Figure 62 : Spectres infrarouge d'un poly(isoprène) obtenu par voie cationique avec le système (CumylOCH$_3$/TiCl$_4$) (en bleu) ainsi que d'un poly(isoprène) 1,4-trans d'Aldrich (en rouge).

IV.5.2. Par Raman

Lors de nos études RAMAN, nous avons remarqué une augmentation du massif entre 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} comparée au poly(isoprène) 1,4-*trans* (Figure 63). Ces bandes sont caractéristiques des bandes –CH, -CH$_2$ et –CH$_3$ stretch. Un massif aussi intense comparé à la bande –C=C- stretch à 1664 cm^{-1} est observée dans des structures cycliques (Figure 64). L'analyse RAMAN semble une technique d'analyse prometteuse afin d'élucider la structure des cycles constituant la partie saturée des poly(isoprène)s.

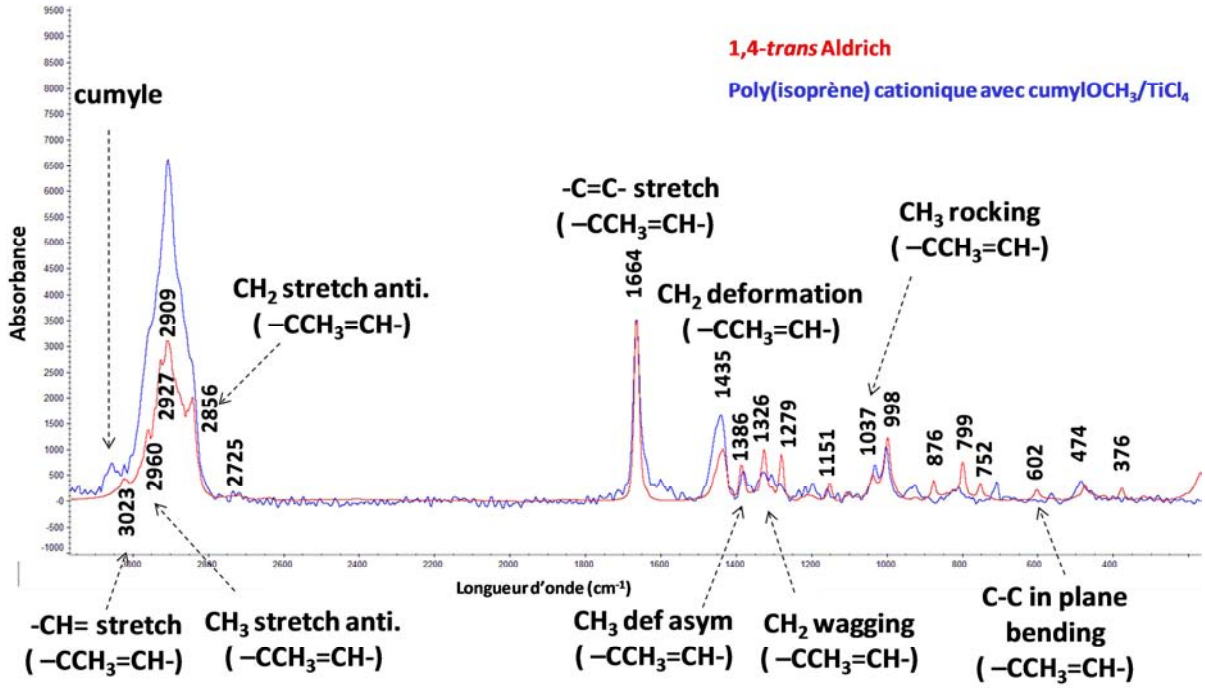


Figure 63 : Spectres RAMAN d'un poly(isoprène) obtenu par voie cationique avec le système CumylOCH$_3$/TiCl$_4$) (en bleu) ainsi que d'un poly(isoprène) 1,4-trans d'Aldrich (en rouge).

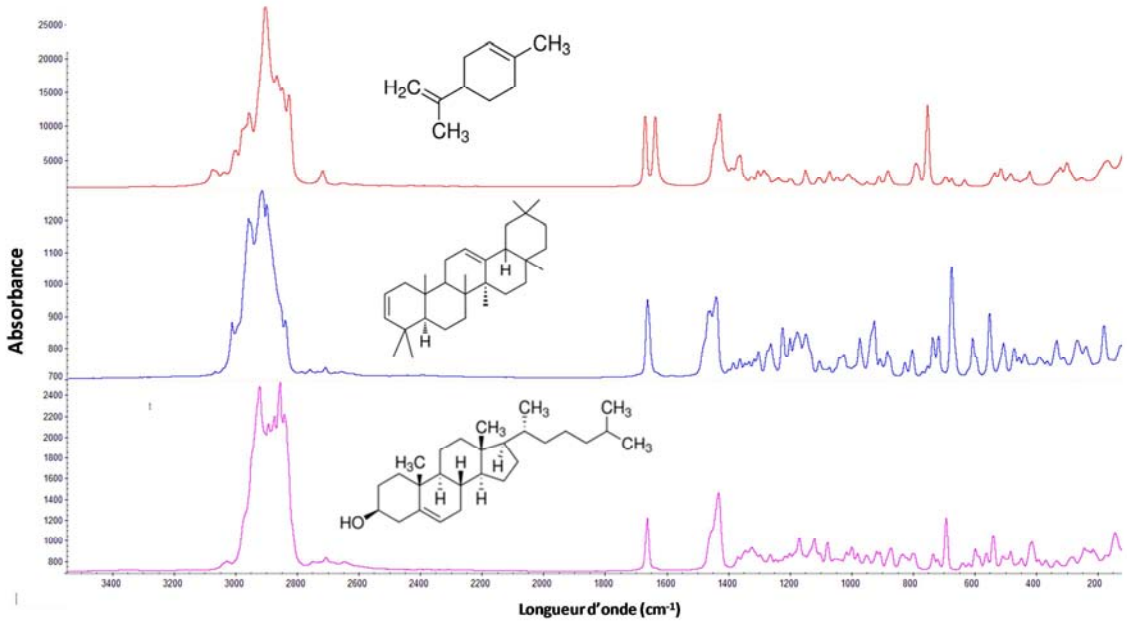


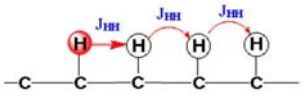
Figure 64: Spectres RAMAN de structure cycliques modèles.

IV.5.3. Par RMN

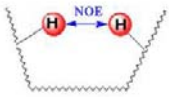
Les poly(isoprène)s obtenus par voie cationique ont également été analysés par RMN ^{1}H et ^{13}C et la caractérisation la plus complète a été apportée par Rozentsvet. Cet auteur a rapporté en plus de la présence d'unités insaturées usuelles du poly(isoprène), la présence de différents types d'enchaînement 1,4-*trans*: « *tête à queue* », « *tête à tête* » et « *queue à queue* ». Ganachaud a rapporté des observations comparables.

Des études identiques ont réalisées au sein de notre équipe mais nous avons essayé d'effectuer une étude plus approfondie notamment par RMN. En effet, plusieurs analyses différentes ont été réalisées afin d'obtenir des informations locales et spatiales sur la microstructure des poly(isoprène)s et donc de pouvoir caractériser les unités saturées. Les analyses 2D sont indispensables pour la détermination de la structure de molécules complexes car elles renseignent sur les enchaînements de systèmes de spins couplés. Les analyses non usuelles (autres que ^{1}H, ^{13}C, JMOD) effectuées sont:

- **TOCSY (Total correlation Spectroscopy)**. Elle permet d'observer les corrélations entre tous les protons d'un système de spin donné. On peut ainsi observer les couplages ^{1}H-^{1}H par relais J_{HH}. L'aimantation est transféré successivement jusqu'à 5-6 liaisons.



- **NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy)**. Elle permet de corréler les noyaux de même nature à travers l'espace soit si ils sont à une distance de 5 Å, soit en interaction dipolaire, soit en échange chimique.



- **COSY-DQF (Correlated Spectroscopy double-quantum filtered)**. Elle permet de corréler les signaux de noyaux de même nature couplés scalairement (contrairement à la COSY conventionnelle, les pics diagonaux et les pics de corrélation ne sont pas déphasés de 90°C et ont la même structure antiphase). Les pics diagonaux correspondant à des signaux singulets sont éliminés. Toutefois, une perte de sensibilité d'un facteur 2 est à déplorer.
- **HMBC (**Heteronuclear Multiple Bond Correlation). Alors que l'analyse HSQC permet d'affecter à un atome de carbone un ou plusieurs protons en se limitant aux corrélations ^{1}J, la HMBC permet d'attribuer les carbones quaternaires et de déterminer les corrélations hétéronucléaires à longue distance. Elle est également souvent utilisée pour attribuer les protons de groupements hydroxyle ou portés par des hétéroatomes. Cette méthode peu sensible peut conduire à d'importants artefacts.
- **JMOD**. Cette technique d'analyse permet de combiner les informations pouvant être obtenues en combinant les analyses ^{13}C et DEPT. Elle permet donc de distinguer les différents types de carbones constituants la structure du poly(isoprène) tout en détectant les carbones quaternaires.

L'analyse NOESY, permettant d'obtenir des informations spatiales, n'a conduit qu'à des artefacts. La combinaison de toutes les analyses 2D nous a permis de confirmer la présence d'unités 1,4-*trans* et d'affirmer que la majorité de ces unités sont obtenues par des d'enchaînements « *tête à queue* ». Des enchaînements de type « *tête à tête* » ainsi que « *queue à queue* » sont également présents en plus faible quantité. La présence de traces d'unités 1,2 a été confirmée ainsi que celles d'unités 3,4-. Les unités 3,4- sont minoritaires comparés aux unités 1,2-. Les spectres obtenus sont relativement simples seules de petits signaux non identifiés sont détectés pouvant correspondre aux unités cyclisées (indiqué par une flèche rouge, Figure 65 et Figure 66). Comme nous pouvons le voir sur les spectres 1D, l'intensité de ces signaux est faible. Cette faible réponse par analyse 1D ne permet pas déterminer de corrélation par analyse 2D. Ce qui est un frein à la caractérisation des unités saturées. La présence de nombreux petits signaux semble toutefois signifier que la structure des unités saturées semble très variée.

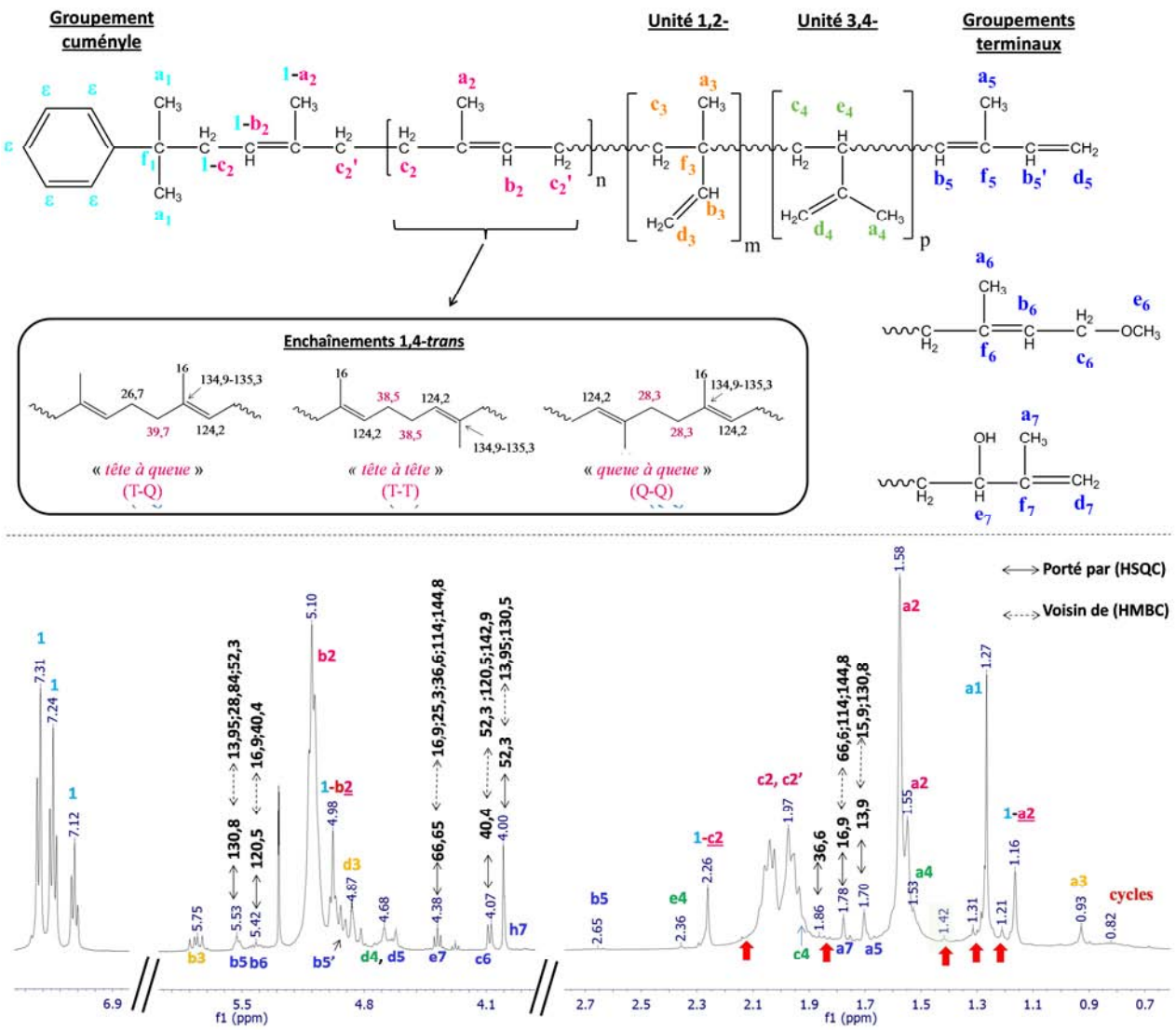


Figure 65 : Exemple de spectre RMN ^{1}H des poly(isoprène)s obtenus en présence du système IP/cumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp.

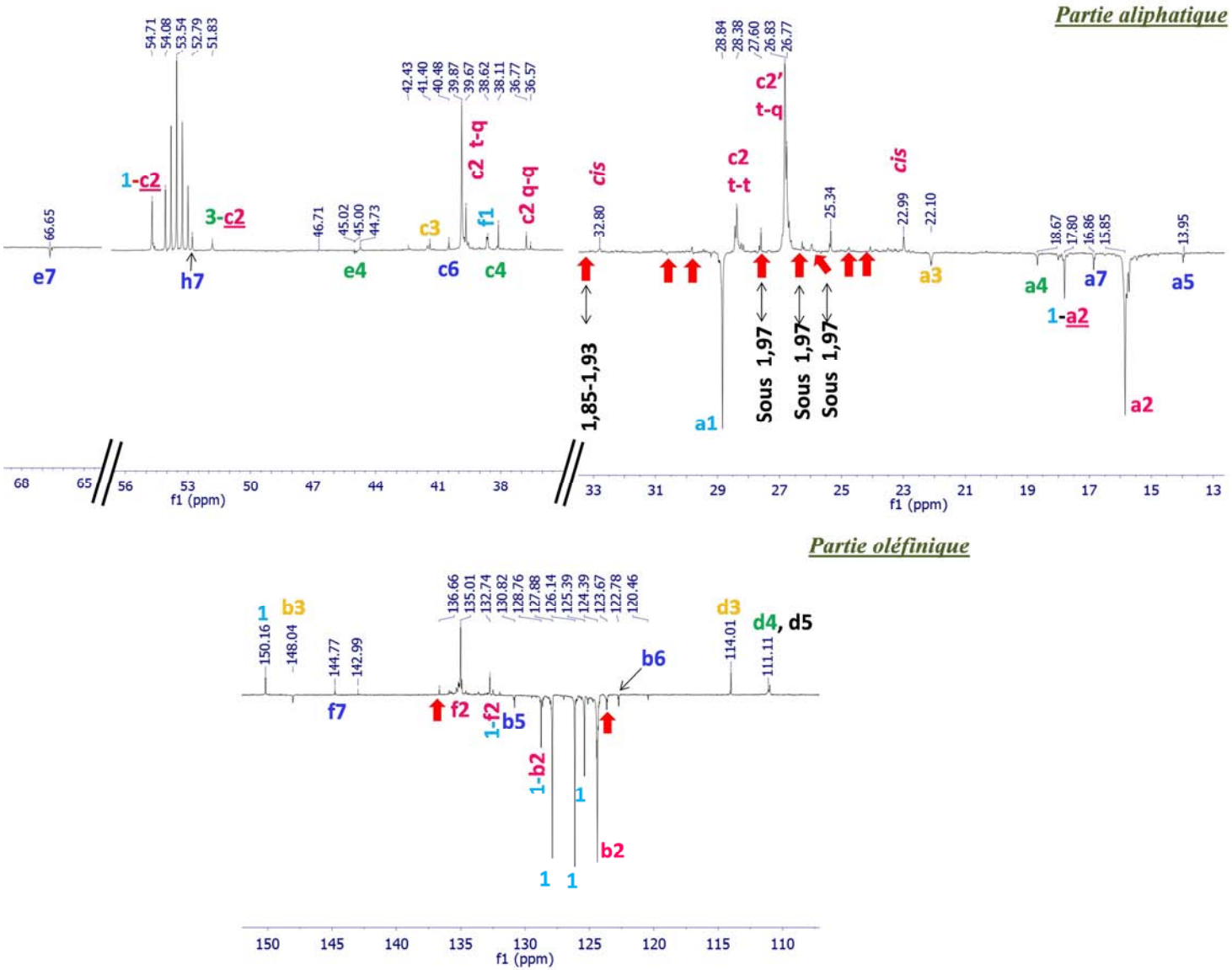


Figure 66:Exemple de spectre RMN ^{13}C (JMOD) des poly(isoprène)s obtenus en présence du système IP/cumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp.

IV.5.4. Conclusion

Une analyse RMN reste à explorer l'analyse 2D ^{13}C-^{13}C inadequate (Incredible Natural Abundance DoublE QUAntum Transfer Experiment). Cette analyse qui permet d'obtenir les corrélations ^{13}C-^{13}C est peu sensible (0,01% des carbones sont excités) et nécessite des produits riches en ^{13}C. Les autres moyens qui pourraient mettre en évidence les unités saturées sont:

- L'utilisation d'isoprène déutéré pour effectuer les polymérisations,
- La dégradation sélective des chaînes de poly(isoprène)s. Les masses des fragments obtenus pourraient nous permettre l'identification de toutes les structures composant le poly(isoprène).

IV.6. Conclusion

En conclusion, la polymérisation cationique de l'isoprène avec des systèmes d'amorçage de type (amorceur/acide de Lewis) conduit à la formation d'oligomères de faibles masses molaires en l'absence de proton qui peuvent toutefois subir des réactions de branchement/réticulation. Une perte importante d'insaturation causée uniquement par les bouts de chaînes propageantes est également observée. Les analyses MALDI-TOF ont permis de déterminer les mécanismes mis en jeu lors des différentes étapes de la polymérisation et met en évidence les différentes réactions secondaires:

- la présence intense de réactions de transfert
- la présence d'amorçage protonique uniquement lorsque la quantité de DtBp introduite est inférieure à la quantité d'amorceur
- l'absence de branchements interchaînes sauf par réaction d'alkylation Friedel-Crafts, les réactions de branchement n'étant dues qu'à la présence de protons lorsque la quantité de piège à protons n'est pas suffisante.

Ces informations laissent penser qu'en présence de suffisamment de DtBp, la perte de doubles liaisons se fait uniquement par des cyclisations intramoléculaires. Celles-ci peuvent se faire soit par formation d'un grand cycle et d'un phénomène de « zippage » au sein de ce macrocycle qui conduit à la fin à des cycles à 5 ou 6 centres accolés, soit par une attaque du bout de chaîne propageant sur l'unité pénultième, formant à chaque fois un cycle à 6 centres.

REFERENCES

1. Kostjuk, S. V.; Ouardad, S.; Peruch, F.; Deffieux, A.; Absalon, C.; Puskas, J. E.; Ganachaud, F. *Macromolecules* **2011,** 44, (6), 1372-1384.

2. Rozentsvet, V. A.; Kozlov, V. G.; Ziganshina, E. F.; Boreiko, N. P.; Khachaturov, A. S. *Russ J Appl Chem+* **2009,** 82, (1), 148-152.

3. Rozentsvet, V. A.; Kozlov, V. G.; Ziganshina, E. F.; Boreiko, N. P. *Int J Polym Anal Ch* **2009,** 14, (7), 631-640.

4. Rozentsvet, V. A.; Kozlov, V. G.; Ziganshina, E. F.; Boreiko, N. P. *Polym Sci Ser A+* **2008,** 50, (10), 1038-1044.

5. Puskas, J. E.; Peruch, F.; Deffieux, A.; Dabney, D. E.; Wesdemiotis, C.; Li, H.; Lindsay, A. *J Polym Sci Pol Chem* **2009,** 47, (8), 2172-2180.

6. Puskas, J. E.; Peres, C.; Peruch, F.; Deffieux, A.; Dabney, D. E.; Wesdemiotis, C.; Hayat-Soytaş, S.; Lindsay, A. *J Polym Sci Pol Chem* **2009,** 47, (8), 2181-2189.

7. Puskas, J. E.; Wilson, G.; Duffy, J. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **1998,** A23, 51-57.

8. Tanaka, Y.; Sato, H.; Ogura, A.; Nagoya, I. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1976,** 14, (1), 73-81.

9. Tanaka, Y.; Sato, H. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1978,** 16, (9), 473-476.

10. Tanaka, Y. *Prog Polym Sci* **1989,** 14, (3), 339-371.

11. Rozentsvet, V. A.; Khachaturov, A. S.; Ivanova, V. P. *Polymer Science - Series A* **2009,** 51, (8), 870-876.

12. Slack, C., *Noble Obsession: Charles Goodyear, Thomas Hancock, and the Race to Unlock the Greatest Industrial Secret of the Nineteenth Century*. Hyperion: 2003; p 288.

13. Aoshima, S.; Kanaoka, S. *Chem Rev* **2009,** 109, (11), 5245-5287.

14. Kaszás, G.; Puskás, J.; Kennedy, J. P. *Makromol Chem-M Symp* **1988,** 13-14, (1), 473-493.

15. Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Kennedy, J. P. *Macromolecules* **1992,** 25, (6), 1775-1779.

16. Balogh, L.; Faust, R. *Polym Bull* **1992,** 28, (4), 367-374.

17. Faust, R.; Fehervari, A.; Kennedy, J. P. *Brit Polym J* **1987,** 19, (3-4), 379-386.

18. Gyor, M.; Wang, H.-C.; Faust, R. *J Macromol Sci A* **1992,** 29, (8), 639-653.

19. Beringhelli, T.; Maggioni, D.; D'Alfonso, G. *Organometallics* **2001,** 20, (23), 4927-4938.

20. Bergquist, C.; Bridgewater, B. M.; Harlan, C. J.; Norton, J. R.; Friesner, R. A.; Parkin, G. *J Am Chem Soc* **2000,** 122, (43), 10581-10590.

21. Di Saverio, A.; Focante, F.; Camurati, I.; Resconi, L.; Beringhelli, T.; D'Alfonso, G.; Donghi, D.; Maggioni, D.; Mercandelli, P.; Sironi, A. *Inorg Chem* **2005,** 44, (14), 5030-5041.

22. Doerrer, L. H.; Green, M. L. H. *J Chem Soc, Dalton Trans* **1999**, (24), 4325-4329.

23. Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **1991,** 113, (9), 3623-3625.

24. Erker, G. *Dalton Transactions* **2005**, (11), 1883-1890.

25. Kostjuk, S. V.; Radchenko, A. V.; Ganachaud, F. *J Polym Sci Pol Chem* **2008,** 46, (14), 4734-4747.

26. Kostjuk, S. V.; Radchenko, A. V.; Ganachaud, F. *Macromolecules* **2007,** 40, (3), 482-490.

27. Kostjuk, S. V.; Ganachaud, F. *Macromolecules* **2006,** 39, (9), 3110-3113.

28. Pouget, E.; Garcia, E. H.; Ganachaud, F. *Macromolecular Rapid Communications* **2008,** 29, (5), 425-430.

29. Longuet, C.; Joly-Duhamel, C.; Ganachaud, F. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007,** 208, (17), 1883-1892.

30. Pouget, E.; Holgado-Garcia, E.; Vasilenko, I. V.; Kostjuk, S. V.; Campagne, J. M.; Ganachaud, F. *Macromolecular Rapid Communications* **2009,** 30, (13), 1128-1132.

31. Aoshima, S.; Kanaoka, S. *Chemical Reviews* **2009,** 109, (11), 5245-5287.

32. Rozentsvet, V. A.; Khachaturov, A. S.; Ivanova, V. P. *Polym Sci Ser A+* **2009,** 51, (8), 870-876.

33. Fodor, Z.; Bae, Y. C.; Faust, R. *Macromolecules* **1998,** 31, (14), 4439-4446.

Chapitre III :
Polymérisation cationique de l'isoprène par des systèmes protoniques

INTRODUCTION

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre bibliographique, certains acides de Brönsted peuvent être également utilisés en tant qu'amorceur en polymérisation cationique. Une étude a alors été réalisée en présence de deux « acides de Brönsted ». Nous verrons le poids que la nature des systèmes amorçants peut avoir sur la polymérisation, et comment ils interviennent non seulement lors de l'étape d'amorçage mais également lors des étapes de propagation et de terminaison et bien plus encore dans les processus de transfert.

Les systèmes protoniques sélectionnés sont le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (Tf) et les complexes $B(C_6F_5)_3.xH_2O$.

L'acide de Brönsted Tf a été choisi car son acidité forte permet une dissociation importante en milieu organique et donc la libération d'un proton qui pourra amorcer la polymérisation ainsi qu'une propagation en présence d'un contre-ion peu nucléophile, sans ajout d'acide de Lewis. La structure de Tf est illustrée sur le Schéma 57.

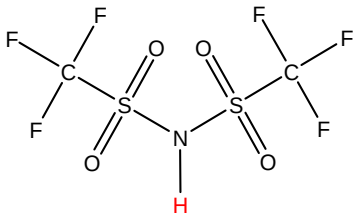
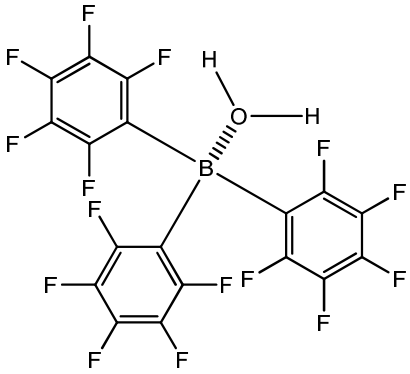
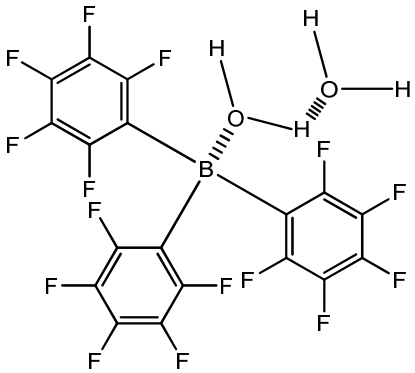


Schéma 57: Structure du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide.

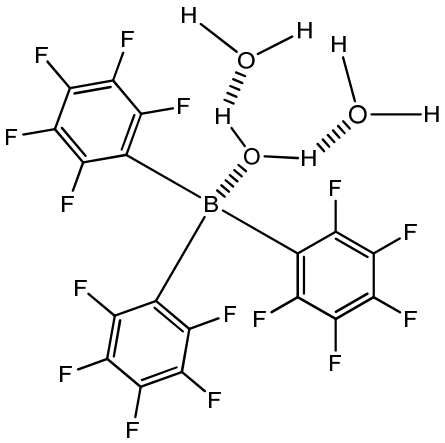
Le second système, $B(C_6F_5)_3.xH_2O$, plus précisément $B(C_6F_5)_3$ non sublimé, a été retenu car il s'est avéré au cours de nos travaux que $B(C_6F_5)_3$ est un acide de Lewis très délicat à purifier. En effet, ce dernier forme des complexes forts avec les molécules d'eau, de type $B(C_6F_5)_3.xH_2O$, $B(C_6F_5)_3.H_2O.B(C_6F_5)_3$[1-3] (Schéma 58) dont certains peuvent se comporter comme des « acides de Brönsted » (Schéma 59). S'il est très facile d'éliminer (x-1) molécules d'eau complexées avec $B(C_6F_5)_3$, la dernière molécule d'eau, qui est directement liée à $B(C_6F_5)_3$, est difficile à extraire (Schéma 58). De ce fait, des traces d'eau peuvent subsister.



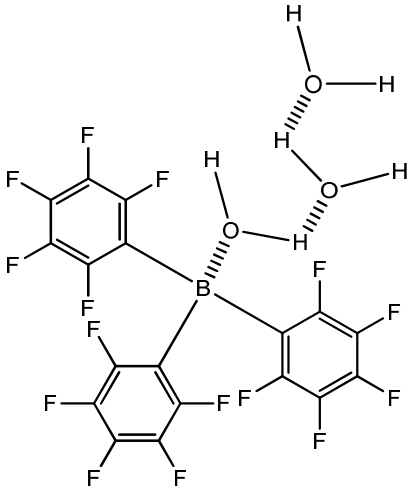
$B(C_6F_5)_3.H_2O$



$B(C_6F_5)_3.2H_2O$

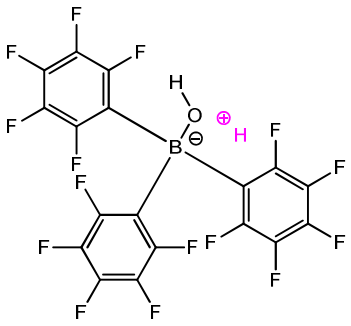


$B(C_6F_5)_3.3H_2O$



$B(C_6F_5)_3.3H_2O$

Schéma 58: Complexes de $B(C_6F_5)_3$ avec des molécules d'eau.



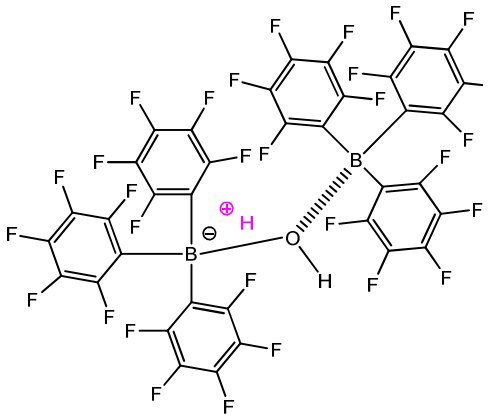


Schéma 59: Les acides de Brönsted du $B(C_6F_5)_3$

Une différence majeure de ces systèmes avec les systèmes de type RX/acide de Lewis concerne l'amorçage qui est réalisé par un proton. Ceci empêche l'utilisation de piège à protons tel que la 2,6-di-*tert*-butyl pyridine (DtBp) et ne permet pas de distinguer entre chaînes natives et chaînes amorcées ou réamorcées par un proton issu d'une β-élimination.

I. Amorçage par le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide

Les mêmes études que celles effectuées avec les systèmes de type RY/acide de Lewis ont été réalisées.

I.1. Influence de la polarité et de la température

Dans un premier temps, l'influence de la polarité du solvant et celle de la température sur la polymérisation de l'isoprène a été étudiée. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 23.

Tableau 23: Influence de la polarité du solvant et de la température sur la polymérisation cationique de l'isoprène avec l'acide fort Tf

Exp	CH_2Cl_2/méthylcyclohexane	T (°C)	t	Rdt (%)	Estimation insoluble	$\overline{Mn}$ [a] (g/mol)	$\overline{D}$ [a]	DL [b] (%)
1	0/100	20	24h	40		300	1,5	78
2		-30	24h	14		460	1,4	39
3		-30	3 jours	45		440	1,6	20
4	50/50	20	30min	98		510	1,6	57
5		-30	2h	34		480	1,5	42
6	100/0	20	5min	100	***	730	1,7	12
7		-30	2h	45		800	2,0	64

*Conditions de polymérisation: IP/Tf = 75/1, [IP] = 2 M, V_{total} = 15 mL; (a) déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1 mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaison,DL, déterminé par RMN ^1H (100% si pas de perte de double liaison ; * : Estimation de la fraction en polymère insoluble.*

I.1.1. Effet de la polarité du solvant à 20°C

Dans le dichlorométhane à 20°C, la polymérisation est très rapide avec une conversion totale atteinte au bout de quelques minutes. La polymérisation est caractérisée par la formation d'une fraction insoluble importante et d'une fraction soluble composée d'oligomères ($\overline{Mn}$ = 730 g/mol). Ces oligomères présentent une perte importante de doubles liaisons correspondant à des structures presque totalement cyclisées et/ou branchées (DL = 12 % et massif intense entre 0-1 ppm sur la Figure 67). La vitesse de polymérisation, dans le dichlorométhane à 20°C est telle qu'elle ne permet pas d'arrêter la polymérisation avant conversion totale, ce qui entraîne une perte de contrôle additionnelle dû à des post-réactions de branchement et de réticulation.

Un abaissement de polarité permet d'améliorer nettement le contrôle de la polymérisation. En effet, le passage de CH_2Cl_2 (ε = 8,9) au mélange 50/50 CH_2Cl_2/méthylcyclohexane ($\varepsilon \approx \frac{(8,9+2)}{2} \approx 5,5$) conduit à un ralentissement de la polymérisation. Les oligomères obtenus, après 30 min de polymérisation, sont plus riches en DL (passage de 12% à 57%).

Lorsque la polymérisation est effectuée dans le méthylcyclohexane seul ($\varepsilon \approx 2$), la polymérisation est davantage ralentie et les oligomères obtenus sont plus riches en DL (78%) mais de masses molaires plus faibles (300 g/mol).

Ainsi, il peut être conclu que la polarité du solvant a un effet important sur la vitesse de polymérisation et conduit, pour un même temps de polymérisation, à des oligo(isoprène)s plus riches en DL. Toutefois, l'abaissement de la polarité ne permet pas un réel contrôle des processus secondaires, les gains en termes de taux de DLs résiduelles étant limités aux conversions les plus faibles.

I.1.2. Effet de la température

Lorsque les polymérisations sont réalisées à -30°C, les tendances observées sont inversées par rapport à 20°C: l'utilisation d'un solvant polaire, qui entraîne une perte de contrôle à 20°C, devient nécessaire à -30°C (oligomères plus riches en DL) (Tableau 23). En effet, l'abaissement de la température ralentie fortement la vitesse de polymérisation dans CH_2Cl_2. Ceci s'accompagne d'un meilleur contrôle de la structure des oligomères: absence d'insoluble et taux de DLs résiduelles des oligomères plus élevé (64% à 45% de conversion).

Toutefois, alors que l'abaissement de température permet de retarder et/ou supprimer le transfert dans le cas de la polymérisation de l'isobutène, cet effet n'est que faiblement retrouvé avec l'isoprène. Les tendances observées sont comparables à celles observées avec les systèmes composés d'un dérivé allylique ou cumyle associé à un acide de Lewis.

Ainsi, il peut être retenu que l'effet de la température est dépendant de la polarité du milieu. Quels que soient le solvant et la température, les polymérisations sont caractérisées par une perte importante de doubles liaisons. Les oligomères obtenus sont constitués de motifs insaturés et de motifs saturés, dont la proportion varie selon les conditions.

Alors que la température n'a pas d'effet sur la microstructure des oligo(isoprène)s obtenus, la polarité a elle un effet non négligeable.

Dans le méthylcyclohexane à 20°C et à -30°C, comme avec $B(C_6F_5)_3$ associé à des dérivés allyliques, les doubles liaisons résiduelles sont majoritairement de type 1,4-*trans* et très majoritairement de type « *tête à queue* » (Figure 68). Les enchaînements « *queue à queue* » (signal à 28,4 ppm, Figure 68) ainsi que les unités 1,2- (signal b_3, Figure 67) et 3,4- (signal a_4, Figure 68) ne sont présents qu'à l'état de trace.

En augmentant la polarité (passage du méthylcyclohexane au mélange 50/50 CH_2Cl_2/méthylcyclohexane), quelques unités 1,4-*cis* sont observées (signaux à 23,6 ppm et à 32,7 ppm, Figure 68). Les pics correspondants aux extrémités de chaînes sont plus facilement détectables dans le cas des oligomères obtenus avec Tf, qui ont de plus faibles masses molaires que ceux obtenus avec les couples amorceur/acide de Lewis. Notamment, les signaux de la tête de chaîne 3,3-DMA (pics a_1, c_1, d_1 et f_1, en RMN ^{13}C, Figure 68) et des insaturations terminales formées par élimination β-H (pics a_5, b_5, c_5, d_5 et f_5, en RMN ^{13}C, Figure 68).

On remarque notamment, la présence de nombreux signaux de faible intensité aussi bien dans la partie aliphatique que oléfinique, ce qui est caractéristique de la présence de différents monocycles ou bicycles (Figure 68). Des structures pluri-cycliques entraîneraient une apparition de signaux majoritairement dans la partie aliphatique.

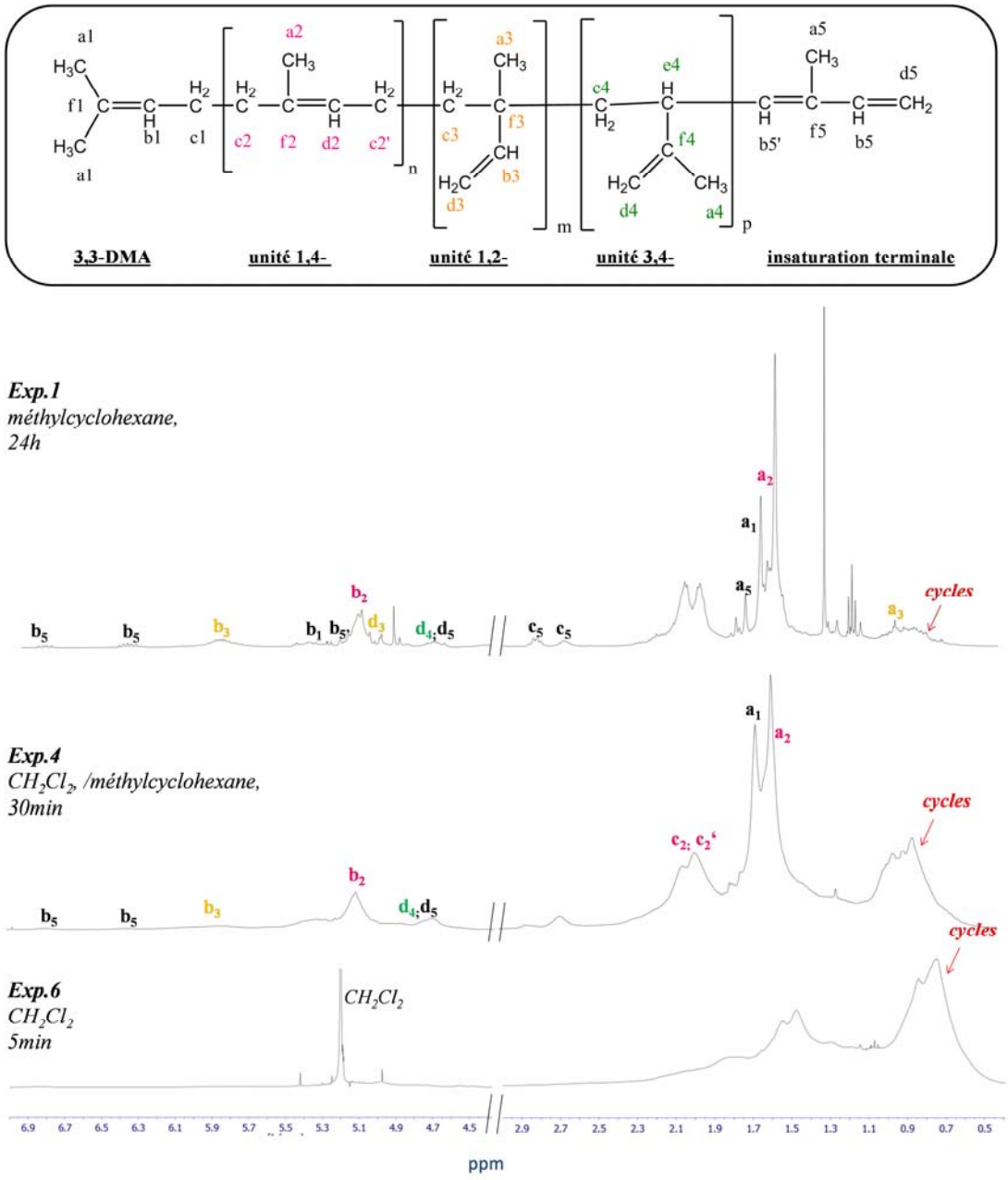


Figure 67: Spectres RMN ^1H des oligo(isoprène)s obtenus en présence du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide à 20°C ($CDCl_3$, 20°C); ***Influence de la polarité du solvant sur la microstructure des poly(isoprène)s.***

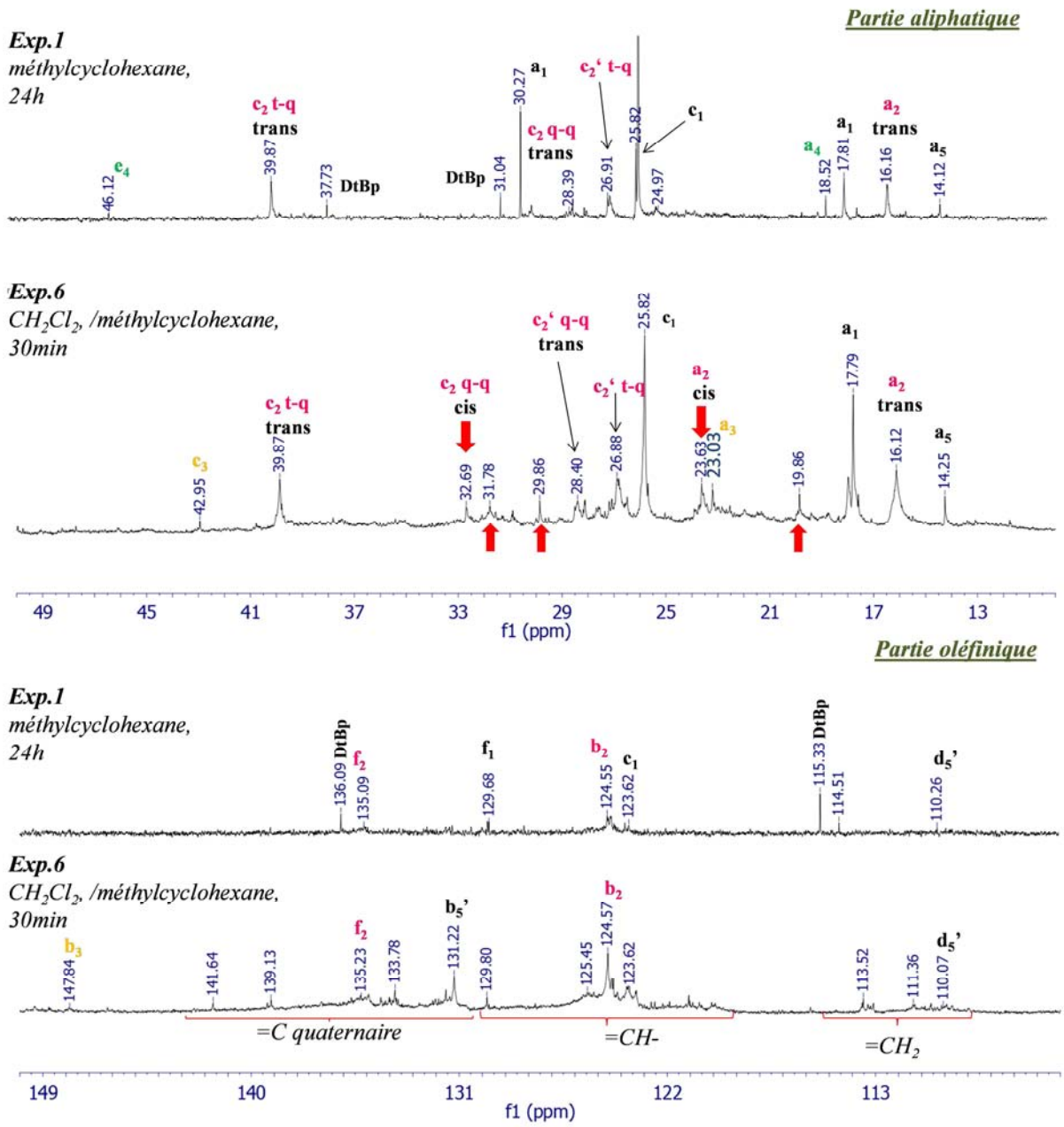


Figure 68: Spectres RMN ^{13}C des oligo(isoprène)s obtenus en présence du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide à 20°C ($CDCl_3$, 20°C); ***Influence de la polarité du solvant sur la microstructure des poly(isoprène)s*** *(flèche rouge indique les nouveaux signaux non identifiés).*

Le contrôle de la polymérisation cationique de l'IP est surement plus délicat avec l'acide de Brönsted, Tf, qu'avec les systèmes amorçants constitués d'un amorceur associé à un acide de Lewis pour les raisons suivantes :

- l'utilisation d'acide de Brönsted comme amorceur empêche l'utilisation de piège à protons. Hors, les protons issus des réactions de transfert (Schéma 4a) sont responsables d'une proportion importante de réactions secondaires: amorçage, cyclisation, branchement (Schéma 4b,

c-d, c-e, respectivement). L'amorçage de nouvelles chaînes n'entraîne aucune perte de DL et une réaction de cyclisation entraîne une perte de DL plus importante qu'une réaction de branchement.

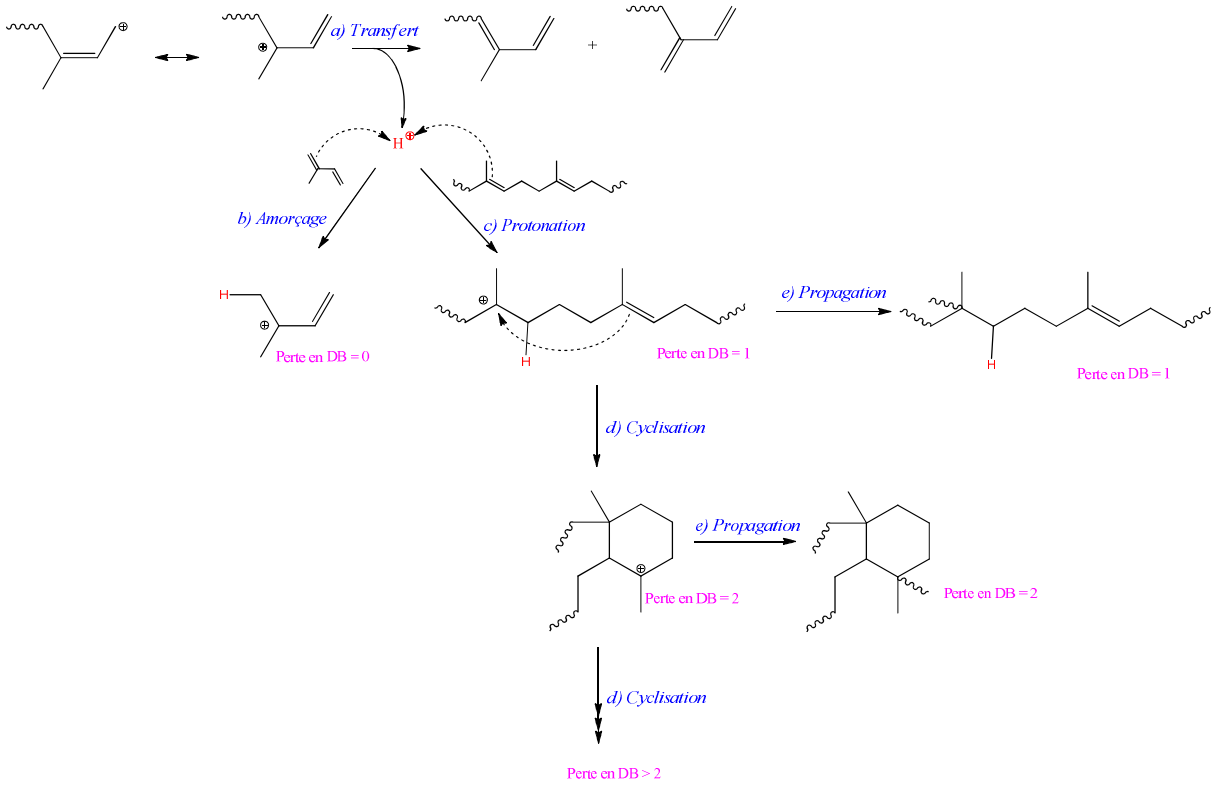


Schéma 60 : Réactions secondaires induites par les protons issus des réactions de transfert (limitation à des séquences de type 1,4-trans).

➢ La présence de réaction de transfert au contre-ion. Le contre-ion issu d'un acide de Brönsted fort est généralement peu nucléophile mais peut être suffisamment basique pour arracher les protons en position β, limitant ainsi les masses molaires. En effet, la différence entre un système d'amorçage par un acide de Brönsted (HX) et celui par un amorceur associé à un acide de Lewis (RY/AL) est le contre-anion. Lorsque le système (RY/AL) est utilisé, deux cas peuvent se produire:

Cas 1: le contre-ion Y^- s'associe à l'acide de Lewis pour former un nouveau contre-ion de type $Y.AL^-$. Ce contre-ion a probablement une plus faible capacité à arracher des protons en position β que les contre ions Y^- ou X^-. Si tel est le cas, le transfert sera diminué.

Cas 2: un échange de contre-ion peut se produire après l'ionisation de l'amorceur, générant un acide de Lewis d'acidité amoindri et un nouveau contre-ion plus électronégatif. Ce qui permet une meilleure stabilisation des espèces actives.

I.2. Influence du rapport IP/acide de Brönsted

Dans le but d'obtenir des poly(isoprène)s de masses molaires plus élevées, le rapport monomère/amorceur a été augmenté. Cette étude a été réalisée dans le méthylcyclohexane. Précédemment, un rapport IP/Tf de 75/1 ([IP] = 2 M) a été utilisé et dans ce qui suit un rapport de 200/1 a été choisi. Ce rapport 200/1 a été obtenu en augmentant la concentration d'isoprène et en maintenant le volume total constant ([IP] = 5,3 M). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 24.

Tableau 24: Influence de la concentration en réactifs lors de la polymérisation cationique de l'IP en présence du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide

Exp	IP/Tf	[IP] (M)	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	$\overline{Mn}$ [a] (g/mol)	$\overline{D}$ [a]	DL[b] (%)
1	75/1	2	20	24	40	300	1,5	78
2	200/1	5,3		24	81	480	1,6	85
3	75/1	2		24	14	460	1,4	39
4	75/1	2	-30	72	45	440	1,6	20
5	200/1	5,3		24	18	490	1,7	71

Conditions de polymérisation: méthylcyclohexane, V_{total} = 15 mL, t = 24 h;(a) déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1 mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^{1}H (100% si pas de perte de double liaison).

I.2.1. Influence du rapport IP/acide de Brönsted

On remarque qu'en milieu concentré en monomère (200/1), des conversions plus élevées ainsi qu'une diminution significative des réactions secondaires (gain de DL) sont obtenus. Des oligomères riches en DL sont obtenus à faible conversion à -30°C et à forte conversion à 20°C sans formation de fraction insoluble. Un milieu concentré en isoprène, dans le méthylcyclohexane, favorise la propagation par rapport à la consommation des insaturations des oligo(isoprène)s. Néanmoins, les réactions de transfert demeurent importantes puisque seuls des oligomères de faibles masses molaires sont obtenus. Les spectres RMN ^{13}C (Figure 69), montrent que les oligo(isoprène)s obtenus à 20 °C ont une structure plus complexe lorsque la polymérisation est effectuée en milieu concentré en monomère (5,3 M). La multitude de signaux observée est caractéristique de structure insaturées *endo*- et *exo*- cycliques.

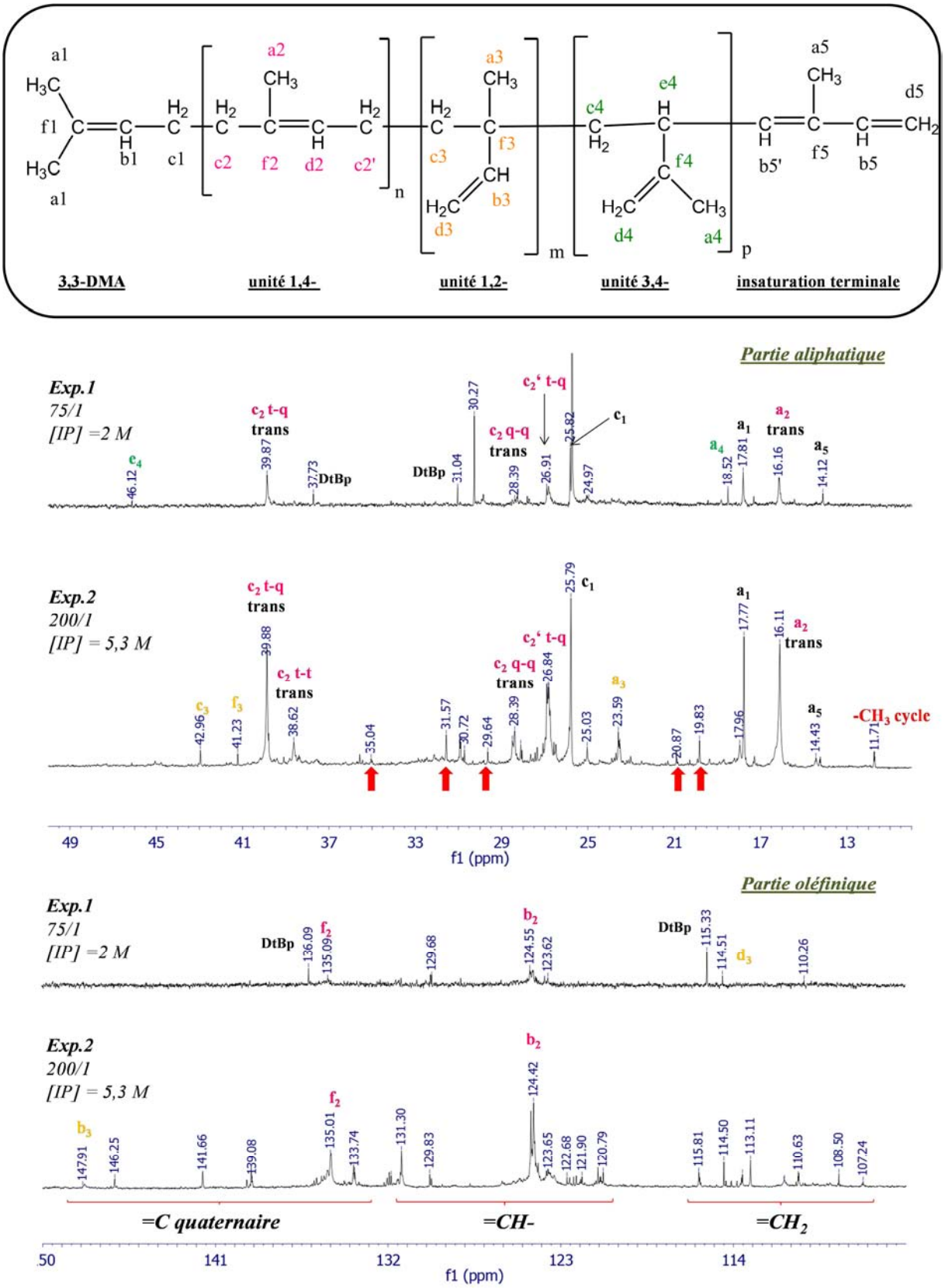


Figure 69 : Spectres RMN ^{13}C des oligo(isoprène)s obtenus en présence du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide à 20°C ($CDCl_3$, 20°C); ***Influence de la concentration en monomère sur la microstructure des poly(isoprène)s.***

I.2.2. Influence du temps de polymérisation

Les conversions en monomère à -30°C dans le méthylcyclohexane, sont souvent faibles et augmentent avec le temps de polymérisation mais sans évolution des masses molaires des oligomères (Exp. 3 et 4, Tableau 24). Ce résultat souligne, la présence d'intenses réactions de transfert, mais également l'absence de branchements interchaînes. La perte de DL qui augmente avec la conversion, indique que les protons contribuent à la fois à amorcer de nouvelles chaînes et à protoner les insaturations des oligomères pour conduire principalement à des structures cycliques. Le degré de cyclisation augmente avec la conversion.

Globalement, les polymérisations cationiques de l'IP amorcées par Tf sont sujettes à des réactions secondaires dont l'importance est dépendante des conditions de polymérisation (concentration, température, temps et nature du solvant). Les masses molaires des polymères sont limitées (< 1000 g/mol) par le transfert même à basse température. Les protons générés multiplient le nombre de chaînes formées et contribuent également à des processus de cyclisations *via* la protonation de doubles liaisons des chaînes de poly(isoprène)s.

I.3. Influence de l'ajout d'une base de Lewis comme modérateur

Plusieurs auteurs[4-10] ont montré que l'ajout d'une base de Lewis (BL) permet d'améliorer la polymérisation cationique de divers monomères. Nous avons également étudié l'influence de l'ajout de bases de Lewis dans le but de réduire/supprimer les réactions secondaires, et tenter d'obtenir des polymères de plus fortes masses molaires et plus riches en DL. Des bases de Lewis, plus ou moins encombrées et de nature différente (ester, amine, phosphine, acétate..) telles que le dioxane, l'éther diéthylique, l'acétate d'éthyle, la triéthylamine… ont été sélectionnées. Ces bases de Lewis ne doivent pas avoir une trop forte basicité afin de ne pas induire des réactions de transfert par abstraction d'un proton porté par un carbone en α du centre actif mais être suffisamment nucléophiles pour stabiliser et/ou interagir avec le centre actif cationique. Cette étude a été effectuée en utilisant un rapport IP/Tf/BL de 75/1/1 dans le méthylcyclohexane (Tableau 25).

Tableau 25: Influence de l'ajout d'une base de Lewis (BL) en polymérisation cationique de l'IP amorcée par le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide

Exp	t (h)	BL	Rdt (%)	$\overline{Mn}$ [a] (g/mol)	$\overline{D}$ [a]	DL[b] (%)
1	24	-	40	300	1,5	78
2		Ph_2O	27	500	1,5	36
3		Et_2O	14	400	1,5	73
4	24	DO	37	400	1,5	72
5	72		100	400	1,5	72
6	24	EA	15	350	1,4	84
7	72		100	430	1,5	63
8	24	Et_3N	24	1270	1,2	15
9		Ph_3P	19	475	1,5	54

*Conditions de polymérisation: IP/Tf/DE 75/1/1, n(IP)= 30mmoles, méthylcyclohexane20°C, V_{total}, 24h sauf *3jours;(a) déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1 mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^1H (100% si pas de perte de double liaison.*

L'ajout de bases de Lewis ralentit la vitesse de polymérisation. Ceci indique que les bases de Lewis ne sont pas inertes et interagissent soit avec les carbocations soit comme protophiles en capturant des protons (idée également suggérée par Faust). Les effets des BLs sont dépendants non seulement de la nature de BL mais aussi de leur structure.

Par exemple, les différents éthers utilisés conduisent à des comportements différents. La vitesse de polymérisation est plus fortement ralentie avec l'éther diéthylique qu'avec l'éther diphénylique. Ces mêmes observations ont été observées par Peng[11-13] lors de son étude sur la polymérisation cationique du 1,3-pentadiène. Ce dernier a suggéré que l'éther diphénylique interagit plus faiblement avec les centres actifs que l'éther diéthylique en raison de sa plus faible nucléophilie et de son encombrement stérique. Le dioxane influe peu sur la conversion et conduit à des résultats comparables à ceux obtenus sans BL pour un même temps de polymérisation de 24 h. En revanche, pour un temps plus long (3 jours), en présence de dioxane une conversion de 100% est obtenue et les oligomères possèdent un nombre élevé de doubles liaisons (DL = 72%). L'acétate d'éthyle permet d'obtenir un nombre comparable de DL que le dioxane, par contre les autres BLs (amine, phosphine) sont moins performantes en terme de conversion et de taux de DL versus conversion. Les analyses RMN réalisées sur les différents oligomères montrent que les BLs entraînent, par un abaissement significatif de la proportion en unités 1,4-*trans*, une irrégularité dans la microstructure des oligomères. En effet, les spectres RMN ^{13}C des oligomères obtenus en présence de BLs (Figure 70) présentent une multitude de nouveaux signaux que nous n'avons pu attribuer; certains pouvant être relié au fait que les oligomères ont des masses très faibles (300-400 g/mol).

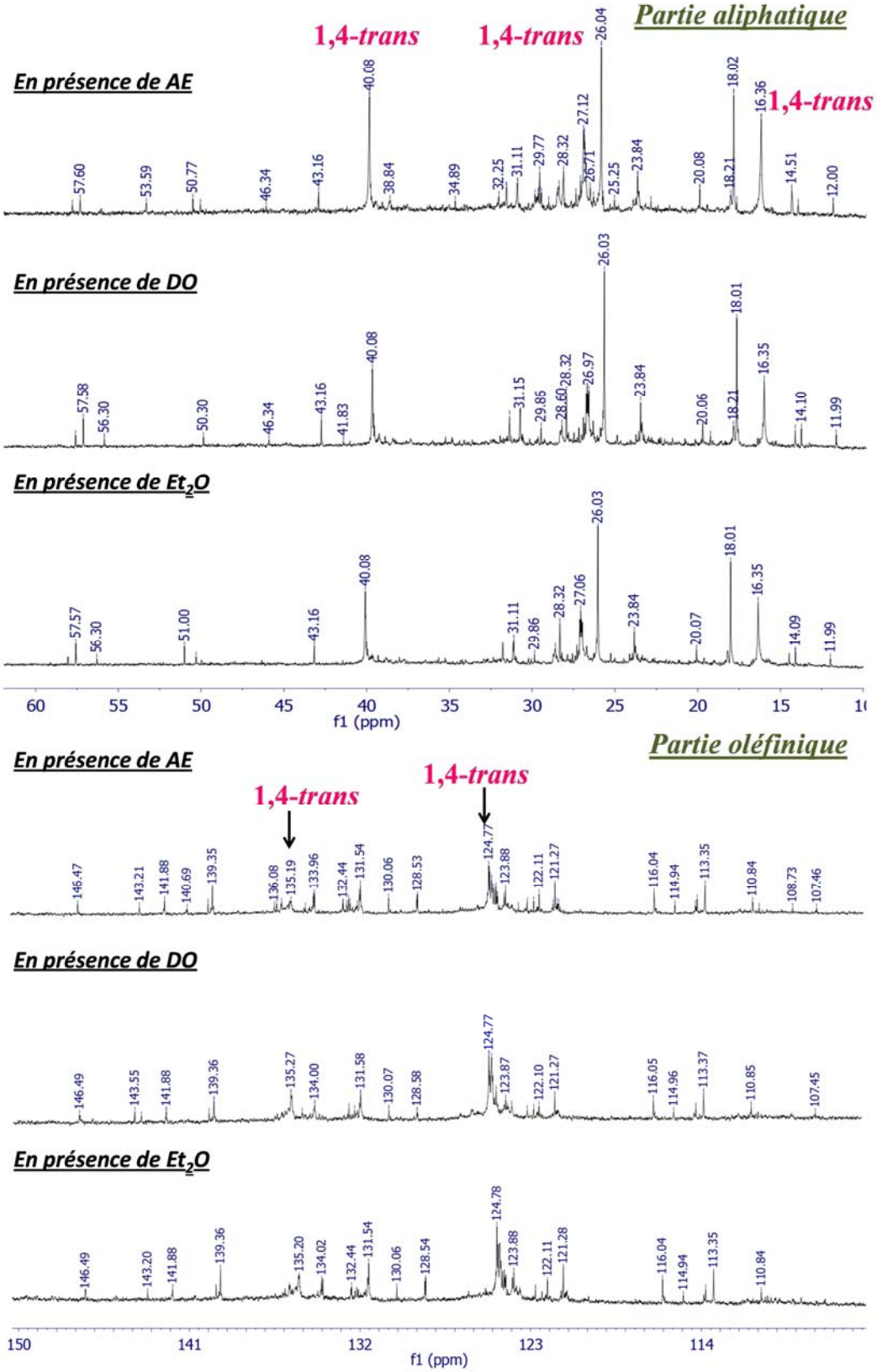


Figure 70: Spectres RMN ^{13}C des oligo(isoprène)s obtenus en présence du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide à 20°C ($CDCl_3$, 20°C); ***Illustration des nouveaux signaux non identifiés en présence de base de Lewis.***

L'étude concernant l'ajout de dioxane a été poursuivie dans le dichlorométhane à -30°C (Tableau 26).

Tableau 26: Influence de l'ajout de dioxane sur la polymérisation cationique de l'isoprène en présence du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide dans CH_2Cl_2 à -30°C

Exp	BL	Rdt (%)	$\overline{Mn}$ [a] (g/mol)	$\overline{D}$ [a]	DL[b] (%)
1	-	45	800	2,0	64
2	DO	34	800	1,9	74

Conditions de polymérisation: IP/Tf/DO 75/1/1, n(IP)= 30mmol, CH_2Cl_2, V_{total} =15 mL, 2 h à -30°C; (a) déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1 mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^1H (100% si pas de perte de double liaison); Estimation de la fraction en polymère insoluble.*

L'ajout de dioxane entraîne un ralentissement de la polymérisation (Tableau 26). Des oligomères encore plus riches en DL (74%) sont obtenus. Ainsi la combinaison CH_2Cl_2/basse température/dioxane permet une meilleure conservation des DLs. La microstructure des oligo(isoprène)s semble à nouveau complexe. Le dioxane qui permet d'obtenir des oligo(isoprène)s plus riches en doubles liaisons sans augmentation des masses molaires pourrait agir comme un piège à proton, en plus de réduire la réactivité des espèces actives.

Les analyses MALDI-TOF des oligomères obtenus, sous ces diverses conditions, conduisent à des conclusions identiques. Un exemple est fourni Figure 71. Les chaînes sont exclusivement terminées par une double liaison confirmant la présence intensive de transfert. Aucune information concernant les réactions de branchement ne peut être déduite en raison de l'amorçage protonique.

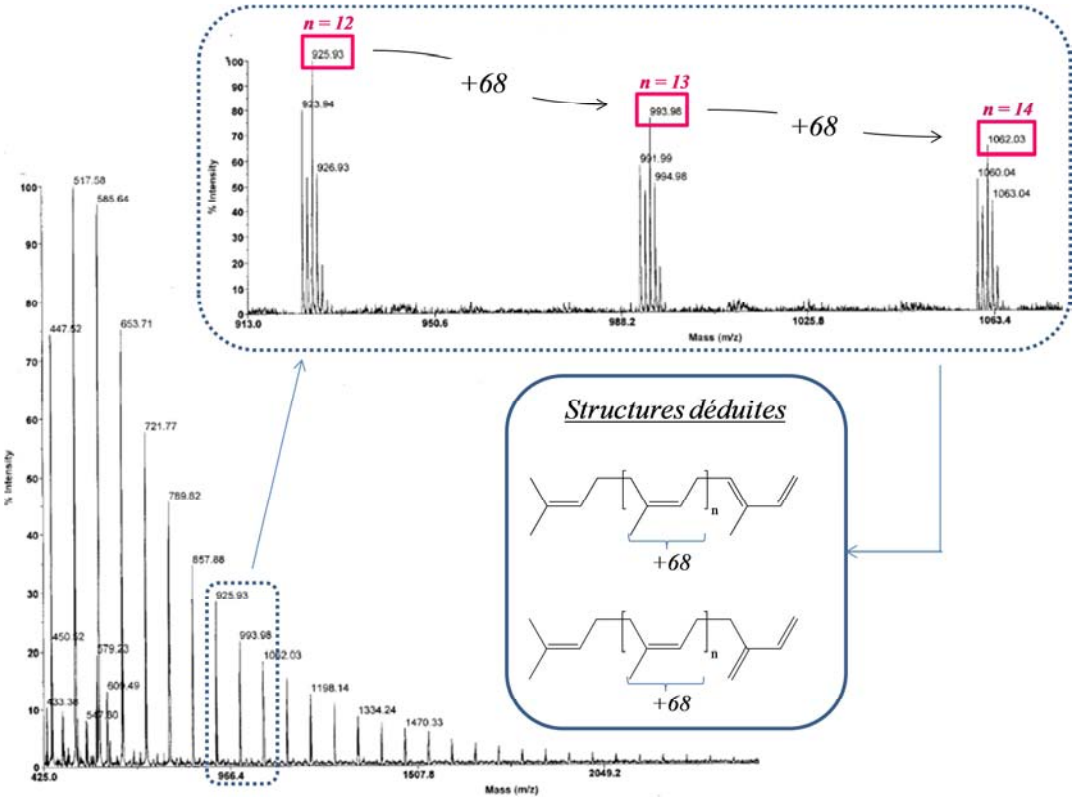


Figure 71: Exemple de spectres MALDI-TOF d'oligomères obtenus par polymérisation cationique de l'IP avec Tf.

I.4. Conclusions

La polymérisation cationique de l'isoprène avec l'acide de Brönsted, Tf, est caractérisée par la formation d'oligomères dont les masses n'excèdent pas 1000 g/mol. Ces résultats sont comparables aux systèmes amorceur/acide de Lewis utilisés en présence d'un excès de DtBp par rapport à l'amorceur. Le contre-ion apporté par Tf est vraisemblablement trop basique et peu nucléophile pour pouvoir stabiliser les différentes espèces actives mises en jeu au cours de la polymérisation. De ce fait l'abstraction de proton par β-H élimination est très importante avec ce système, ce qui empêche l'obtention d'oligomères de masses molaires élevées. Comme avec les autres systèmes, une perte de doubles liaisons est observée et les unités insaturées des oligo(isoprène)s sont majoritairement de type 1,4-*trans*. En augmentant la polarité du milieu à 20°C, en opérant en milieu concentré en monomère ou en présence de Base de Lewis, les oligomères sont plus riches en DL mais de structures plus complexes.

La polymérisation la « mieux contrôlée » en terme de taux de doubles liaisons est obtenue dans le méthylcyclohexane en présence de dioxane à 20°C tandis que celle qui conduit à une plus grande

régularité microstructurale des unités insaturées est obtenue dans les mêmes conditions mais en l'absence de base de Lewis.

Toutes les études menées jusqu'à présent mettent en évidence que le système d'amorçage joue un rôle important au cours de la polymérisation.

II. Système protonique associant des molécules d'eau à $B(C_6F_5)_3$

Dans les systèmes examinés dans le chapitre précédent, les traces d'eau proviennent majoritairement de $B(C_6F_5)_3$ dont la purification (séchage total) est délicate. Lorsque des traces d'eau sont associées à l'acide de Lewis $B(C_6F_5)_3$ des complexes différents, selon la quantité d'eau, peuvent se former:

- Si $[H_2O] = [B(C_6F_5)_3]$, on observe la formation d'un complexe protonique $H_2O.B(C_6F_5)_3$ correspondant à la formation d'un « super acide de Brönsted » $\{H^+, {}^-OH.B(C_6F_5)_3\}$,

- Si $[H_2O] < [B(C_6F_5)_3]$, différents complexes protoniques à caractère « acide de Brönsted », $\{H^+, {}^-OH.B(C_6F_5)_3\}$ et $\{H^+, {}^-B(C_6F_5)_3.\mu OH.B(C_6F_5)_3\}$ peuvent être formés.

II.1. Détermination de la quantité d'eau dans $B(C_6F_5)_3$

De la DtBp (piège à protons) a été ajoutée lors de la polymérisation afin de quantifier la quantité d'eau complexée avec $B(C_6F_5)_3$. Pour cela nous avons considéré que lorsqu'un équivalent de DtBp par rapport à H_2O a été ajouté, la polymérisation est inhibée (Schéma 61).

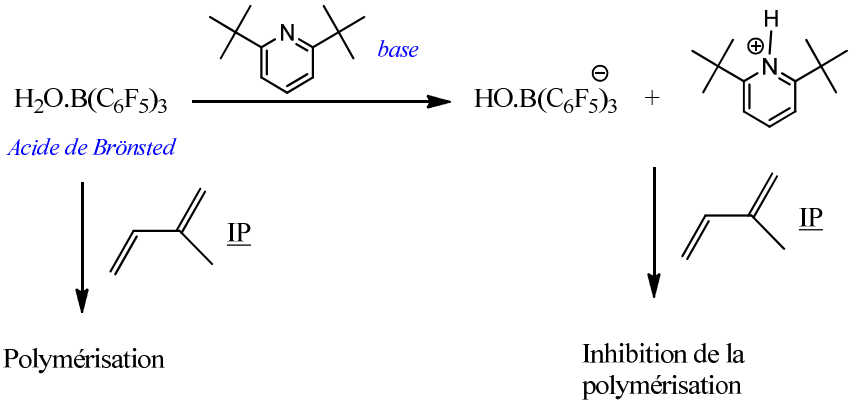


Schéma 61: Réaction acido-basique entre l'acide de Brönsted $H_2O.B(C_6F_5)_3$ et la base 2,6-di-tert-butyl-pyridine (DtBp).

Cette étude a été réalisée avec un rapport IP/$B(C_6F_5)_3$ de 325/1, dans le dichlorométhane à 20°C (Tableau 27).

Tableau 27: Quantification de l'eau complexée avec $B(C_6F_5)_3$

Exp	DtBp/$B(C_6F_5)_3$	t (h)	Rdt (%)	$\overline{Mn}$ [a] (g/mol)	$\overline{D}$ [a]	DL [b] (%)
1	-	5	30	7270	1,9	47
2	-	24	92	20630	4,7	38
3	1/2	24	<5	indéterminées		
4	1/1	24	0	-	-	-

Conditions de polymérisation : IP/$B(C_6F_5)$,= 325/1, BL/$B(C_6F_5)_3$ = 1/1, V_{CH2Cl2} = 12 mL, 24 h à 20°C; (a) déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1 mL/min), (b) pourcentage résiduel de double liaison, DL, déterminé par RMN ^1H (100% si pas de perte de double liaison).

En absence de DtBp, des polymères sensiblement de plus fortes masses ($\overline{Mn}$ = 7270 g/mol, $\overline{D}$ = 1,9) sont obtenus après 5h de polymérisation, pour une conversion de 30%. Ces polymères possèdent environ la moitié des doubles liaisons attendues (DL = 47% ; Exp.1). Après 24h de polymérisation (Exp.2), la conversion totale en IP est presque atteinte (92%). Avec l'augmentation de la conversion, on observe une augmentation importante des masses molaires ($\overline{Mn}$ = 20630 g/mol) ainsi que de la dispersité ($\overline{D}$ = 4,7). La formation d'une fraction d'insoluble est également observée. Ce rendement élevé correspond à une diminution du taux de DL (38%). La polymérisation cationique de l'isoprène par les traces d'eau associées à $B(C_6F_5)_3$ dans le dichlorométhane à 20°C semble favoriser les réactions de transfert au polymère par rapports aux réactions de transfert au monomère.

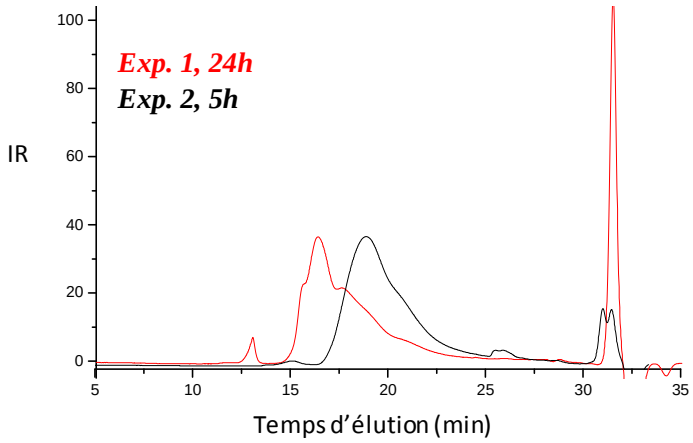


Figure 72: Chromatogrammes SEC des polymères obtenus par polymérisation cationique de l'IP en présence de traces d'eau associés à $B(C_6F_5)_3$ dans le dichlorométhane à 20°C (5h et 24h de polymérisation).

L'ajout de 0,5 équivalent de piège à protons (DtBp) ralentit drastiquement la polymérisation. Celle-ci est totalement inhibée en présence d'un équivalent de DtBp. Ainsi la quantité d'eau est proche de 0,5 équivalent par rapport à $B(C_6F_5)_3$.

II.2. Influence de l'ajout de base de Lewis

L'effet de l'ajout d'une base de Lewis (BL) a également été étudié. Un équivalent de base de Lewis a été ajouté par rapport à l'acide de Lewis au système IP/$B(C_6F_5)_3$ de 325/1. Ces polymérisations ont été effectuées en absence de DtBp, dans le dichlorométhane à 20°C pendant 24h (Tableau 28).

Tableau 28: Influence de l'ajout de base de Lewis (BL) sur la polymérisation cationique de l'IP par les traces d'eau et $B(C_6F_5)_3$

Exp	BL	Rdt (%)	$\overline{Mn}$ [a] (g/mol)	$\overline{D}$ [a]	DL [b] (%)
1	-	92	20630	4,7	38
2	DO	10	5470	2,2	49
3	AE	7	3060	1,7	69

Conditions de polymérisation : IP/$B(C_6F_5)$,= 325/1, [IP]= 2 M, BL/$B(C_6F_5)_3$ = 1/1, V_{CH2Cl2} = 12 mL, 24 h à 20°C; (a) déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^1H (100% si pas de perte de double liaison)

En accord avec les résultats obtenus jusqu'à présent et ceux rapportés dans la littérature, l'ajout de base de Lewis telles que le dioxane (DO) ou l'acétate d'éthyle (AE) ralentit fortement la polymérisation, comme avec l'acide de Brönsted bis(trifluorométhanesulfonyl)imide. En effet, après 24 h de polymérisation, la conversion passe de 92% sans BL à 10% et 7% avec le dioxane et l'acétate d'éthyle respectivement. L'ajout de BL permet d'éliminer la fraction d'insoluble, formée en absence de BL, et conduit à des oligomères caractérisés par des distributions de masses molaires plus étroites (Figure 73). L'acétate d'éthyle se révèle être meilleur que le dioxane en ce qui concerne la conservation des doubles liaisons, ce qui est l'inverse de ce qui est observé avec Tf. Ces résultats montrent que les bases de Lewis, en plus d'être capable d'interagir avec les centres actifs et d'agir comme piège à proton, peuvent interagir avec les acides de Lewis en modulant ainsi leur acidité.

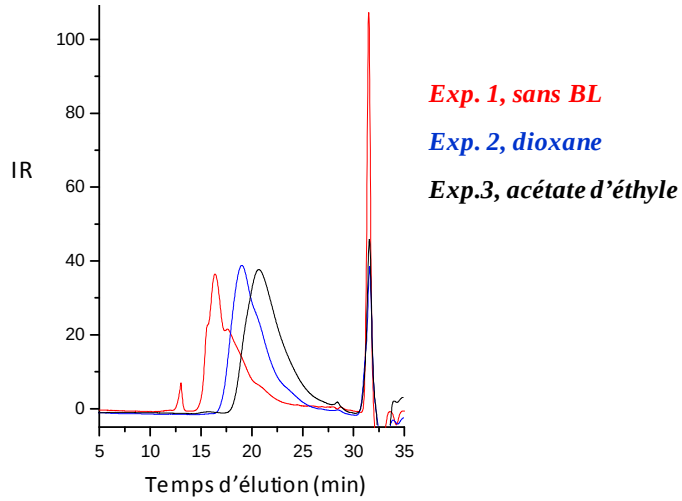


Figure 73: Spectres SEC des poly(isoprène)s obtenus par polymérisation cationique de l'IP en présence $B(C_6F_5)_3$ dans le dichlorométhane,24h à 20°C ; ***Influence de l'ajout de base de Lewis****.*

Quelles que soient les conditions, les oligomères obtenus sont caractérisés par la présence d'unités saturées (massif entre 0-1 ppm, Figure 74) et d'unités insaturées qui sont en grande majorité de type 1,4-*trans* liées par des enchaînements de type « *tête à queue* » (signal b_2 à 5,1 ppm, Figure 74 et c_2 t-q, Figure 75). Des traces d'enchaînements « *tête à tête* » et « *queue à queue* » (c_2 t-t et c_2 q-q, Figure *75*) sont également observées et les unités 1,4-*cis* (à 32,2 ppm, Figure 75) sont absentes. Les unités 1,2- et 3,4- sont observables à l'état de traces sur les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C. Les signaux restant correspondent à la tête de chaîne 3,3-DMA (pic a_1, b_1, c_1 et f_1) et aux insaturations terminales (b_5', d_5 et f_5). Les unités saturées ne sont pas détectées par RMN ^{13}C (Figure 75).

Comme on peut le noter, les spectres RMN ^{13}C des polymères obtenus avec ce système sont relativement simples à l'inverse de ceux obtenus en présence du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide. Ce qui met en avant le rôle important du contre-ion apporté par le système d'amorçage.

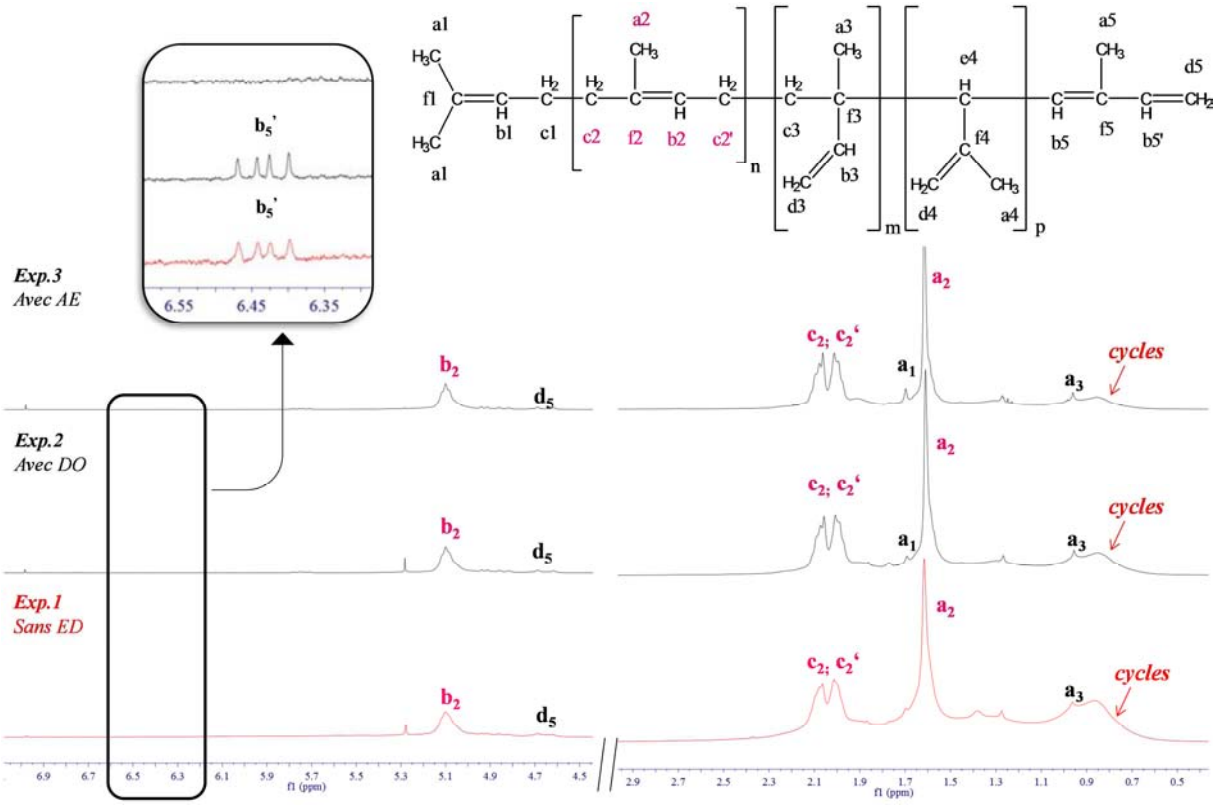


Figure 74:Spectres RMN ^{1}H portant sur l'influence de l'ajout de BL.

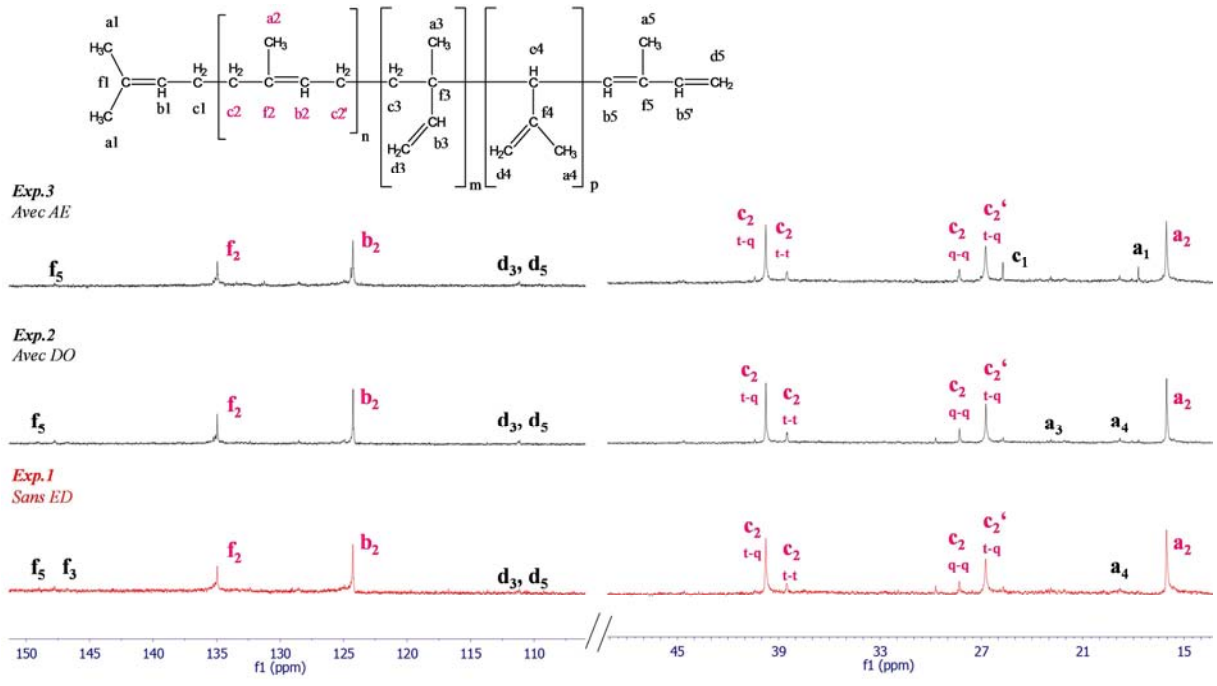


Figure 75:Spectres RMN ^{13}C des poly(isoprène)s obtenus par polymérisation cationique de l'IP en présence de $B(C_6F_5)_3$ dans CH_2Cl_2, 24h à 20°C; ***Influence de l'ajout de base de Lewis (DO: dioxane, AE: acétate d'éthyle)****.*

Les différentes études menées soulignent la complexité de la polymérisation cationique de l'isoprène. Les résultats ne peuvent pas toujours être extrapolés d'un système à un autre. Tout nouveau système nécessite l'établissement d'un plan d'expérience. Toutefois, ces résultats indiquent que dans le cas des polymérisations amorcées par un acide de Brönsted, la base de Lewis semble interagir avec le centre actif entraînant une irrégularité microstructurale alors que dans le cas de système mettant en jeu un acide de Lewis, la base de Lewis a plus tendance à interagir avec l'acide Lewis modulant ainsi son acidité.

II.3. Influence du rapport IP/B(C_6F_5)$_3$

Des résultats complémentaires, portant sur l'influence de la quantité d'acide de Lewis, sont rassemblés dans le Tableau 29.

Tableau 29: Influence du rapport IP/ B(C_6F_5)$_3$ au cours de la polymérisation cationique de l'IP

Exp	IP/B(C_6F_5)$_3$	[IP] (M)	Rdt (%)	$\overline{Mn}$ [a] (g/mol)	$\overline{D}$ [a]	DL [b] (%)
1	325/1	2	92	20630	4,7	38
2	325/3		34	3230	1,9	52

Conditions opératoires : V_{total} = 15 mL, CH_2Cl_2 à 20°C, t = 24h ;(a) déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min), (b) pourcentage résiduel de doubles liaisons, DL, déterminé par RMN ^{1}H (100% si pas de perte de double liaison).

L'augmentation de la quantité d'acide de Lewis ralentit fortement la polymérisation et conduit à des polymères de masses molaires plus faibles caractérisés par une distribution de masses molaires plus étroite (Figure 76) et un taux de DL plus élevé. Ainsi l'augmentation de la quantité d'acide de Lewis permet un meilleur contrôle de la polymérisation.

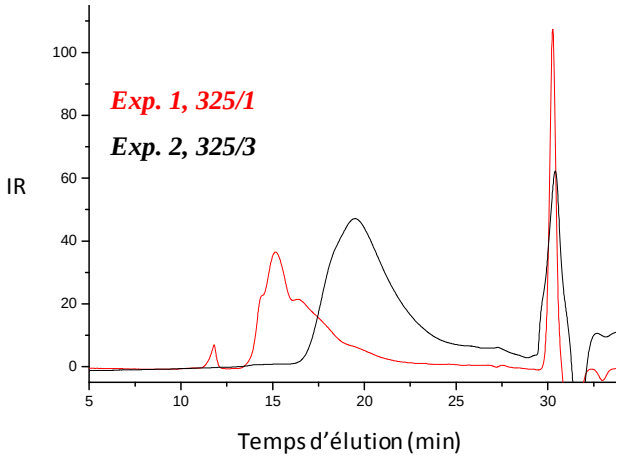


Figure 76: Spectres SEC des poly(isoprène)s obtenus par polymérisation cationique de l'IP en présence de $B(C_6F_5)_3$; ***Influence du rapport IP/$B(C_6F_5)_3$.***

Les poly(isoprène)s obtenus avec les deux rapports, 325/1 et 325/3, sont majoritairement de type 1,4-*trans* « *tête à queue* » et se distinguent par la proportion en unités saturées, qui est plus élevée dans le cas du rapport du rapport 325/1.

II.4. Influence de la polarité du solvant

Comme avec les systèmes amorçants précédents, l'effet de la polarité a également été étudié (Tableau 8)

Tableau 30: Influence de la polarité du solvant et de la température au cours de la polymérisation cationique de l'IP par les traces d'eau associées à $B(C_6F_5)_3$

Exp	solvant	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	$\overline{Mn}$ [a] g/mol)	$\overline{D}$ [a]	DL[b] (%)
1	CH_2Cl_2	TA	24	92	20630	4,7	38
2	méthylcyclohexane			31	900	2,5	60
3	CH_2Cl_2	-30	24*3	37	18440	7,5	53
4	méthylcyclohexane			4	11220	2,4	43

Conditions de polymérisation: IP/$B(C_6F_5)_3$= 325/1, [IP] = 2M, V_{total} = 15 mL;(a) déterminées par SEC (étalonnage PS, THF, 40°C, 1 mL/min), (b) pourcentage résiduel de double liaison, DL, déterminé par RMN ^1H (100% si pas de perte de double liaison).

Comme avec tous les systèmes d'amorçage examinés, l'abaissement de la polarité et de la température diminuent la vitesse de polymérisation (Tableau 8). L'abaissement de la polarité est bénéfique en terme de DL, à 20°C mais pas à -30°C. Cependant, il est à noter que ces oligomères, plus riches en DL, sont généralement obtenus à des conversions plus faibles. Aucune différence

microstructurale des unités insaturées n'est observée en fonction de la polarité (Figure 77) contrairement aux polymérisations réalisées avec le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide. Ceci met encore en évidence le rôle du contre-ion apporté par le système d'amorçage.

Les polymérisations de l'isoprène par voie cationique étant généralement très lentes à basse température, des temps de polymérisation de trois jours ont été utilisés. Dans CH_2Cl_2, l'abaissement de température permet de supprimer la fraction d'insoluble. En comparant les fractions solubles, on remarque que les polymères obtenus à -30°C ont des masses comparables avec une dispersité plus grande que ceux obtenus à 20°C (7,5 et 4,7 à -30°C et à 20°C, respectivement). A -30°C, le transfert est diminué donc moins de protons sont générés, conduisant à des chaînes « hyper-ramifiées » via des processus de protonation/propagation (Figure 78). Ces chaînes « hyper-ramifiées » constituent la fraction insoluble à 20°C. Aucun effet de la température sur la microstructure des unités insaturées n'a été observé (Figure 77).

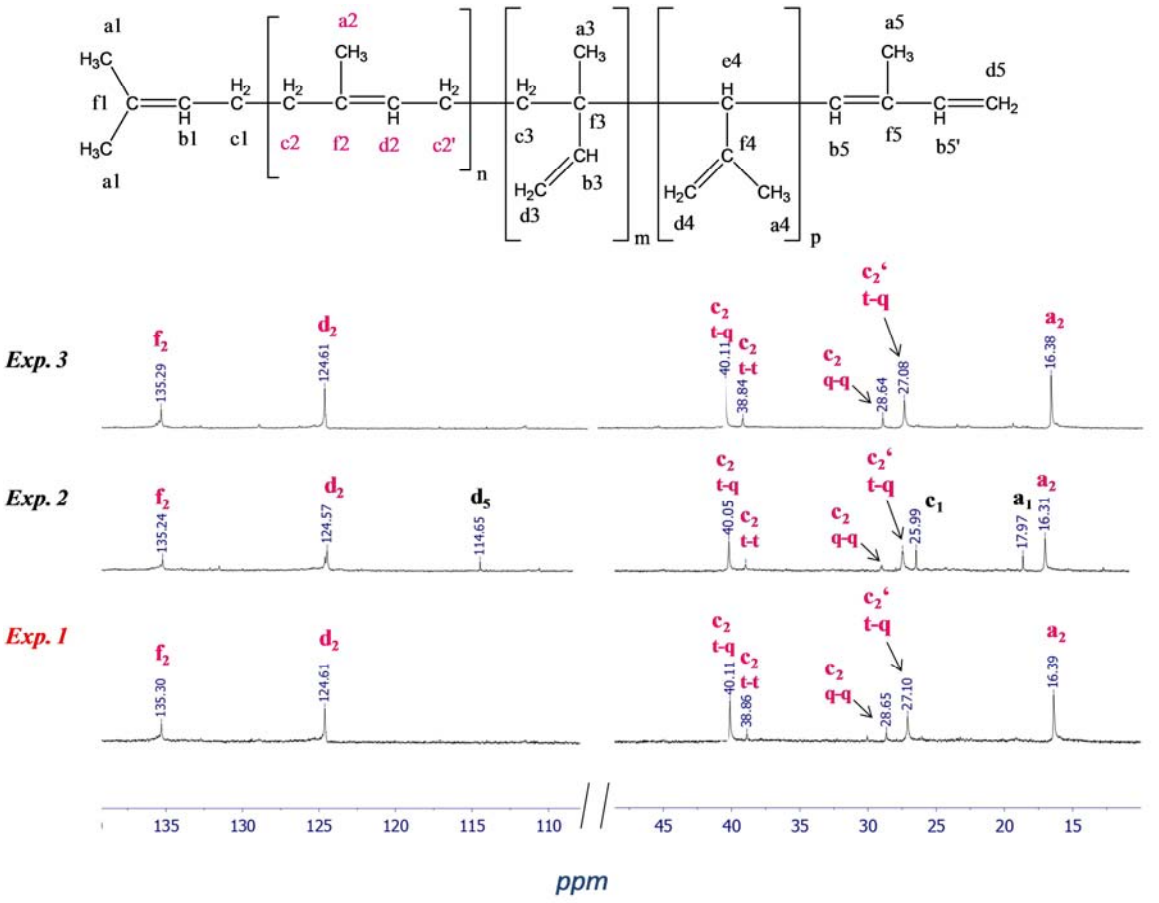


Figure 77: Spectres RMN ^{13}Cde poly(isoprène)s obtenus par voie cationique en présence de traces d'eau associées à $B(C_6F_5)_3$ ($CDCl_3$, 20°C); ***Influence de la polarité du solvant et de la température***

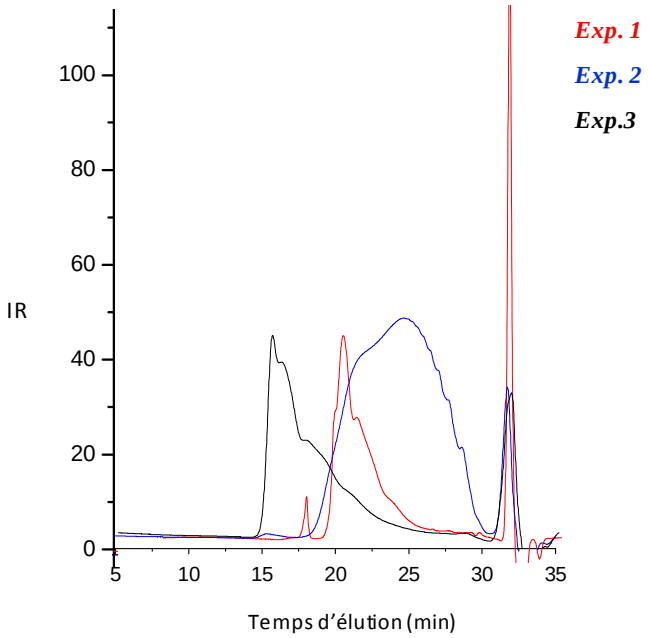


Figure 78: Spectres SEC de poly(isoprène)s obtenus par voie cationique en présence de traces d'eau associées à $B(C_6F_5)_3$; ***Influence de la polarité du solvant et de la température***

II.5. Conclusion

L'abaissement de la température comme de la polarité ou encore de l'ajout de BL a un effet principalement sur la conversion mais n'affecte pas la microstructure des polymères. La seule différence observée est le rapport entre la proportion d'unités insaturées par rapport à celles saturées. En général, ce rapport augmente lors de l'ajout de BL, l'abaissement de la polarité ou de la température.

CONCLUSION

A partir de ces études, il peut être conclu que:

- l'impact des conditions de polymérisations est dépendant du système d'amorçage choisi. Par exemple, les bases de Lewis et la polarité du milieu ont un effet sur le mode d'incorporation de l'isoprène dans le cas de l'acide de Brönsted bis(trifluorométhanesulfonyl)imide, alors qu'aucun effet n'est observé avec le système protonique $\{H^+, {}^-B(C_6F_5)_3.\mu OH.B(C_6F_5)_3\}$,
- un milieu concentré en monomère entraîne une perte de contrôle de la polymérisation,
- un milieu apolaire est généralement favorable lors des polymérisations à 20°C alors qu'un milieu plus polaire est nécessaire à basse température.

REFERENCES

1. Bergquist, C.; Bridgewater, B. M.; Harlan, C. J.; Norton, J. R.; Friesner, R. A.; Parkin, G. *J Am Chem Soc* **2000,** 122, (43), 10581-10590.

2. Beringhelli, T.; Maggioni, D.; D'Alfonso, G. *Organometallics* **2001,** 20, (23), 4927-4938.

3. Di Saverio, A.; Focante, F.; Camurati, I.; Resconi, L.; Beringhelli, T.; D'Alfonso, G.; Donghi, D.; Maggioni, D.; Mercandelli, P.; Sironi, A. *Inorg Chem* **2005,** 44, (14), 5030-5041.

4. Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Kennedy, J. P.; Chen, C. C. *J Macromol Sci A* **1989,** 26, (8), 1099-1114.

5. Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Kennedy, J. P. *Macromolecules* **1992,** 25, (6), 1771-1774.

6. Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Kennedy, J. P. *Macromolecules* **1992,** 25, (6), 1775-1779.

7. Kaszás, G.; Puskás, J.; Kennedy, J. P. *Makromol Chem-M Symp* **1988,** 13-14, (1), 473-493.

8. Aoshima, S.; Kanaoka, S. *Chem Rev* **2009,** 109, (11), 5245-5287.

9. Aoshima, S.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1989,** 22, (3), 1009-1013.

10. Aoshima, S.; Higashimura, T. *Polym Bull* **1986,** 15, (5), 417-423.

11. Deng, J. G.; Peng, Y. X. *Chinese J Chem* **1998,** 16, (5), 452-457.

12. Deng, J. G.; Peng, Y. X. *Acta Chim Sinica* **1998,** 56, (10), 1036.

13. Peng, Y.; Zhang, J.; Liu, J.; Cun, L. *Chinese Sci Bull* **1997,** 42, (18), 1544-1549.

Chapitre IV :
Modification chimique de poly(isoprène)s par ancrage de groupes urée: impact sur les propriétés élastomères

INTRODUCTION

Dans le cadre du programme de chimie bio-inspirée et de la modélisation des caractéristiques du caoutchouc naturel, nous avons cherché à approcher ses propriétés par modification chimique de poly(isoprène)s synthétiques du caoutchouc naturel. Composé de longues chaines (10^6 g/mol) de poly(isoprène) 1,4-*cis*, le caoutchouc naturel se distingue de ses homologues synthétiques actuels par sa structure complexe qui lui confère des propriétés exceptionnelles encore inégalées. En effet, ses chaines possèdent des fonctions chimiques dites « anormales » telles que les fonctions hydroxyle, carbonyle, aldéhyde, époxyde, amine, lactone, ester, peroxyde, etc[1-4]…, dont certains peuvent établir des liaisons hydrogène *via* éventuellement des protéines.

Nos travaux ont pour objectif d'examiner des voies de fonctionnalisation de chaines de poly(isoprène) 1,4-*cis* synthétisées par voie anionique, afin d'y ancrer des groupements susceptibles d'établir un réseau physique de liaisons hydrogène. Ainsi, cette étude se centre sur la conception, la synthèse et l'évaluation des propriétés de courtes chaines de poly(isoprène), modifiées par l'introduction de groupements originaux de type oligo-urée.

Avant de se concentrer sur cette étude, nous examinerons les différents caoutchoucs synthétiques commercialisés et rappellerons quelques notions sur la viscoélasticité qui seront utilisés au cours de la caractérisation des propriétés des poly(isoprène)s. Nous passerons également en revue les différentes fonctionnalisations du poly(isoprène) et plus particulièrement du caoutchouc naturel ayant été rapportées dans la littérature.

I. Rappel sur les caoutchoucs synthétiques et la chimie du polyisoprène

I.1. Rappel sur les caoutchoucs synthétiques

I.1.1. Généralités

Le terme élastomère est utilisé aujourd'hui pour désigner d'une façon générale tous les caoutchoucs, c'est-à-dire les substances macromoléculaires, naturelles (issus de l'hévéa) ou synthétiques (industrie chimique), possédant une élasticité caoutchoutique.

Pour qu'un matériau soit mécaniquement reconnu comme un caoutchouc, il doit être souple (c'est-à-dire avec une Tg basse), hautement déformable (capable de supporter de très grandes déformations sans se rompre), élastique ou résilient (capable de retrouver sa géométrie initiale après arrêt d'une sollicitation).

Sans vulcanisation, les chaînes constituant l'élastomère sont indépendantes. Sous l'application d'une contrainte extérieure, elles glissent irréversiblement les unes vis-à-vis des autres et se relâchent, créant ainsi du fluage et une déformation permanente. Cette plasticité exclut toute stabilité dimensionnelle ainsi que toute possibilité d'utilisation mécanique classique du matériau d'où le besoin de vulcaniser celui-ci afin de créer des pontages chimiques entre les chaînes élastomères et ainsi les lier les unes aux autres[5, 6]. L'élastomère devient alors réticulé, mais le nombre de pontage est limité. Cela laisse des possibilités de mouvement et d'allongement des chaînes importants et réversible[7]. La structure est alors celle d'un réseau tridimensionnel déformable de façon réversible sous une sollicitation extérieure.

Les caoutchoucs synthétiques peuvent être classés en quatre grandes catégories:

- Les caoutchoucs à usages généraux

Ils représentent environ 12% de la consommation mondiale et sont aptes à remplacer le caoutchouc naturel dans toutes ses applications courantes. Les plus importants d'entre eux (environ 82% de la consommation mondiale) sont le poly(isoprène) de synthèse (IR), le copolymère butadiène styrène (SBR) qui est largement utilisé dans la fabrication des bandes de roulement des pneumatiques, et le poly(butadiène) (BR), Tableau 31.

- Les caoutchoucs à usages spéciaux

Représentant environ 6% de la consommation mondiale, ce sont les caoutchoucs qui visent à se substituer au caoutchouc naturel pour des applications spécifiques dans lesquels ils sont plus performants que le NR. Ils sont caractérisés par des propriétés telles que la résistance aux huiles (copolymère butadiène-nitrile, NBR), l'imperméabilité aux gaz (copolymère isobutène-isoprène,

IIR), la résistance à l'ozone (copolymère éthylène/propylène, EPM, et copolymère éthylène/propylène/diène, EPDM), ou encore une très bonne résistance au vieillissement et à la chaleur (polychloroprène, CR). Les principales applications de ces caoutchoucs sont répertoriées dans le Tableau 31.

- Les caoutchoucs à usages très spéciaux

Les caoutchoucs à usages très spéciaux (environ 6% de la consommation mondiale) regroupent des caoutchoucs qui se distinguent par leur excellente résistance à la chaleur, au vieillissement ou aux huiles. Ils conservent l'essentiel de leurs propriétés à des températures élevées. Ils sont cependant très coûteux et ne sont utilisés que dans des applications très fines tels les joints, les tubes et autres produits soumis à de hautes températures. Font partie de cette classe, les polyuréthanes, les silicones, les fluoroélastomères. Les principales applications de ces caoutchoucs sont également répertoriées dans le Tableau 31.

- Les élastomères thermoplastiques TPE

On distingue les copolymères (SBS: polystyrène et butadiène, SIS: polystyrène et poly(isoprène), TPU: isocyanate et éther ou ester, PEBA: polyamide et polyéther, par exemple) et les mélanges d'un élastomère souple vulcanisé ou non, dans une phase thermoplastique rigide (TPO: polyoléfine et EPDM, TPO vulcanisé: polyoléfine et EPDM vulcanisé dynamiquement, PP / NR vulcanisé : polypropylène et caoutchouc naturel vulcanisé, par exemple).

Comme nous pouvons le noter, les caoutchoucs synthétiques peuvent substituer le caoutchouc naturel dans bien des domaines. Cependant, le prix de certains caoutchoucs synthétiques limite leur utilisation et malgré l'apparition de dizaines de caoutchoucs synthétiques, le caoutchouc naturel est toujours irremplaçable dans de nombreuses applications (pneus ou gants chirurgicaux, par exemple). Grâce à sa structure chimique particulière, le caoutchouc naturel est très résistant à la friction. De plus, il est imperméable et peut bien adhérer à différents types de surfaces, le métal et le verre par exemple. Enfin, il garde une élasticité étonnante, en tout temps. Ainsi, des recherches se poursuivent toujours actuellement afin de trouver comment reproduire les propriétés uniques du caoutchouc naturel.

Elastomère	**Propriétés** **Principales applications**
Caoutchoucs à usages spéciaux	
NBR: copolymère butadiène/nitrile	Très bonne résistance aux huiles et carburants *Tuyaux et joints pour carburants, revêtements de cylindre, semelles, résistante aux huiles…*
CR: poly(chloroprène)	Bonne résistance aux huiles et bonnes propriétés mécaniques. *Courroies, tuyaux, câbles…*
IIR: caoutchouc butyl (copolymère isobutène-isoprène)	Très bonne imperméabilité et résistance chimique, mais mauvaise tenue aux huiles. *Enveloppe interne des pneumatiques, bouchons de flacons médicaux…*
EPM: copolymère éthylène/propylène EPDM : copolymère éthylène/propylène/diène	Très bonne résistance au vieillissement et à l'ozone et à l'eau, mais mauvaise tenue aux huiles. *Joints, profilés, pièces de freinage, câblerie…*
Caoutchoucs à usages très spéciaux	
caoutchouc de silicone normal ou fluoré (F) VMQ, phénylméthyl silicone PVMQ, polysiloxane phényle vinyle méthyl FVMQ: caoutchouc de fluorosilicone	Excellente tenue au froid et à la chaleur, biocompatibilité, excellente résistance chimique pour les FVMQ. *Câblerie, pièces pour l'aéronautique, l'électronique, prothèses…*
FKM: élastomères fluorocarbonés fluorure de vilydène-hexafluorure de propylène ; fluorure de vilydène-hexafluorurede propylène-tétrafluoroéthylène ; fluorure de vilydène-hexafluorure de propylènetétrafluoroéthylène	Grande inertie chimique et thermique *Pièces pour l'automobile (joints…)*
ACM - AEM: polyacrylates	Bonne résistance aux huiles et à la chaleur *Pièces pour l'automobile*
CM: polyéthylène chlorés CSM: polyéthylène chlorosulfonés	*Bonne résistance à la chaleur, ozone et carburants* *Câblerie*
HNBR: nitrile butadiène hydrogénés	Bonne résistance aux huiles, à l'ozone et à la chaleur *Pièces pour automobile*
ECO: caoutchoucs d'épichlorhydrines	Bonne résistance aux huiles, carburants et ozone *Pièces pour automobile*

Tableau 31: Les caoutchoucs à usages spéciaux et très spéciaux, Syndicat National du Caoutchouc et des Polymères (SNCP)[8].

I.1.2. Les propriétés visco-élastiques

Le caoutchouc est un polymère viscoélastique, ce qui signifie qu'il offre à la fois des propriétés « visqueuses » et « élastiques ». Un modèle ressort-amortisseur est souvent utilisé pour expliquer cette propriété. Une autre façon de comparer la capacité de déformation des matériaux est le module d'Young qui est régi par la loi de Hooke, selon laquelle la déformation est proportionnelle à la contrainte. Le module d'Young s'exprime donc comme une force divisée par une surface, c'est-à-dire une pression (mesurée en Pascal).

Un module d'Young élevé signifie qu'il faut exercer une forte contrainte pour avoir une petite déformation. En revanche, une valeur faible du module d'Young signifie qu'une petite force est suffisante pour avoir un grand allongement, c'est le cas d'un élastomère. L'élasticité dépend aussi de la température. Alors que les matériaux plastiques sont rigides à température ambiante (Tg élevée), les élastomères ont des Tgs très basses (température moyenne de -60°C environ pour le NR). Les ordres de grandeurs de différents modules d'Young des matériaux (en GPa) sont indiqués dans le Tableau 32.

Tableau 32: Ordres de grandeurs de modules d'Young de matériaux en (10^9 Pa)[9]

élastomères	Polymères thermodurs	métaux	céramiques techniques
0,001-1	0,1-10	20-500	100-1000

La rhéologie est un des outils permettant de mettre en évidence le comportement viscoélastique des matériaux. Pour tenir compte de la dualité entre viscosité et élasticité, le module complexe, G*, est fréquemment utilisé[8, 10, 11]:

$$G^* = \frac{\text{contrainte en cisaillement}}{\text{déformation en cisaillement}} = G' + iG''$$

Avec:

G', le module d'élasticité ou de conservation en cisaillement. Il mesure l'élasticité du polymère, c'est à dire sa capacité à stocker de l'énergie. Le module d'élasticité est défini par la relation suivante:

$$G' = \frac{\text{contrainte en cisaillement}}{\text{déformation en cisaillement}} \cos\Theta$$

G’’, le module de viscosité ou de perte en cisaillement. Il mesure la capacité du polymère à dissiper de l’énergie. Le module de viscosité est défini par la relation suivante:

$$G'' = \frac{\text{contrainte en cisaillement}}{\text{déformation en cisaillement}} \sin\Theta.$$

De plus, le facteur d’amortissement (aux vibrations ou au son) du polymère peut être évalué avec la relation suivante:

$$\tan \delta = G''/G'$$

Pour un élastomère, le module de cisaillement G’ est quasiment égal au tiers du module en traction et le facteur de perte en cisaillement G’’ est quasiment égal au facteur de perte en traction

I.2. La chimie du polyisoprène

Comme nous l’avons mentionné dans le chapitre bibliographique, les unités constitutives du caoutchouc naturel (NR) sont de type 1,4-*cis* (à l’exception de 1 à 3 premières unités qui sont de type 1,4-*trans*). Ces unités 1,4-, composées de doubles liaisons internes trialkyl substituées riches en électrons en raison de l’hyperconjugaison et des effets inducteurs +I des substituants alkyles, peuvent réagir avec des réactifs électrophiles.

La modification chimique des polymères constitue un moyen intéressant pour modifier les propriétés des polymères. Les premiers succès concernant la modification chimique du NR (caoutchouc hydrochloré, chloré, cyclisé, oxydé et greffé avec du méthacrylate de méthyle) remontent à plus de 50 ans[12, 13] (Figure 79). Sous des conditions normales de réaction, le chlore, le brome, le chlorure d’iode, les iodoisocyanates, les halogénures d’hydrogène, l’acide hypochloreux et le chlorure de sulphényle s’additionnent sur les insaturations carbone-carbone du NR (addition ionique ou électrophile selon le réactif). Leur addition se fait selon la règle de Markovnikov et peut parfois être accompagnée de cyclisations (cas de l’hydrochloration). Dans plusieurs de ces approches, les réactions d’addition recherchées sont accompagnées de processus pouvant conduire sur une même chaine à des cyclisations ou isomérisations ou à des réactions de réticulation lorsque plusieurs chaines sont concernés[9-11]. Ceci est vérifié lorsque l’espèce réactive est un proton. D’autres additions ioniques, par exemple celles des boranes et chloroboranes exploitées en vulcanisation, procèdent selon la règle anti-markovnikov (Figure 79). Le caoutchouc naturel

époxydé[12, 14, 15] (Figure 79) constitue une forme de NR modifié plus récente. Il est actuellement développé pour des applications dans le domaine des pneumatiques.

Le caoutchouc naturel liquide est un autre dérivé important du NR produit par dégradation oxydante du caoutchouc naturel (coagulé ou à partir du latex) (Figure 80)[12, 16-20]. Il peut être utilisé comme plastifiant pour la mise en œuvre des pneus. Ces oligoisoprènes 1,4-*cis* téléchéliques possédant des fonctions carbonyle en bout de chaine, peuvent être considérés comme des précurseurs d'une grande variété de polymères. La modification chimique des fonctions carbonyle a permis l'accès à la synthèse de poly(isoprène)s 1,4-*cis* téléchéliques avec différentes fonctions terminales: hydroxyle, amines, ammonium quaternaire (Figure 81)[17-19] offrant des applications intéressantes et diversifiées.

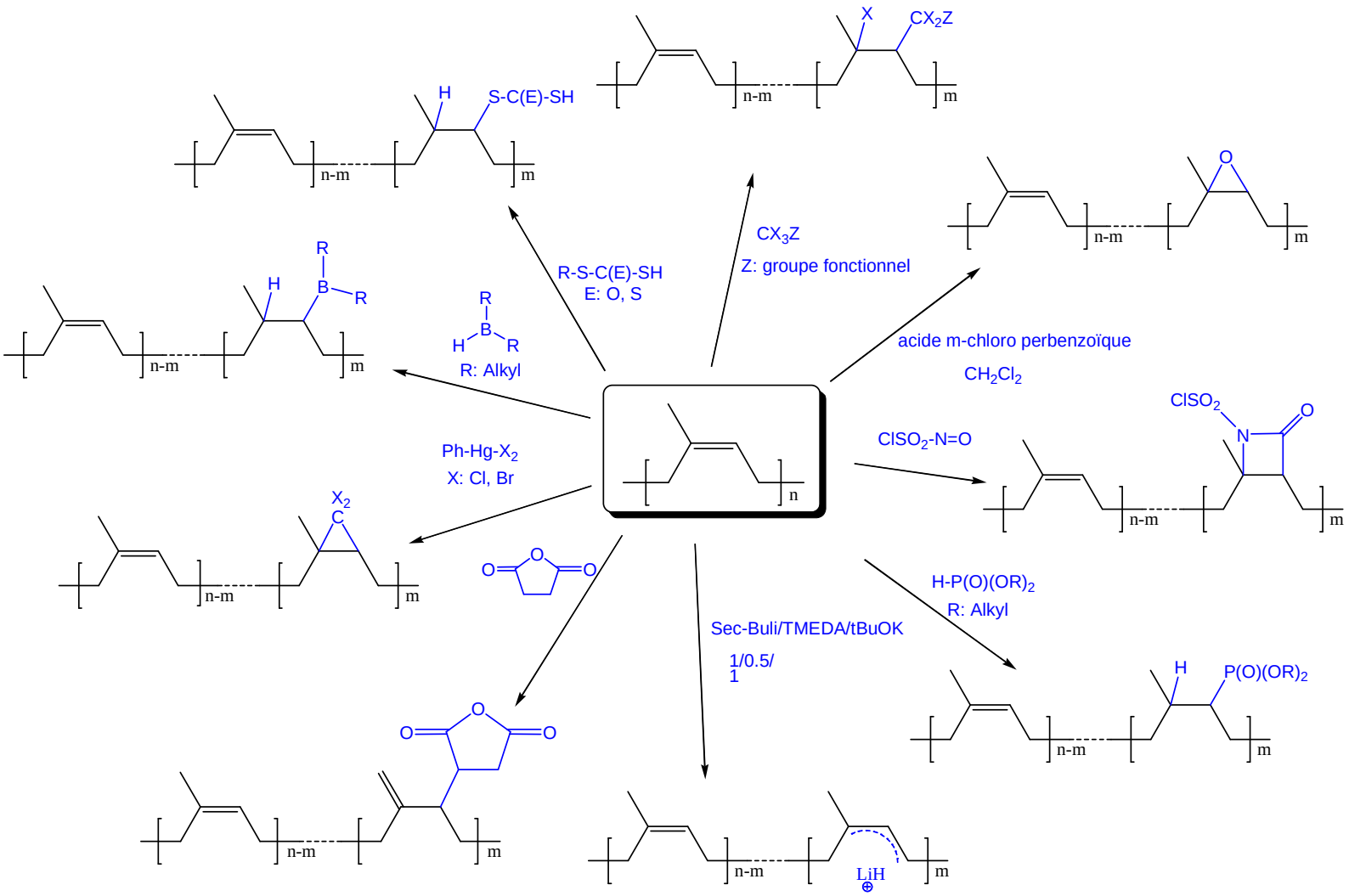


Figure 79: Exemples de modifications chimiques au premier degré des 1,4-polyisoprènes[12].

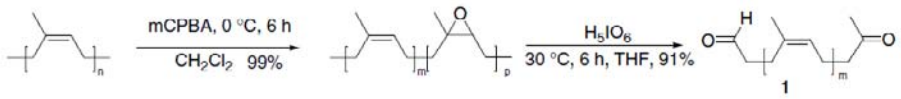


Figure 80: Dégradation oxydante du caoutchouc naturel.

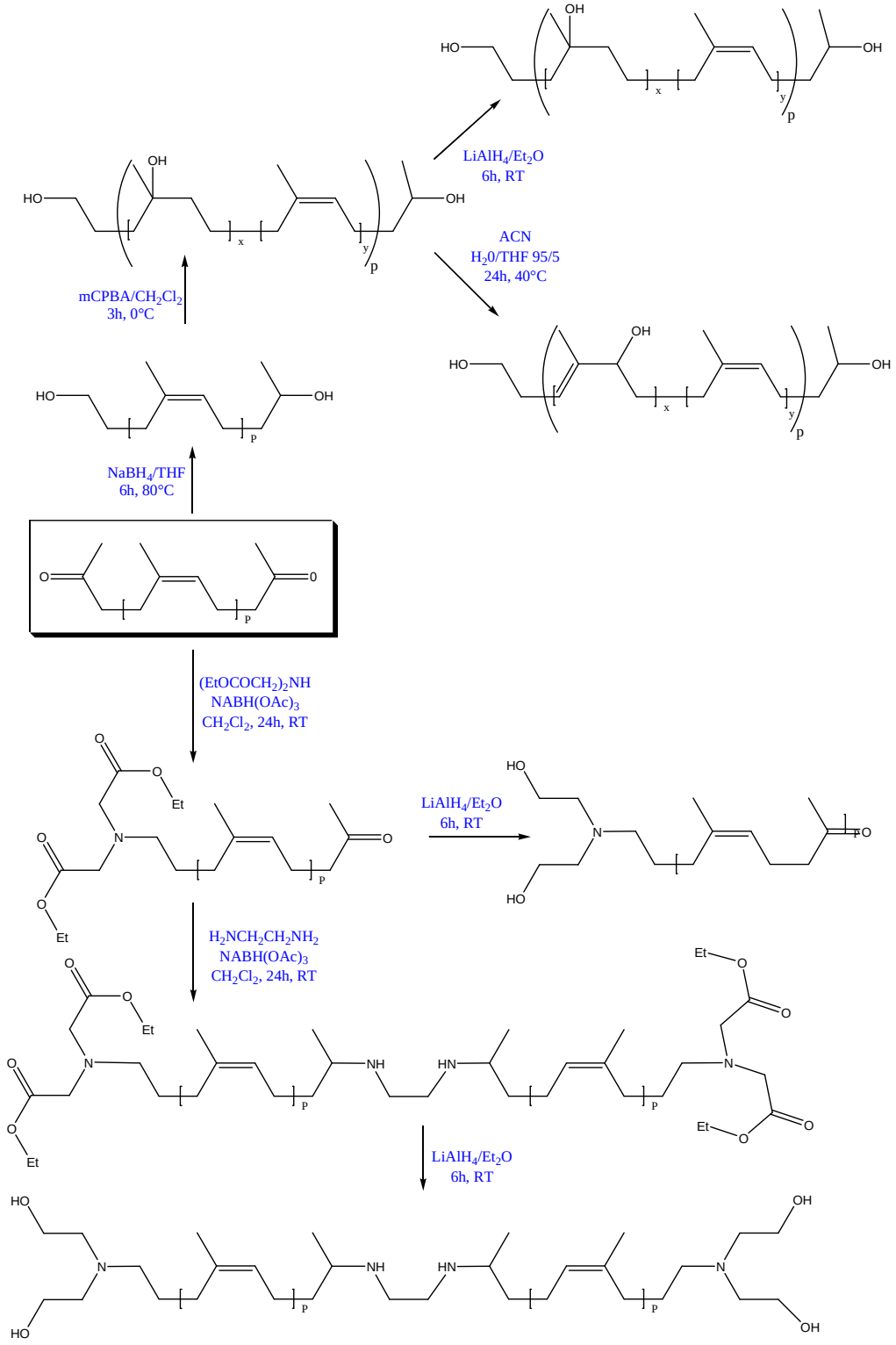


Figure 81 : Synthèses d'oligo(isoprène)s téléchéliques[21].

La modification chimique du caoutchouc naturel, permet donc d'accéder à trois catégories de produits: caoutchoucs liquides α,ω-fonctionnels, caoutchoucs fonctionnalisés et caoutchoucs non fonctionnalisés (Figure 82).

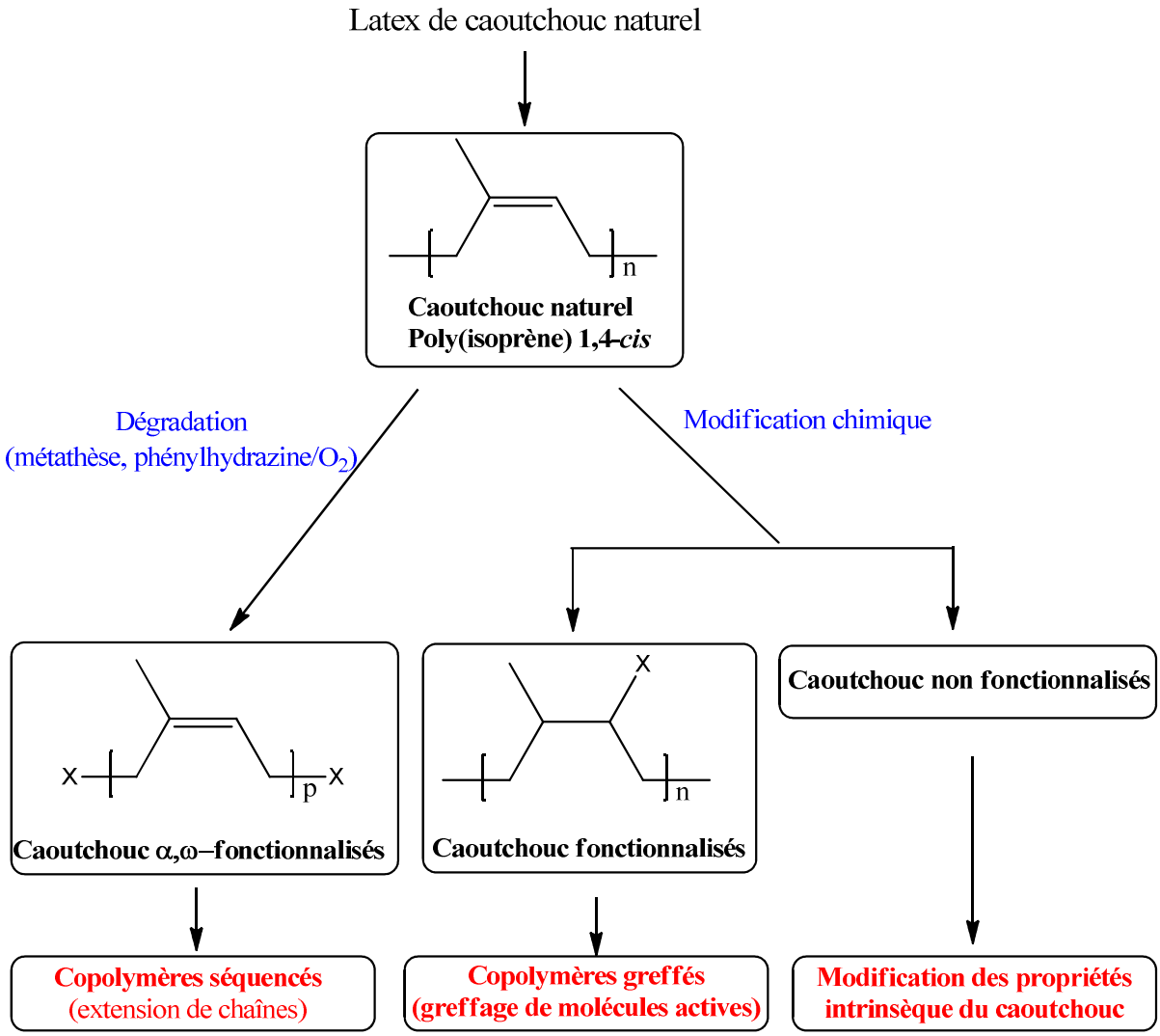


Figure 82: Procédures générales de modifications chimiques du caoutchouc naturel[12].

I.3. Conclusion

Pour conclure, les propriétés du caoutchouc naturel ne peuvent être approchées par les caoutchoucs synthétiques tels que l'IR, BR, SBR. En effet, hormis les paramètres structuraux, les éléments non caoutchoucs (protéines, lipides) contenus dans le caoutchouc naturel, absents des caoutchoucs synthétiques, peuvent être à l'origine de certaines de ces propriétés spécifiques à savoir:

- un faible échauffement interne sous sollicitation dynamique, par exemple lors du roulement des avions et des poids lourds. Cet ensemble de propriétés dynamiques le rend indispensable en ingénierie pour régler les problèmes de liaison élastique et d'amortissement des bruits et des vibrations;
- une bonne résistance à la propagation d'entailles et à la déchirure;
- de hautes propriétés dynamométriques en mélange pure gomme;
- d'excellentes propriétés adhésives.

Comme nous venons de le voir, la structure isoprénique permet des modifications chimiques très variées. La modification du caoutchouc naturel et plus généralement des polydiènes est souvent envisagée pour transformer le NR en un produit nouveau à haute valeur ajoutée pour des applications spécifiques. Seules les synthèses de polyuréthanes thermoplastiques avec différents blocs souples et rigides ont été réalisées à partir de ces précurseurs téléchéliques[16-18]. Des poly(uréthane)s possédant des propriétés antibactériennes[17] ainsi que des polyuréthanes réticulés[21] à base de précurseurs NR liquides ont également été élaborés.

L'introduction de fonctions urées au sein de la chaine de poly(isoprène)s, encore jamais rapportée à notre connaissance, pourrait peut-être permettre au poly(isoprène) 1,4-*cis* synthétique d'approcher certaines des propriétés du caoutchouc naturel. En effet, les interactions entre fonctions urées peut permettre l'établissement d'un réseau physique *via* la formation de liaisons hydrogènes et ainsi, générer des interactions comparables à celles mises en jeu entre les fonctions « anormales » (dont les protéines) présentes dans le caoutchouc naturel. Certains travaux ont néanmoins montré la capacité de petites molécules comportant un motif bis-urée à s'associer de façon réversible pour former des structures supramoléculaires par formation de liaisons hydrogène[22] et que le greffage de ces motifs associatifs sur des chaînes de poly(isobutène) confère au polymère des propriétés adhésives remarquables.[23, 24].

Nous nous sommes donc intéressés à cette modification chimique comme moyen d'améliorer dans un premier temps les propriétés des poly(isoprène)s synthétiques.

II. Modèle d'étude

Les chaines de poly(isoprène) synthétisées par voie anionique sont d'excellents modèles d'étude. En effet, ces poly(isoprène)s sont constitués d'unités d'isoprène 1,4-*cis* à hauteur de 93% lorsque la polymérisation est amorcée par le sec-butyl lithium dans le cyclohexane (2h à 50°C), Figure 83. Nous avons décidé également d'utiliser des poly(isoprène)s de relativement faibles masses (environ 15 000 $g.mol^{-1}$, étalonnage PS), tout en étant au-dessus de la masse entre enchevêtrement du poly(isoprène) qui est de 3890 $g.mol^{-1}$ [25]. Ces poly(isoprène)s sont caractérisés par une distribution des masses molaires étroite (dispersité de 1,01).

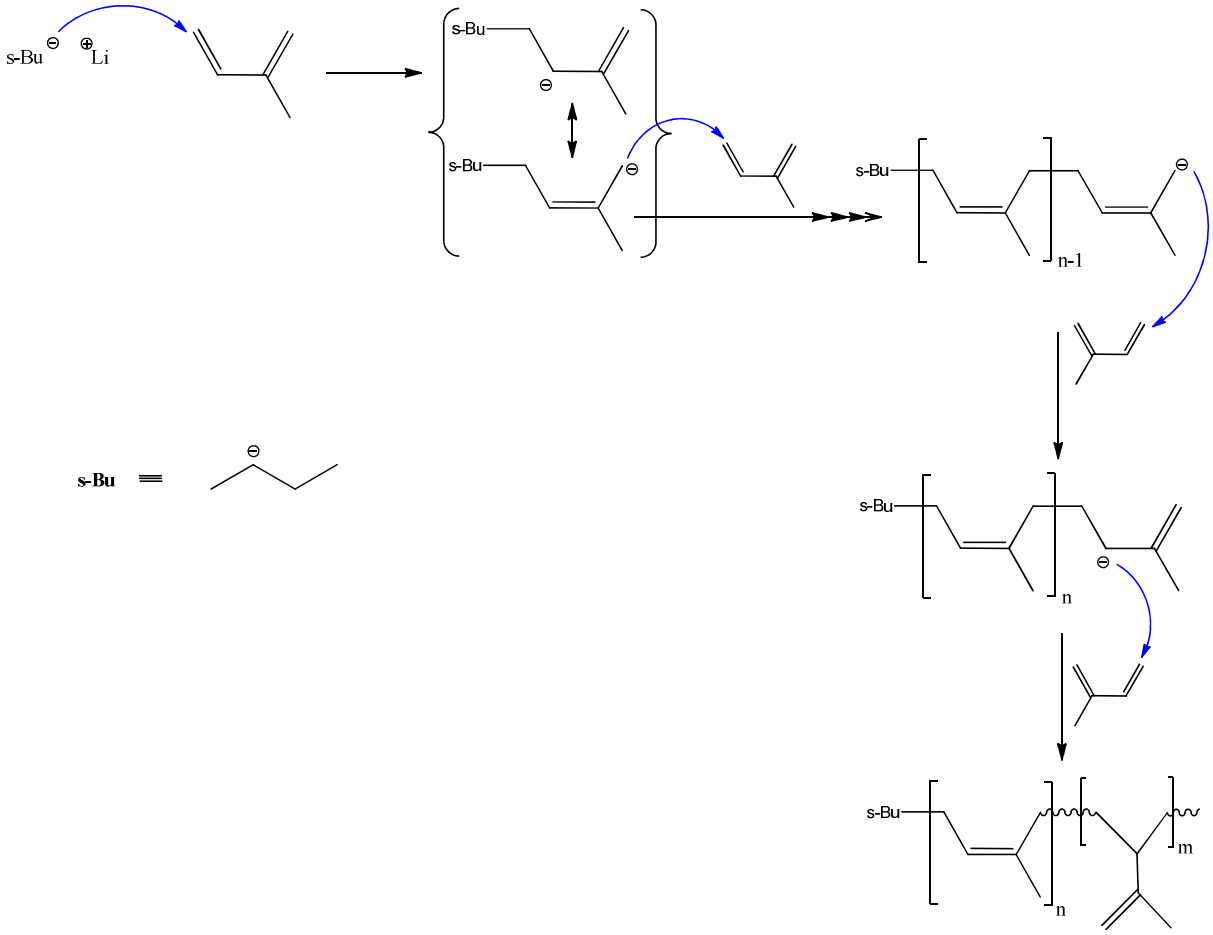


Figure 83: Polymérisation anionique de l'isoprène amorcée avec le sec-butyl lithium dans le cyclohexane, 2h à 50°C.

Les urées sont des groupements fonctionnels bien connus pour leur aptitude à établir un réseau de liaisons hydrogènes. Grâce à leur répartition électronique particulière, chaque liaison urée comporte deux sites donneurs et deux sites accepteurs de liaisons hydrogène. C'est pourquoi l'ancrage de fonctions urées pendantes sur les chaînes de poly(isoprène) a été choisi.

La stratégie de synthèse a été de fonctionnaliser dans un premier temps le polymère avec des amines primaires. Les polymères aminés ainsi obtenus ont été ensuite traités avec des isocyanates, porteurs éventuellement de fonction urée, afin d'obtenir les composés finaux. Cette stratégie présente plusieurs avantages.

En premier lieu, par modification post-polymérisation, il doit être possible de moduler le taux d'amination. Pour fonctionnaliser le poly(isoprène), deux approches ont été retenues. La première fait intervenir une réaction de type « Click-Chemistry » avec une addition d'un thiol sur un alcène. Notre attention s'est porté sur la cystéamine qui est un composé bifonctionnel particulièrement attractif, car présentant une fonction thiol et une fonction amine primaire espacées par un pont éthylène. L'autre réaction fait intervenir une réaction d'amino-boration.

Ensuite, cette approche de synthèse convergente permet la condensation de différents mono-isocyanates sur le polymère aminé, multipliant ainsi les possibilités d'étude pour un poly(isoprène) aminé donné.

De manière schématique, ce travail peut être décomposé en trois étapes (Schéma 62):

I- Synthèses du poly(isoprène) (**I_1**) et de **M**ono-**I**socyanate Oligo **U**rées (MIOU) (**I_2**),
II- Introduction de fonctions amines sur les chaînes de poly(isoprène),
III- Condensation des MIOU sur les poly(isoprène)s aminés.

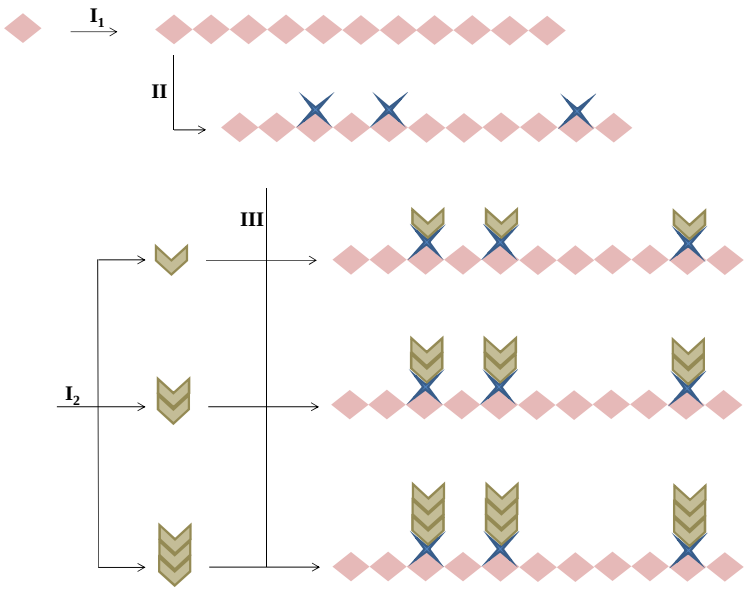


Schéma 62: Stratégie de synthèse pour l'élaboration de modèles élastomères bio-inspirés du caoutchouc naturel.

III. Modification chimique du poly(isoprène) 1,4-*cis*

III.1. Synthèses des mono-isocyanate oligo-urées

Les mono-isocyanates sont obtenus par dé-symétrisation de synthons homo- bi-fonctionnels. Ainsi, les mono-isocyanate oligo-urée (MIOU) sont obtenus par condensations de di-isocyanates, engagés en excès (5 équivalents), sur des mono-amines, porteuses ou non de groupements urées préformés. Ces réactions sont conduites à température ambiante, en solvants anhydres (cyclohexane, DCM ou DMSO)[26]. Lorsque les réactifs sont solubles dans le cyclohexane ou le DCM, les produits formés précipitent et sont isolés par filtration. Dans ces conditions, et même en l'absence de catalyseur, les produits sont obtenus avec de bons rendements (95 - 98 %). Le Schéma 63 présente les molécules cibles qui nous ont paru intéressantes et qui permettent de moduler le nombre de fonctions urées, ainsi que leur configuration/encombrement.

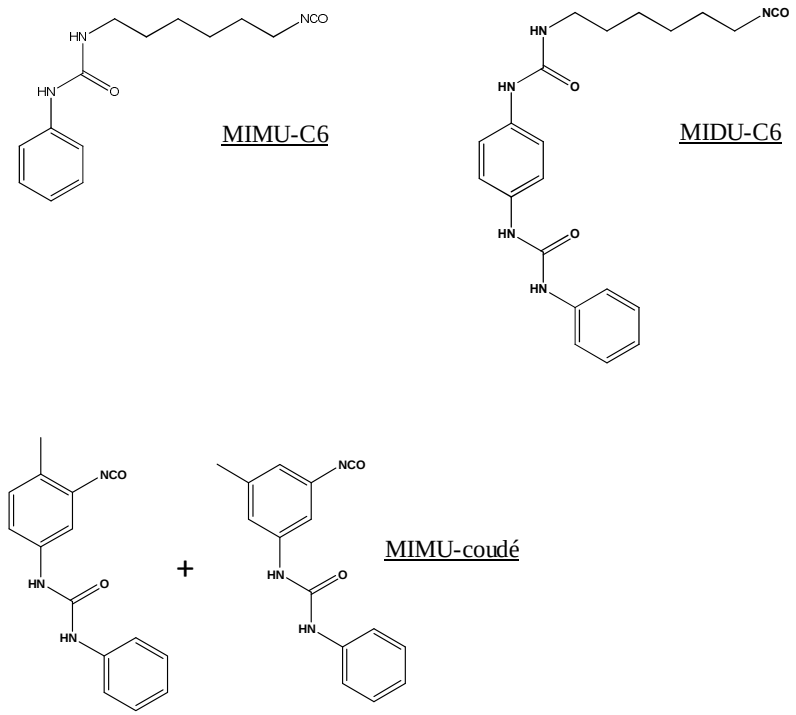


Schéma 63 : Molécules cibles (MIOU).

III.1.1. Mono-Isocyanate Mono-Urée à espaceur C6 (MIMU-C6)

Le **M**ono-**I**socyanate **M**ono-**U**rée à espaceur **C6** (**MIMU-C6**) choisi est le 1-(6-isocyanatohexyl)-3-phényl-urée (Schéma 64). Ce dernier est obtenu, avec un rendement final de 97%, en faisant réagir l'hexaméthylène diisocyanate (5 éq.) avec l'aniline dans le cyclohexane à 20°C pendant 48 h.

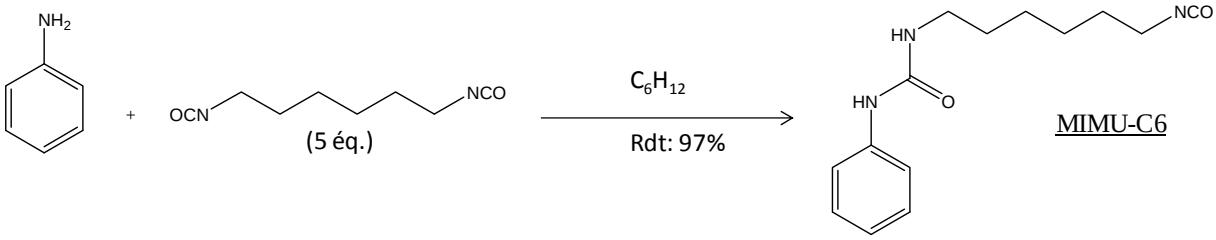


Schéma 64: Synthèse du Mono-Isocyanate Mono-Urée à espaceur C6 (MIMU-C6).

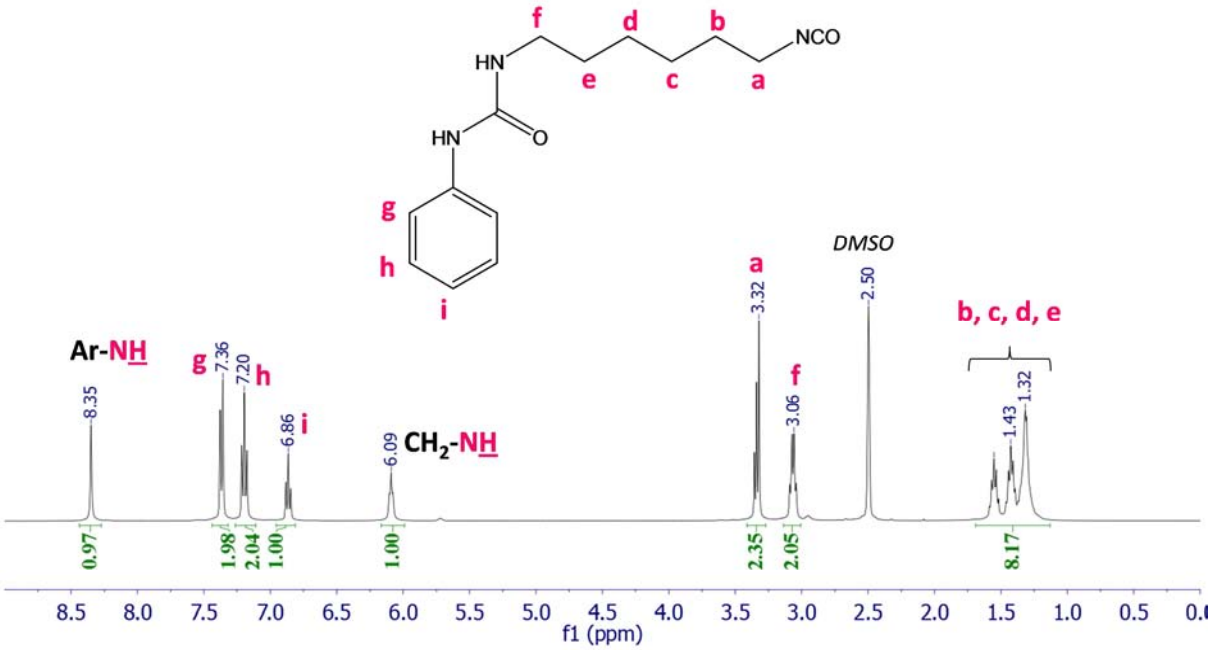


Figure 84: Spectre RMN ^{1}H du Mono-Isocyanate Mono-Urée à espaceur C6 (MIMU-C6).

III.1.2. Mono-Isocyanate Di-Urée (MIDU-C6)

Le Mono-Isocyanate Di-Urée (MIDU-C6) sélectionné est le 1-(6-isocyanatohexyl)-3-[4-(phénylcarbamoylamino)phényl]-urée (Schéma 65). La synthèse de MIDU-C6 se fait en deux étapes. On fait réagir dans un premier temps le 1,4-diaminobenzène (5 éq.) avec l'isocyanate dans le dichlorométhane à 20°C pendant 24h, pour un rendement de 98%. Ce précurseur réagit alors avec l'hexaméthylène diisocyanate, dans le DMSO à 20°C pendant 24 h, pour conduire à MIDU-C6 avec un rendement de 95%.

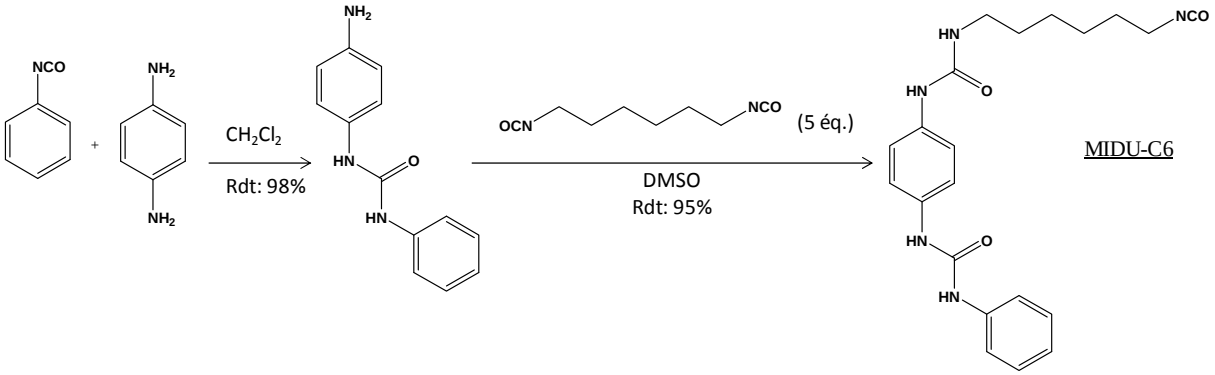


Schéma 65 : Synthèse du Mono-Isocyanate Di-Urée à espaceur C6 (MIDU-C6).

La pureté de MIDU-C6 est vérifiée par RMN ^{1}H et ^{13}C et par chromatographie sur couche mince (CCM) avec pour éluant le THF.

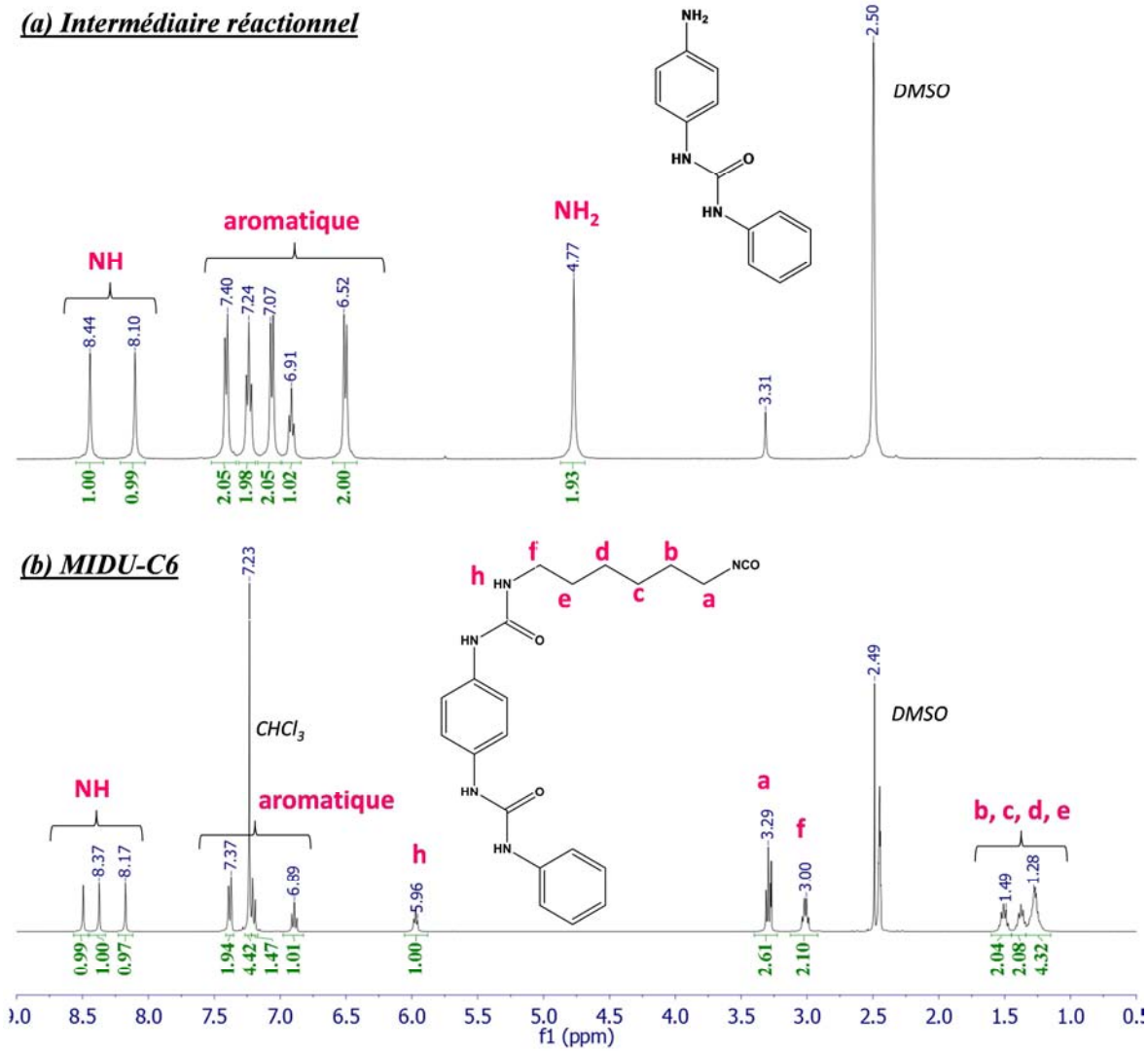


Figure 85: Spectres RMN ^{1}H du Mono-Isocyanate Di-Urée à espaceur C6, MIDU-C6 (b) et de l'intermédiaire réactionnel (b).

III.1.3. Mono-Isocyanate Mono-Urée coudé (MIMU-coudé)

Le Mono-Isocyanate Mono-Urée coudé (MIMU-coudé) est obtenu, avec un rendement de 97 %, en faisant réagir le toluène 2,4-diisocyantate (TDI) avec l'aniline dans du cyclohexane anhydre (5 éq.), pendant 24 h à 20°C (Schéma 66). Dans ce cas, on obtient un mélange de deux composés dans les proportions 81/19.

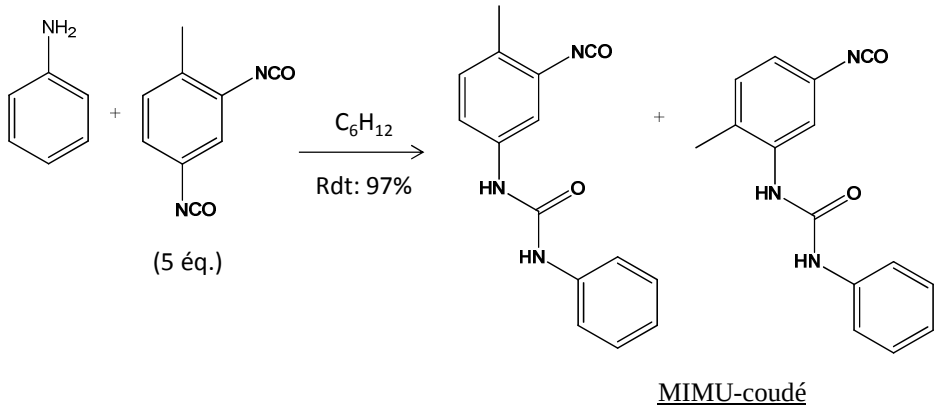


Schéma 66: Synthèse du Mono-Isocyanate Mono-Urée coudé (MIMU-coudé).

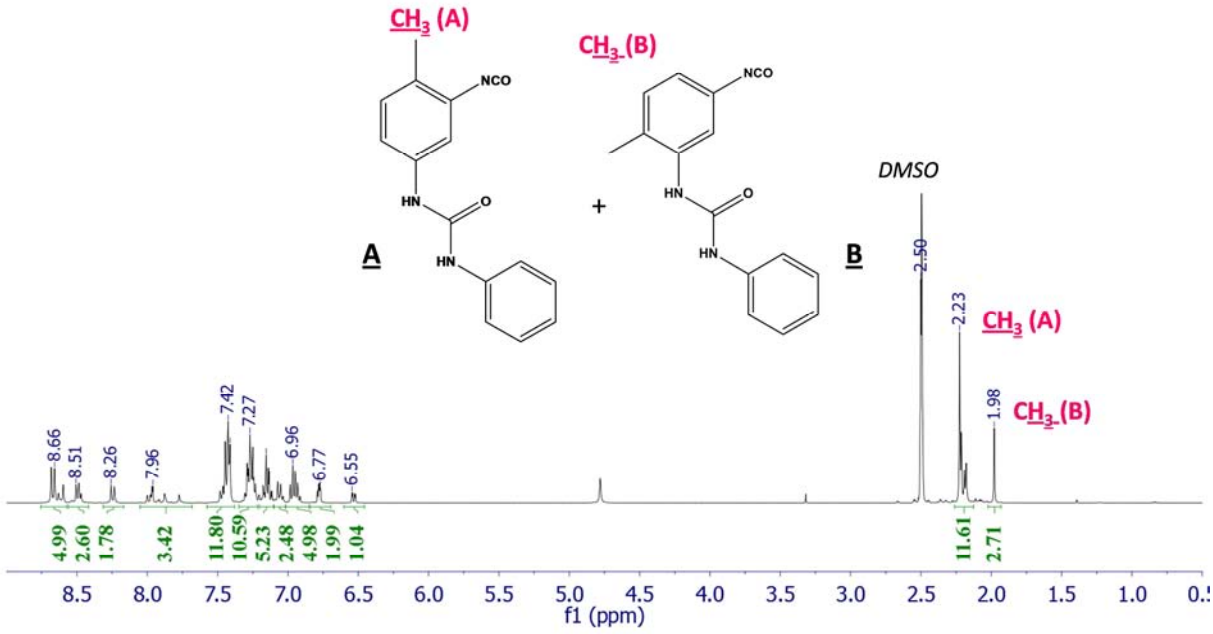


Figure 86:Spectre RMN ^{1}H (a) du Mono-Isocyanate Mono-Urée coudé (MIMU-coudé).

III.2. Modification chimique des poly(isoprène)s par réaction de thiol-ène

Les thiols sont utilisés dans de nombreuses réactions chimiques englobant de nombreux domaines, tels la biochimie et les polymères[27]. La fonctionnalisation des polymères insaturés a reçu une attention particulière en raison de la grande réactivité des doubles liaisons[28]. Par exemple, de nombreuses modifications chimiques du 1,2-polybutadiène ont été réussies, par hydroboration et addition radicalaire de thiols[29-31]. La réaction de couplage, fréquemment appelée « *Click-Chemistry* »[27, 28, 32], est très attrayante puisqu'elle se fait sous des conditions douces, qu'elle tolère la présence de nombreuses fonctions et est insensible aux traces d'eau[31].

Afin d'introduire une fonction amine primaire, nous avons sélectionné la cystéamine qui est le plus simple aminothiol stable. Différentes conditions opératoires ont été testées.

II.2.1. Synthèses

II.2.1.1. Synthèse par thiol-ène radicalaire

Le poly(isoprène) étudié ne comporte pas de groupements électro-attracteurs (tels les amides, esters, nitriles) susceptibles d'activer les liaisons C=C. Par conséquent, nos tentatives de couplages de la cystéamine catalysés par une base comme la triéthylamine ou par un nucléophile comme la diméthylphénylphosphine, se sont soldés par des échecs. C'est pourquoi nous avons poursuivi nos essais en conditions radicalaires.

Dans de telles conditions, le produit est obtenu par une réaction en chaîne typique, comportant les étapes d'amorçage, de propagation et de terminaison (Schéma 67)[33].

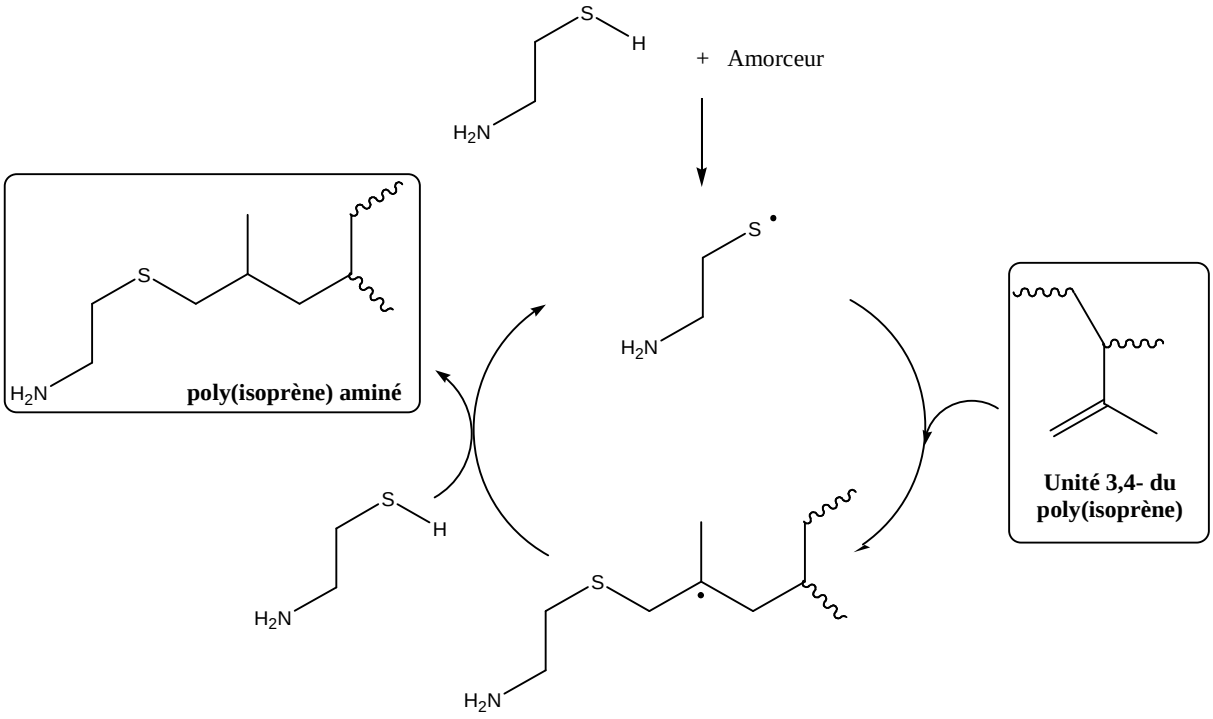


Schéma 67 : Mécanisme réactionnel « idéal » de la thiol-ène radicalaire sur un poly(isoprène).

II.2.1.2. La voie thermique

Selon le mécanisme réactionnel, il est capital d'engager le thiol en large excès afin d'éviter les couplages radicalaires entre chaînes de poly(isoprène). Cependant, dans notre cas, la cystéamine, même sous forme de base libre, est pratiquement insoluble dans les alcanes, le toluène et le THF qui sont de bons solvants du poly(isoprène). Le chloroforme offre le meilleur compromis pour la solubilisation de ces réactifs. En pratique, pour tenter la modification de 0,50 g de poly(isoprène), il faut engager 5,66 g de cystéamine, soit 10 équivalents de thiol par double liaison, et cela nécessite au minimum 75 mL de chloroforme.

Choisi comme générateur de radicaux, l'AIBN a permis le greffage de la cystéamine à partir de 0,02 équivalents (par double liaison), mais malgré la présence de 10 équivalents de cystéamine, la réticulation est inévitable. Nous avons donc décidé de nous tourner vers une voie photochimique.

II.2.1.3. Par voie photochimique

Lorsque la réaction est conduite sous une lampe UV de faible puissance (4 W, lampe de révélation pour CCM) à une longueur d'onde de 254 nm, l'introduction de 5% de fonctions est atteinte en 24h. Ce greffage n'est pas sélectif et se fait sur les doubles liaisons 3,4- comme sur les doubles

liaisons 1,4-. La même expérience, réalisée dans les mêmes conditions à 365 nm fut un échec. Nous avons alors utilisé des lampes plus performantes (lampe à vapeur de mercure: 400W, 300nm < λ < visible).

Ces réactions ont été effectuées en présence de 10 équivalents de cystéamine par rapport aux insaturations totales, en absence du photoamorceur 2,2-diméthoxy-2-phénylactéphénone (DMPA) ainsi qu'en présence de 0,018 et 0,2 équivalent en DMPA par rapport aux insaturations totales. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 33. Une réaction de condensation, des produits obtenus après irradiation avec l'isocyanate de phényle (PhNCO) en présence de dilaurate de di-butyl-étain (2h à reflux dans le THF), a ensuite été effectuée dans le but de mettre en évidence le greffage par analyse SEC.

Tableau 33 : Réaction de couplage entre le poly(isoprène) anionique et la cystéamine

Exp	DMPA/insaturation	fonction amine[a] (%)
1	0 équivalent	8
2	0,018 équivalent	12
3	0,2 équivalent	8

Conditions expérimentales: 0,50 g de PI (7,3 mmoles d'insaturations); 5,7 g de cystéamine (10 équivalents par rapport aux insaturations totales du poly(isoprène)) dans le chloroforme (70 mL), t = 40 min. (a) quantité d'amine greffée par rapport aux insaturations totales du poly(isoprène) évaluée par RMN ^1H dans $CDCl_3$.

En absence de DMPA, un taux de fonctionnalisation de 8% est obtenu au bout de 40 min d'irradiation. L'ajout de 0,018 équivalent d'un photoamorceur, DMPA, par rapport au nombre d'insaturation totale permet d'obtenir un taux de fonctionnalisation plus élevé, soit 12% (Exp.2, Tableau 33). L'ajout d'une plus grande quantité en DMPA (0,2 équivalent) ne peut permet pas un taux de fonctionnalisation plus élevé (Exp.3, Tableau 33). Toutefois, quelles que soient les conditions utilisées, la formation d'une fraction insoluble de poly(isoprène) est observée au cours de la réaction. Pour la fraction soluble, l'analyse RMN ^1H (Figure 87) met en évidence, en plus de la fonctionnalisation des doubles liaisons pendantes (diminution de l'intensité du signal g à 4,7 ppm, correspondant au groupement vinyle des unités 3,4, et apparition de la cystéamine greffée à 2,8 ppm et 3 ppm), la disparition partielle d'unités 1,4-*cis*: diminution de l'intensité du signal correspondant aux groupements méthyle, a(*cis*), par rapport à celle des unités *trans*, a(*trans*). Ces observations nous mène à conclure que les unités 1,4-*cis* ont été impliquées dans des réactions de greffage ou de branchement.

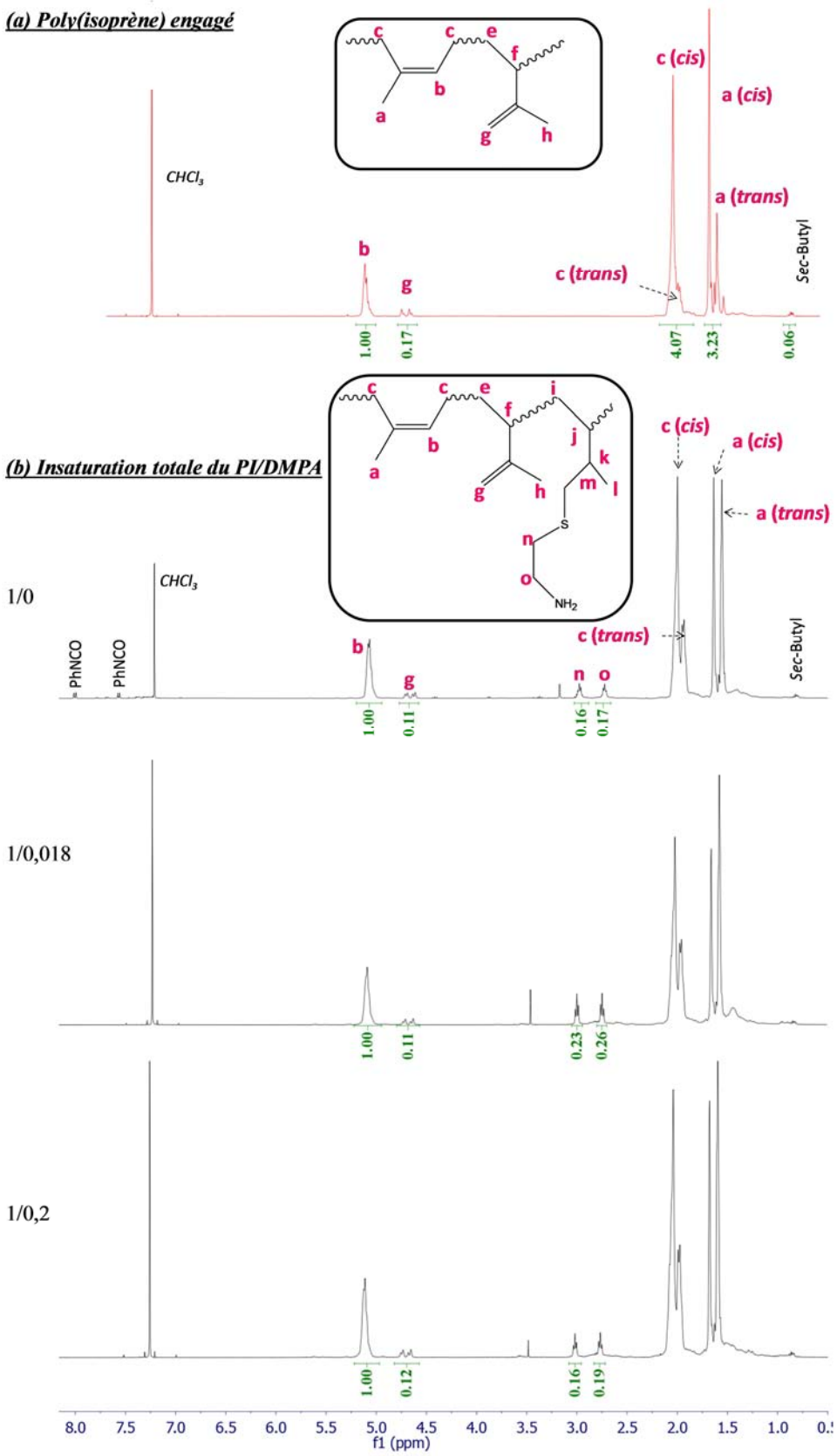


Figure 87: Spectres RMN ^{1}H du poly(isoprène) engagé (a) et des poly(isoprène)s modifiés obtenus à t = 40 min obtenus en absence ou en présence de différentes quantités en DMPA (b).

L'analyse SEC de la fraction soluble corrobore les résultats obtenus par RMN ^{1}H. En effet, celle-ci met en évidence, en plus de poly(isoprène)s aminés, la présence de chaînes couplées et/ou branchées (épaulement vers les plus fortes masses) (Figure 88).

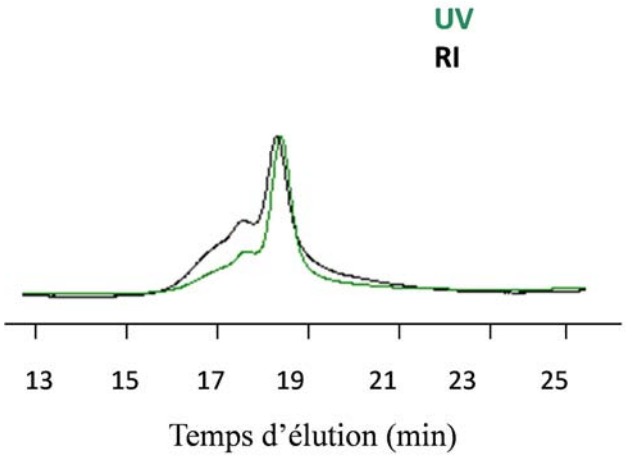


Figure 88: Spectrogrammes SEC par détection RI (en vert) et UV (en noir) d'un poly(isoprène) modifié par réaction thiol-ène en présence de cystéamine sous lampe de mercure, après réaction avec le phényle d'isocyanate (étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min).

L'introduction de fonction amine *via* une réaction de thiol-ène semble donc être possible par voie photochimique alors que celle-ci n'est pas possible par voie thermique. Cependant, elle s'accompagne de réactions de réticulation importantes du poly(isoprène).

II.2.2. Conclusion

Thermiquement ou photo-chimiquement induite, la réaction d'addition radicalaire de la cystéamine sur le poly(isoprène) est caractérisée par un certain degré de réticulation et de couplage. Après réaction la distribution des masses molaires est toujours bimodale. De plus, l'efficacité de greffage est très faible et nécessite l'utilisation d'un très large excès de cystéamine. Les réticulations ayant des impacts non négligeables sur les propriétés, il est donc important d'utiliser une méthode n'entrainant aucune réticulation des chaînes pour pouvoir étudier l'effet de la présence de liaisons hydrogènes uniquement. Notre attention s'est alors tournée vers l'amino-boration.

III.3. Introduction de fonctions amines par amino-boration

Introduite par Brown en 1964, l'amino-boration est une approche intéressante qui permet de convertir des alcènes en amine primaire[34]. Nous avons adapté ce concept au PI. Afin d'éviter une réticulation des chaînes de PI par formation de trialkyl borane, nous avons choisi d'étudier cette réaction avec des mono-hydrures, tels $LiHBEt_3$ et le 9-BBN.

III.3.1. Avec $LiHBEt_3$

La stratégie mise en jeu est illustrée sur la Figure 89. Il s'agit d'une synthèse *one pot* en deux étapes. Dans un premier temps on forme un triéthylalkylborane, qui est ensuite déplacé par H_2N-OSO_3H : c'est une amination électrophile qui fournit le composé aminé orienté en anti-Markovnikov. Le mode opératoire utilisé est décrit dans la partie expérimentale.

L'amino-boration du poly(isoprène) avec le système $LiHBEt_3/H_2N$-OSO_3H est inefficace. En effet, de nombreuses conditions ont été utilisées et même lorsqu'une fonctionnalisation totale des insaturations du poly(isoprène) est visée, seules des traces de fonctions amines sont greffées. L'absence de signaux correspondants aux groupements fonctionnels ne permet pas d'évaluer le taux de fonctionnalisation. Cependant, lorsque le poly(isoprène) aminé, une fois traité par le phényle d'isocyanate (Figure 89), est analysé par SEC (Figure 90), la présence de quelques groupements phényle est confirmée par UV. La combinaison des deux techniques d'analyse, nous permet de conclure qu'un taux de fonctionnalisation faible inférieur à la limite de détection RMN est obtenu quelles que soient les conditions opératoires.

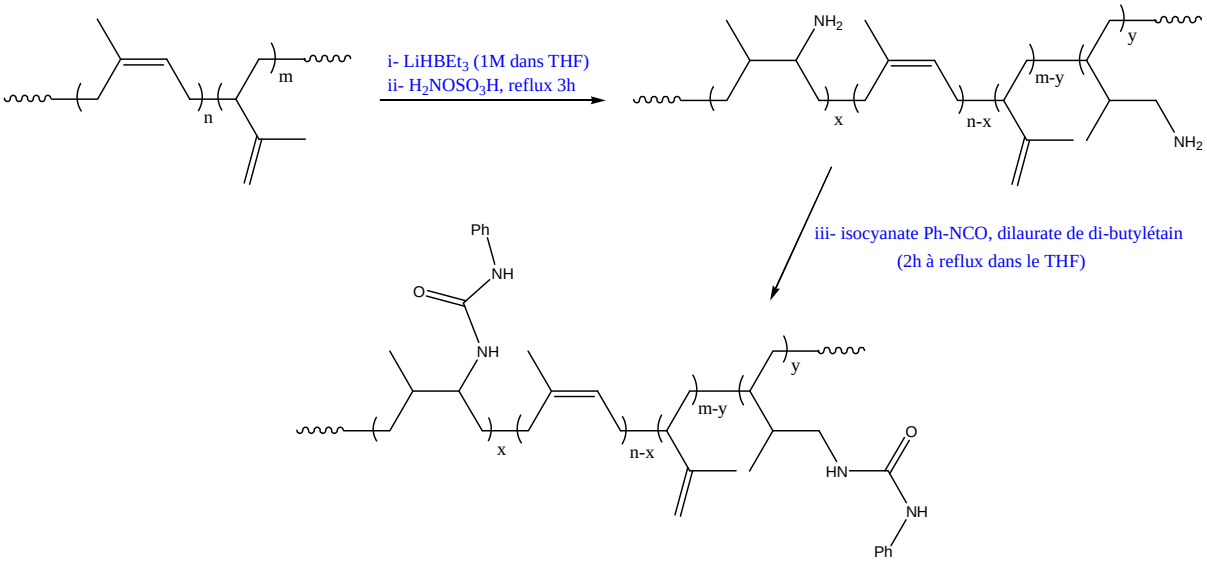


Figure 89: Réaction d'amino-boration du poly(isoprène) avec $LiHBEt_3/H_2N$-OSO_3H.

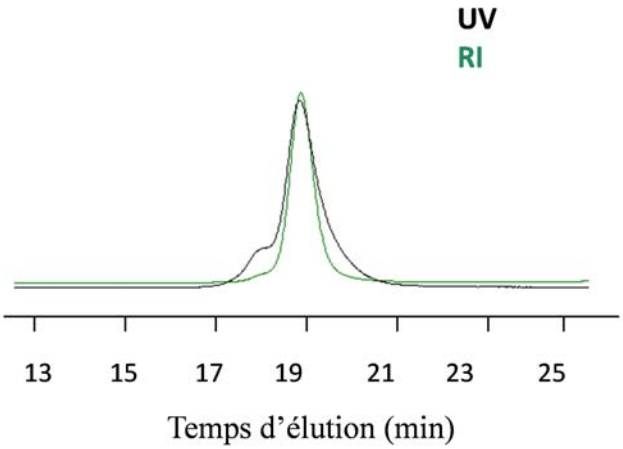


Figure 90: Superposition des spectres SEC obtenus par détection RI (vert) et UV (noir), (étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min).

III.3.2. Avec le 9-Borabicyclo [3.3.1] nonane [9-BBN]

Les résultats étant décevants avec le composé boré $LiHBEt_3$, nous avons utilisé un autre dérivé boré: le 9-Borabicyclo [3.3.1] nonane (9-BBN), Figure 91.

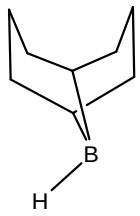


Figure 91 : Structure du 9-Borabicyclo [3.3.1]nonane, 9-BBN.

L'amino-boration s'effectue toujours en deux étapes. Dans un premier temps le poly(isoprène) est traité par 0,05 équivalent de 9-BBN pendant 3 heures à 85°C. H_2NOSO_3H (0,1 équivalent) est ensuite introduit, à 20°C, puis le mélange est porté à reflux pendant 3 heures à 85°C.

Plusieurs taux d'amination ont été visés: 5% et 10% et le mode opératoire utilisé est identique pour les deux taux. Les poly(isoprène)s modifiés obtenus ont subi des réactions de condensation avec PhNCO afin d'être analysés par RMN et SEC. Le traitement par PhNCO permet de quantifier le taux d'amination par RMN et de s'assurer que la fonctionnalisation se fait de manière contrôlée par SEC. D'après les spectres RMN ^1H des poly(isoprène)s modifiés (Figure 92), le taux d'amination est relativement en bon accord avec les taux visés.

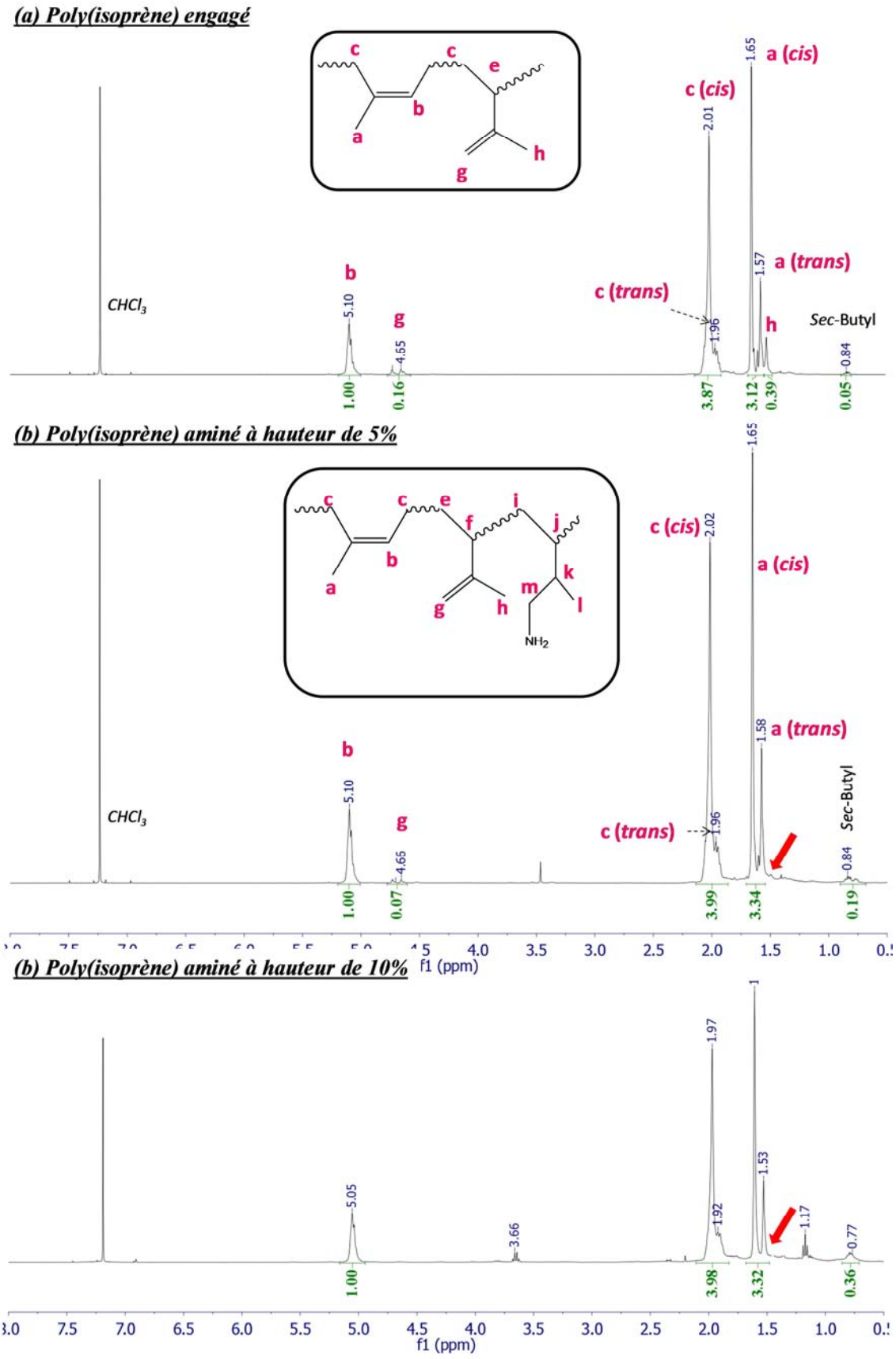


Figure 92: Spectres RMN des poly(isoprène)s modifiés obtenus par amino-boration d'un poly(isoprène) anionique avec le 9-BBN.

Ainsi, l'amino-boration avec le 9-BBN, qui se fait sans réaction de réticulation et de façon sélective sur les doubles liaisons pendantes, semble être une voie satisfaisante pour l'introduction de fonctions amines primaires. Lorsque les produits sont analysés par SEC, on s'aperçoit qu'aucun épaulement n'est obtenu lors du greffage de 5% (Figure 93). Le poly(isoprène) aminé à hauteur de 10% n'est plus soluble dans le THF et n'a pas été analysé par SEC.

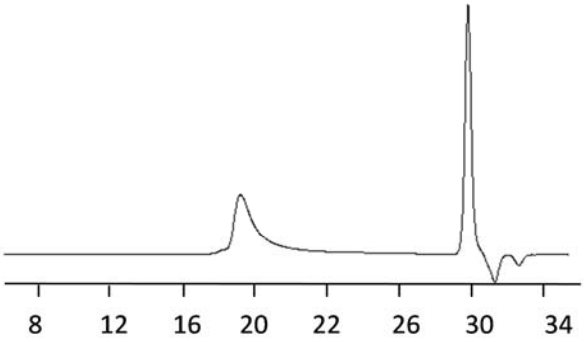


Figure 93 : Spectres par SEC (détection UV) des poly(isoprène)s aminés à hauteur de 5% traité par PhNCO.

III.4. Réactions de condensation entre le PI-NH_2 et les MIOU

III.4.1. Réaction de condensation

On fait réagir les poly(isoprène)s aminés PI-NH_2 solubilisés dans le dichlorométhane, avec une solution de MIOU (2 équivalents) dans 10 mL de DMSO anhydre, pendant 24 heures à 20°C.

Les PI-MIOU caractérisés par un taux de fonctionnalisation de 10%, insolubles dans les solvants déutérés et dans le THF, n'ont pas pu être analysés par RMN et SEC.

Du fait de la forte auto-association entre les fonctions urées, seule une analyse partielle des PI-MIOU (5%) a pu être réalisée. Afin d'observer les signaux correspondants aux noyaux aromatiques des fonctions urées par RMN ^{1}H (THF-d8), une température d'analyse d'au moins 50°C est nécessaire, Figure 94.

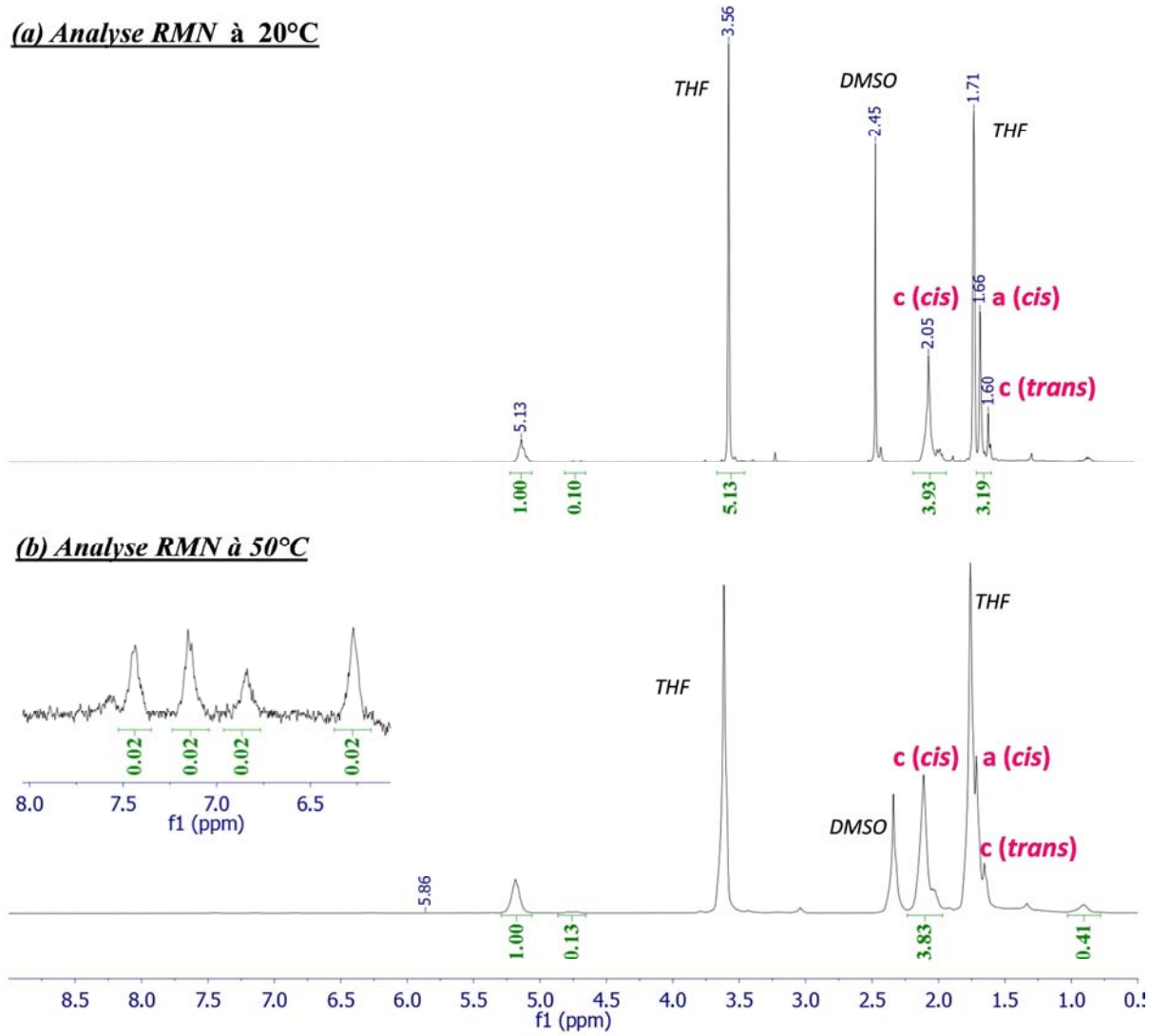


Figure 94: Spectres RMN ^{1}H du PI-MIMU (THF-d8).

L'amination ainsi que le greffage des MIOU ont été confirmées par analyse infrarouge. En effet après amination, une disparition de la bande à 1722 cm^{-1} correspondant aux unités 3,4-est observée ainsi que l'apparition d'une bande large à 3398 cm^{-1} et une intense à 1375 cm^{-1}, attribuée à la fonction amine. Les PI-MIOU sont caractérisés en infrarouge par l'apparition de bandes de faibles intensités à 1598 et 1558 cm^{-1} et de la disparition de la bande large à 3398 cm^{-1} (Figure 95).

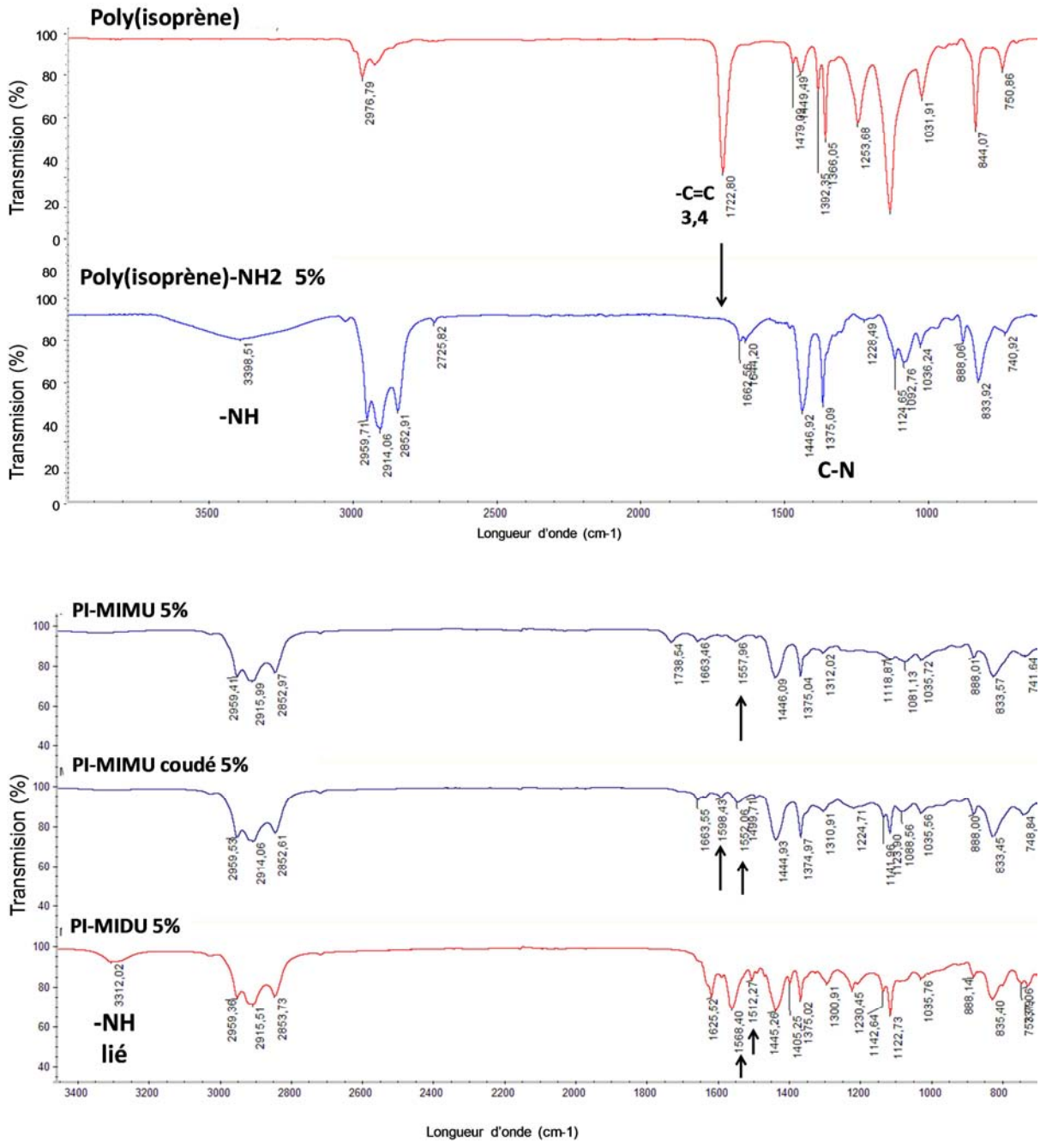


Figure 95 : Spectres Infrarouge d'un poly(isoprène) 1,4-cis, du poly(isoprène) aminé et des PI-MIOU.

III.4.2. Etude des propriétés viscoélastiques

Afin de déterminer, les propriétés viscoélastiques du poly(isoprène) 1,4-*cis* et des poly(isoprène)s modifiés une étude rhéologique a été effectuée. Les études ont été effectuées à 160°C pour faciliter la mise en œuvre.

Les poly(isoprène)s 1,4-*cis* (15 000 g/mol) et aminés à 20°C sont des liquides visqueux. Ils sont caractérisés par un module de perte supérieur à celui de cisaillement (G''>G') (Figure 96). Le caractère élastique n'est pas réellement mesurable d'où une évolution très bruitée des courbes, en particulier pour le PI de départ.

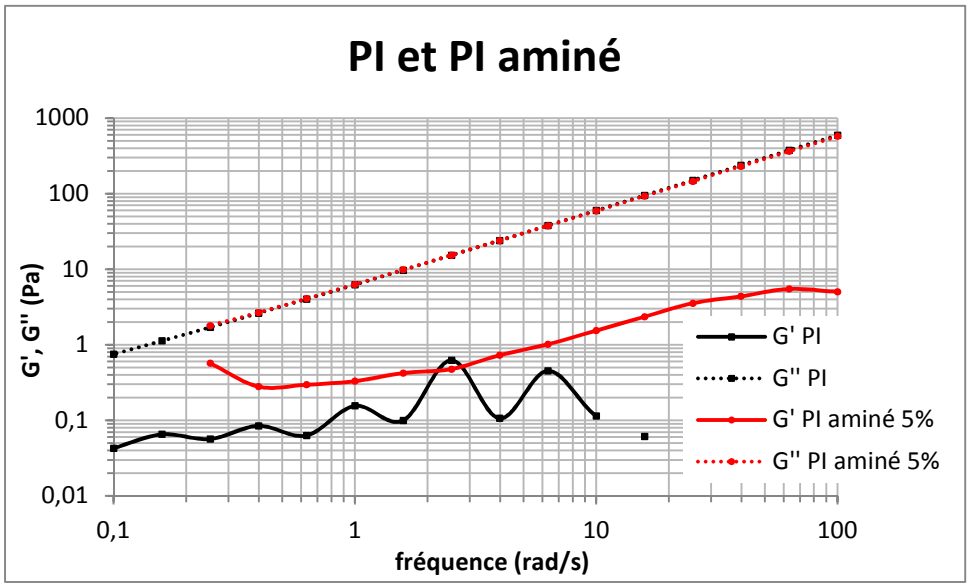


Figure 96 : Modules de perte (G'') et d'élasticité (G') en fonction de l'angle de fréquence obtenu pou le poly(isoprène) non modifié et le poly(isoprène) aminé à 160°C.

En considérant les modules G' et G'', l'introduction de 1% d'oligo-urées le long de la chaîne de poly(isoprène) n'a conduit à aucune amélioration des propriétés viscoélastiques. L'introduction de 5 ou 10% de fonctions MIMU-C6 permet en revanche au poly(isoprène) d'acquérir des propriétés viscoélastiques qui dépendent du taux de MIMU-C6 greffé (Figure 97). On modifie en particulier la dynamique des chaines, le module de perte passant par un maximum à des fréquences radicalement différentes (0,7-0,8 rad/s et ~5 rad/s pour 10% et 5% de modification respectivement). Par ailleurs, on voit un plateau pour le module élastique G' à haute fréquence à 10% de modification. L'introduction de fonctions urée permet donc l'établissement de liaisons hydrogènes fortes entre les chaînes, conférant ainsi au poly(isoprène) des propriétés élastomères, à partir d'une certaine gamme de fréquence.

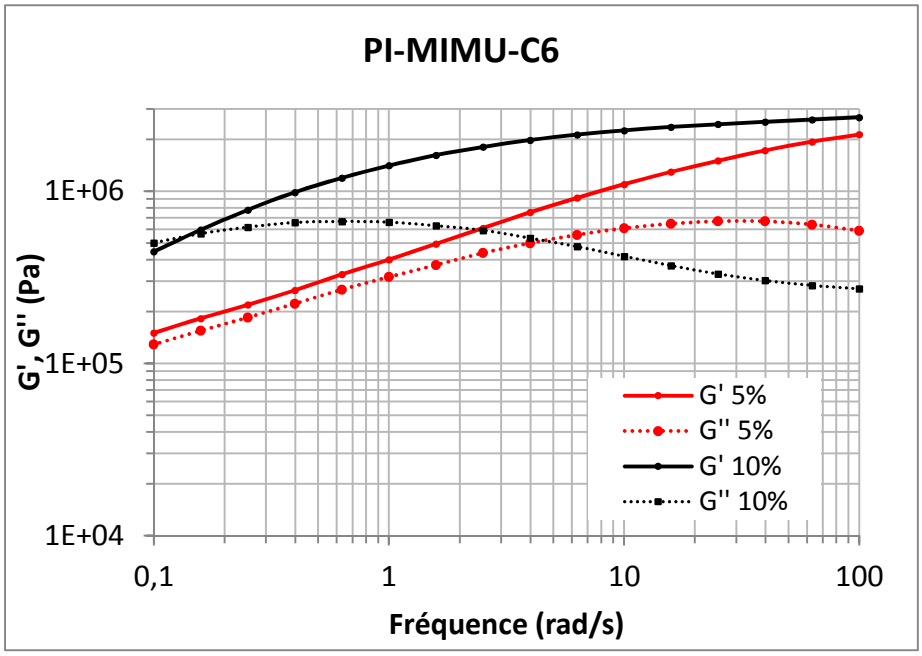


Figure 97: Modules de cisaillement et de perte des PI-MIMU en fonction de la fréquence.

Lorsque le MIMU greffé est coudé, le poly(isoprène) acquiert également des propriétés élastomères qui, contrairement au PI-MIMU, ne sont pas modulable avec le taux d'oligo-urées greffés (Figure 98). Cette différence de comportement peut s'expliquer par :

- l'établissement d'interaction intramoléculaire
- une difficulté d'établir des liaisons intermoléculaires par manque de flexibilité (en raison de l'absence de « l'espaceur C6 »).

Ainsi les propriétés viscoélastiques dépendent de la nature et de la quantité des urées greffées.

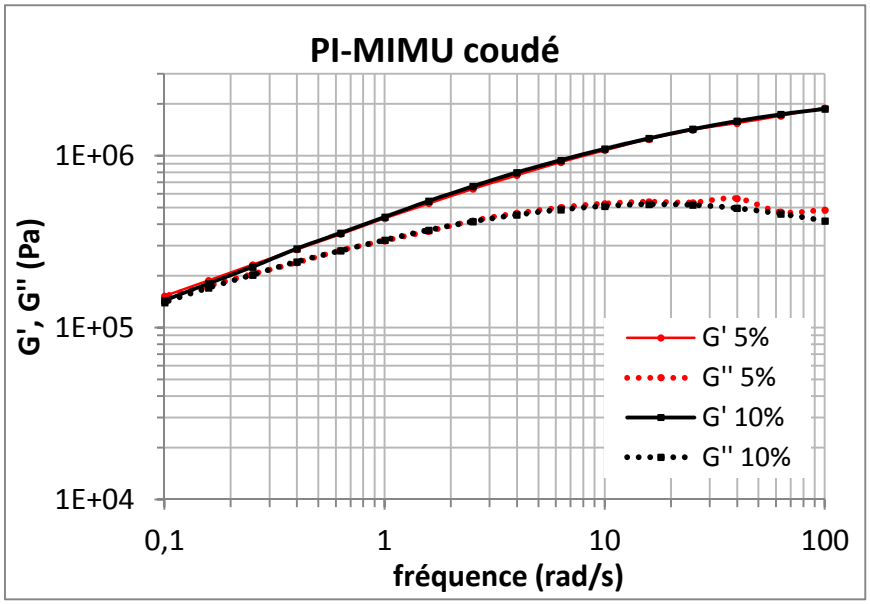


Figure 98: Modules de cisaillement et de perte des PI-MIMU coudé en fonction de la fréquence.

La modification chimique du poly(isoprène) par ancrage de MIDU-C6 à hauteur de 5% entraîne un étalement des valeurs G' et G'' avec la fréquence (Figure 99). Il semblerait qu'une large distribution de temps de relaxation des chaines est présente. Néanmoins, il semble que des propriétés viscoélastiques pourraient être atteintes à des fréquences plus hautes, notamment que le module élastique tende vers un plateau à haute fréquence.

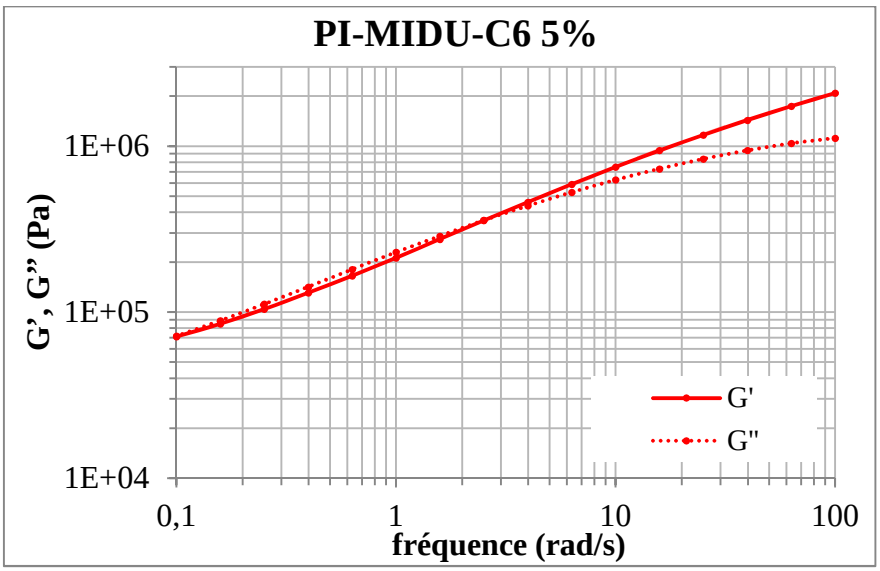


Figure 99:Modules de cisaillement et de perte des PI-MIMU coudé en fonction de la fréquence.

Enfin, si on compare le PI-MIMU-C6 5% au caoutchouc naturel obtenu par coagulation du latex d'hévéa, on constate que les propriétés du PI-MIMU-C6 5% sont relativement proches de ce dernier (Figure 100).

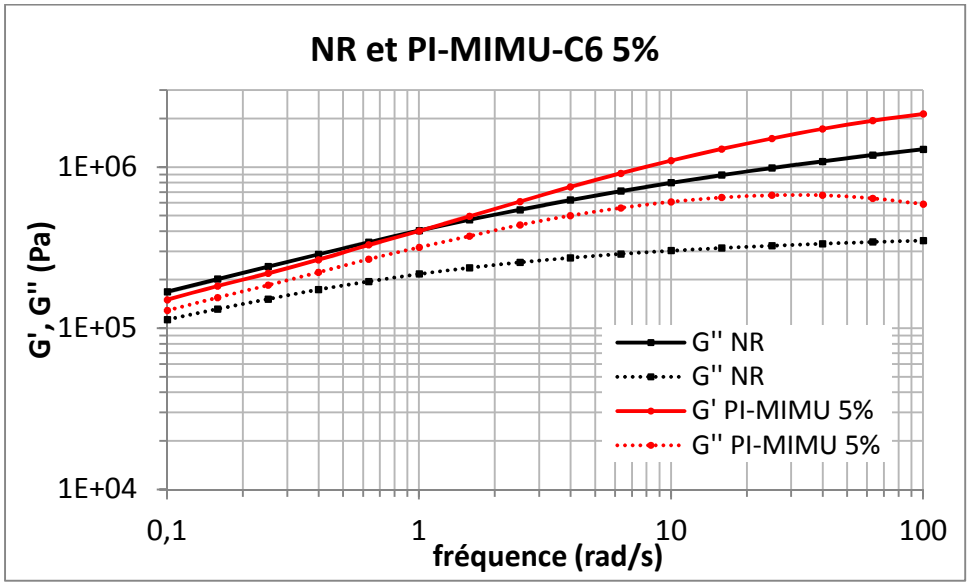


Figure 100: Modules de cisaillement et de perte du caoutchouc coagulé provenant du latex d'hévéa (en rouge) et du PI-MIMU 5% en fonction de la fréquence.

En conclusion, les poly(isoprène)s modifiés par des fonctions urées peuvent présenter des propriétés élastomères avoisinant celles du caoutchouc naturel non réticulé.

CONCLUSION

Nous avons montré que l'amination d'un poly(isoprène) modèle présente quelques difficultés, en particulier car elle conduit souvent à de la réticulation. Toutefois, nous avons réussi à mettre au point cette réaction grâce à l'utilisation de dérivés borés. Le greffage des urées s'est révélé quant à lui beaucoup plus aisé.

Enfin, les premières caractérisations par rhéologie des PI-MIOU ont permis de mettre en évidence des propriétés proches de celle du NR non réticulé.

REFERENCES

1. Burfield, D. R.; Chew, L. C.; Gan, S. N. *Polymer* **1976,** 17, (8), 713-716.
2. Gan, S. N. *J Macromol Sci Pure* **1996,** 33, (12), 1939-1948.
3. Burfield, D. R.; Law, K. S. *Polymer* **1979,** 20, (5), 620-626.
4. Arnold, A. R.; Staples, R. *Polymer* **1992,** 33, (8), 1739-1741.
5. Akiba, M.; Hashim, A. S. *Prog Polym Sci* **1997,** 22, (3), 475-521.
6. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J Am Chem Soc* **1956,** 78, (11), 2656-2657.
7. Halary, J.; Lauprêtre, F.; Monnerie, L., *Mécanique des matériaux polymères*. Belin: Paris, 2008; p 432.
8. SNCP La classification des caoutchoucs. http://www.lecaoutchouc.com/IMG/pdf/Classification_des_caoutchoucs.pdf
9. Lecomte-Beckers, J. Physique Des Matériaux: Partie Polymères. http://www.metaux.ulg.ac.be/Fichierpourtelech/polym/ch%208.pdf
10. Ferry, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley and Sons: New York, 1980; Vol. 47, p 110 et 136.
11. Fontanille, M.; Gnanou, Y., *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod: Paris, 2002; Vol. 12-13, p 400-436.
12. Brosse, J. C.; Campistron, I.; Derouet, D.; El Hamdaoui, A.; Houdayer, S.; Reyx, D.; Ritoit-Gillier, S. *J Appl Polym Sci* **2000,** 78, (8), 1461-1477.
13. Nor, H. M.; Ebdon, J. R. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **1998,** 23, (2), 143-177.
14. Gelling, I. R. *Rubber Chem Technol* **1985,** 58, (1), 86-96.
15. Ng, S. C.; Gan, L. H. *Eur Polym J* **1981,** 17, (10), 1073-1077.
16. Kébir, N.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Pilard, J. F.; Bunel, C.; Couvercelle, J. P. *E-Polymers* **2006**, 1-14.
17. Kébir, N.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Pilard, J. F.; Bunel, C.; Jouenne, T. *Biomaterials* **2007,** 28, (29), 4200-4208.
18. Kébir, N.; Morandi, G.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Pilard, J. F. *Polymer* **2005,** 46, (18), 6844-6854.
19. Morandi, G.; Kebir, N.; Campistron, I.; Gohier, F.; Laguerre, A.; Pilard, J. F. *Tetrahedron Lett* **2007,** 48, (43), 7726-7730.
20. Saetung, A.; Rungvichaniwat, A.; Campistron, I.; Klinpituksa, P.; Laguerre, A.; Phinyocheep, P.; Pilard, J. F. *J Appl Polym Sci* **2010,** 117, (3), 1279-1289.
21. Kébir, N.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Pilard, J. F.; Bunel, C. *J Appl Polym Sci* **2011,** 122, (3), 1677-1687.
22. Bouteiller, L.; Colombani, O.; Lortie, F.; Terech, P. *J Am Chem Soc* **2005,** 127, (24), 8893-8898.

23. Courtois, J.; Baroudi, I.; Nouvel, N.; Degrandi, E.; Pensec, S.; Ducouret, G.; Chanéac, C.; Bouteiller, L.; Creton, C. *Adv Func Mater* **2010,** 20, (11), 1803-1811.

24. Pense, S.; Nouvel, N.; Guilleman, A.; Creton, C.; Boue, F.; Bouteiller, L. *Macromolecules* **2010,** 43, (5), 2529-2534.

25. Mark, J. E., *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer: 2007; Vol. PART V. MECHANICAL PROPERTIES, p 445.

26. Colombani, O.; Bouteiller, L. *New J Chem* **2004,** 28, (11), 1373-1382.

27. Campos, L. M.; Killops, K. L.; Sakai, R.; Paulusse, J. M. J.; Damiron, D.; Drockenmuller, E.; Messmore, B. W.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **2008,** 41, (19), 7063-7070.

28. Nakayama, S. *Ind Crop Prod* **2005,** 22, (1), 3-13.

29. *Rubber-Like Elasticity Annual Review of Physical Chemistry, B Erman, and J E Mark, Vol. 40: 351-374 (Volume publication date October 1989)*.

30. Twiss, D. *Rubber Chem Technol* **1940,** 13, (2), 249.

31. Slack, C., *Noble Obsession: Charles Goodyear, Thomas Hancock, and the Race to Unlock the Greatest Industrial Secret of the Nineteenth Century*. Hyperion: 2003; p 288.

32. Cornish, K.; Myers, M. D.; Kelley, S. S. *Ind Crop Prod* **2004,** 19, (3), 283-296.

33. Faust, R.; Kennedy, J. P. *J Polym Sci Pol Chem* **1987,** 25, (7), 1847-1869.

34. Ouchi, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2001,** 34, (19), 6586-6591.

Chapitre V:
Conditions opératoires et techniques de caractérisation

I. Conditions opératoires

Toutes les réactions (polymérisations, synthèses organiques…) ont été réalisées dans des montages en verre équipés d'un Rotaflo® (rodage étanche en PTFE) préalablement flammés sous vide primaire.

I.1. Purification des solvants

Avant chaque utilisation, le dichlorométhane (CH_2Cl_2, DCM, 99%, J.T. Backer) est séché sur hydrure de calcium et cryo-distillé. Le méthylcyclohexane (99%, Aldrich) est séché sur sodium et cryo-distillé avant chaque utilisation. Le cyclohexane (99%, J.T. Backer) et le toluène (99%, J.T. Backer) sont conservés sur des oligomères de polystyryllithium qui assurent l'élimination des traces d'eau. La couleur persistante orange-rouge est le signe d'une bonne purification. Avant chaque utilisation, le volume nécessaire à la réaction est cryo-distillé sous vide puis récupéré dans une burette graduée.

I.2. Purification des monomères et amorceurs

L'isoprène (99%, Aldrich) est séché d'abord sur hydrure de calcium, puis stocké sur du di-n-butyl-magnésium à l'abri de la lumière à -20°C. Il est cryo-distillé, une seconde fois, sous vide avant toute utilisation. Les amorceurs commerciaux de type 3,3-DMAX (X= OH, Br, Cl) ont été séchés sur sodium puis cryodistillés dans une burette. Les amorceurs synthétisés de type 3,3-DMAX (X= OAc) et l'alcool d'éthylcyclohexylidène ainsi que les amorceurs de type cumyle (X= OH, OCH_3, Cl) ont été séchés sur sulfate de magnésium ($MgSO_4$) en solution dans du dichlorométhane sec. Les solutions d'amorceurs sont récupérées par filtration en boîte à gant et le solvant a été évaporé sous vide.

Tous les amorceurs ont été stockés en boîte à gant dans des burettes fermées.

II. Synthèses des monomères, des amorceurs et des mono-isocyanates oligo-urées.

II.1. Synthèses des monomères (homologues de l'IPP)

Les homologues de l'IPP ont été synthétisés à partir de l'isopenténol (IPOH, monomère commercial, Figure 101).

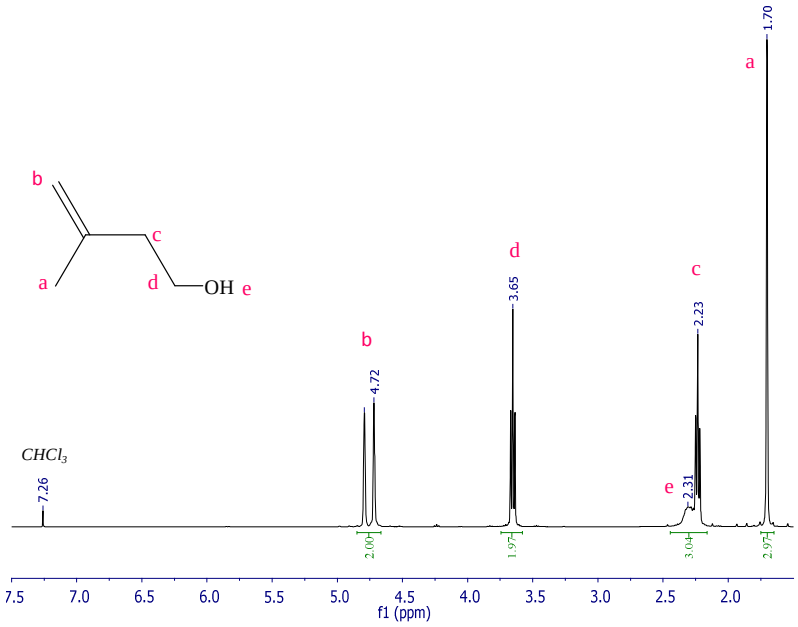


Figure 101: Spectre RMN ^1H de l'isopenténol, IPOH ($CDCl_3$).

II.1.1. Synthèse de l'acétate d'isopentényle, IPOAc

Sous azote, une solution d'IPOH (soit 12 mL, 0,118 mol) dans CH_2Cl_2 (60 mL) est refroidie par agitation sur un bain de glace pendant 15 minutes. De la pyridine (9,6 mL, 10 équivalents) est ensuite additionnée en une fois, puis l'anhydride acétique (11,2 mL, 10 équivalents) est additionné sur une période de 10 minutes. Après 24h d'agitation à 20°C, le ballon est replacé dans un bain de glace et 10 mL de méthanol sont additionnés (Schéma 68). Le milieu réactionnel est traité avec une solution aqueuse d'HCl (20 mL d'HCl concentré dans 40 mL d'eau). La phase organique est ensuite lavée avec une solution saturée de $NaHCO_3$ puis une solution saturée de NaCl. Enfin, la phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée puis passée à l'évaporateur rotatif. Le produit est ensuite cryodistillé sur purifié sur $MgSO_4$. *Le rendement est de 70% (Figure 102).*

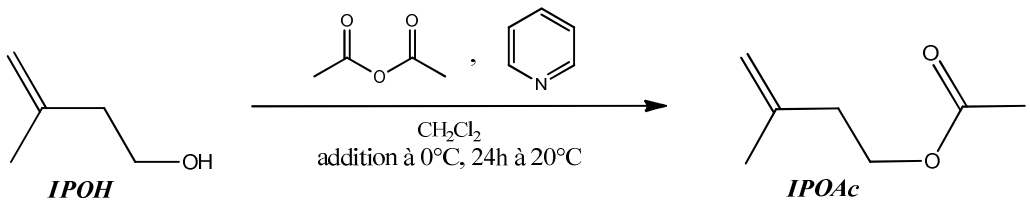


Schéma 68 : Synthèse de l'acétate d'isopentényle[1, 2].

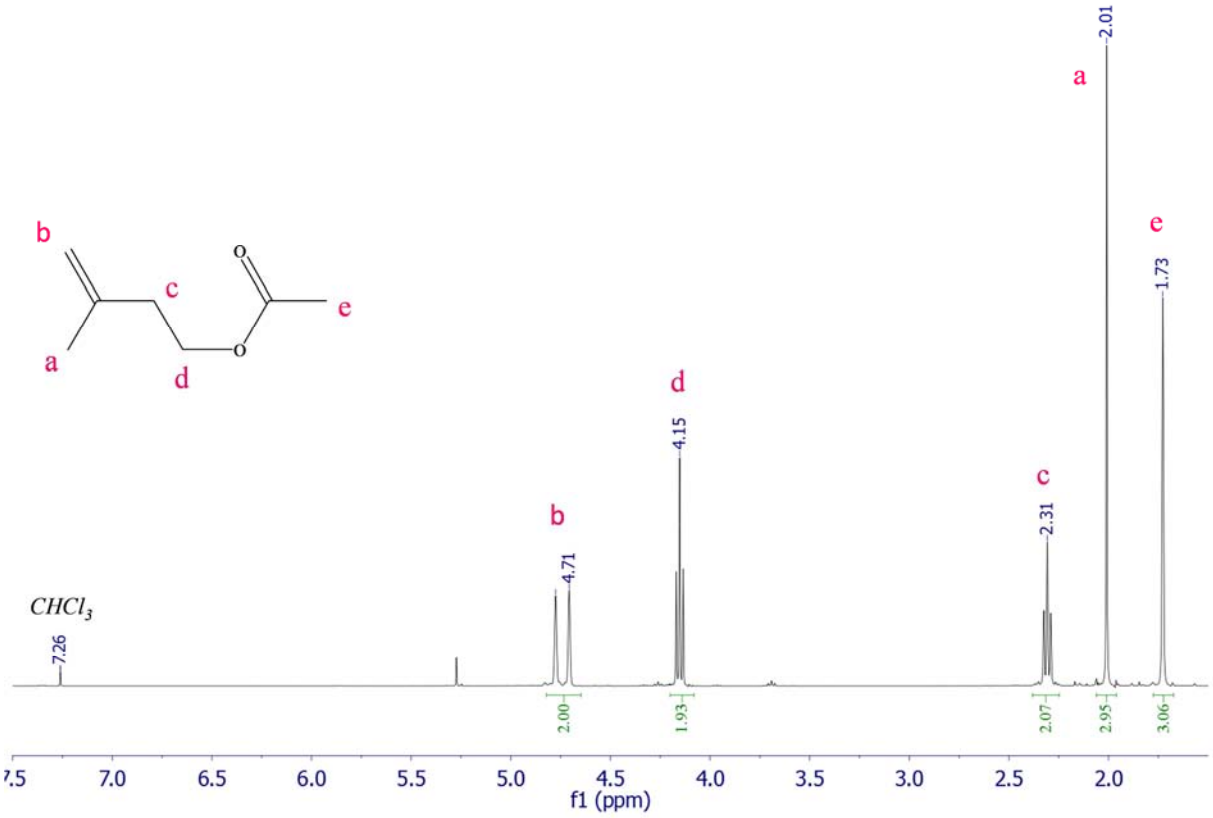


Figure 102: Spectre RMN ^1H de l'acétate d'isopentényle (IPOAc)($CDCl_3$).

II.1.2. Synthèse du tosylate d'isopentényle, IPtos

Dans un ballon tricol de 250 mL, l'IPOH (4,41 g, 5 mmol) est solubilisé dans 40 mL de CH_2Cl_2. La 4-(N,N-diméthyl amino)pyridine (DMAP; 9,77 g, 1,6 équivalent) est alors introduite. Le mélange réactionnel est ensuite agité quelques minutes, sur un bain de glace. Ensuite 14,4 g (soit 0,075 mol, 1,5 équivalent) de chlorure de tosyle sont dissous dans 60 mL de CH_2Cl_2 et la solution est additionnée goutte à goutte au mélange, via une ampoule à brome. Une fois l'addition terminée, le mélange est laissé sous agitation pendant 2h30. Le solvant est alors évaporé puis le résidu est versé sur 150 mL de cyclohexane et le précipité est filtré. Le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif. Le produit recueilli est lavé plusieurs fois avec de l'éther diéthylique, filtré et le filtrat concentré. *Le rendement est de 55% (Figure 103).*

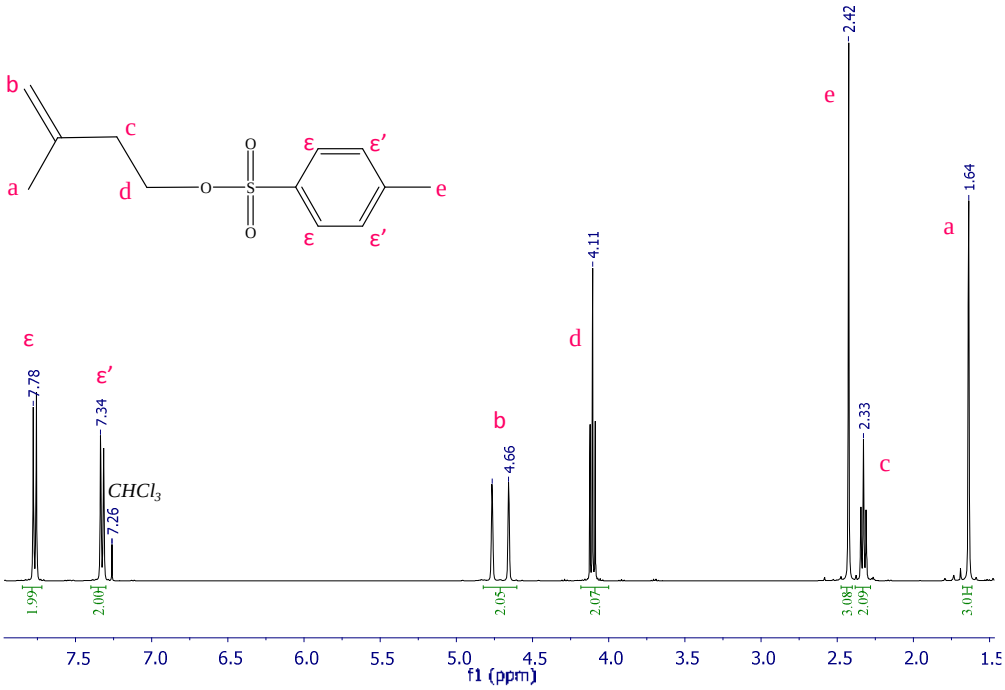


Figure 103: Spectre RMN ^1H de l'IPtos ($CDCl_3$).

II.1.3. Synthèse du bromure d'isopentényle, IPBr

Dans un ballon bicol de 250 mL, une solution d'IPOH (21,54 g, 0,25 mmol) dans 50 mL de CH_2Cl_2 est refroidie par agitation sur bain de glace. La triphénylphosphine (PPh_3) (72 g, 1,08 équivalent) et le N-bromosuccinimide (44 g, 1,00 équivalent) sont ensuite ajoutés dans cet ordre. Le milieu réactionnel est agité sous argon à 20°C pendant 4h, puis filtré sur fritté (porosité 4). Le filtrat est ensuite passé à l'évaporateur rotatif pour fournir le produit attendu.

Le rendement est de 93% (Figure 104).

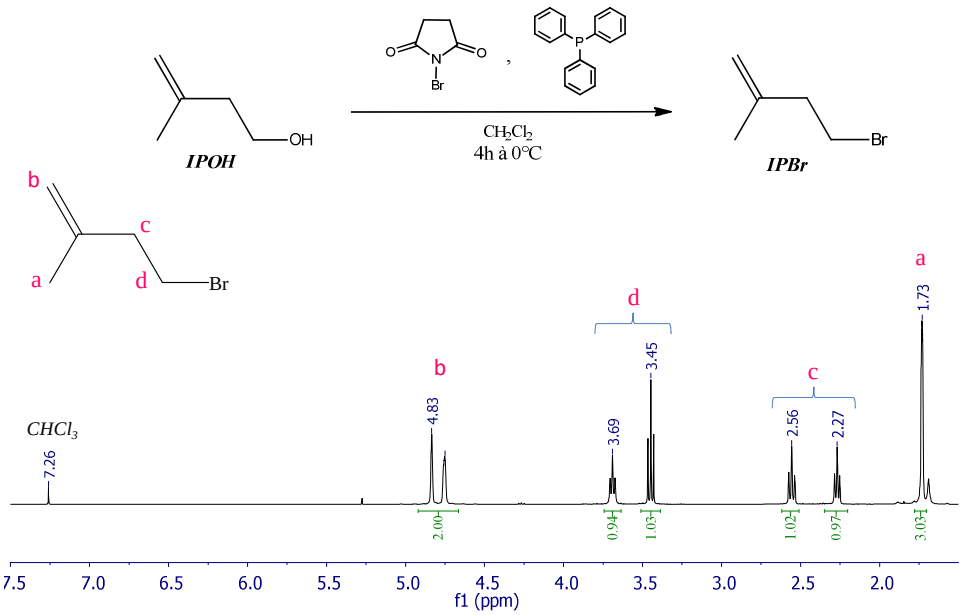


Figure 104: Spectre RMN ^1H de du bromure d'isopenténylе, IPBr ($CDCl_3$).

II.2. Synthèses des amorceurs

II.2.1. Synthèses d'amorceurs allyliques

II.2.1.1. Synthèse du 3,3-DMAOAc

L'acétylation du 3,3-DMAOH a été réalisée selon le même mode opératoire décrit pour la synthèse de l'IPOAc (Schéma 69).

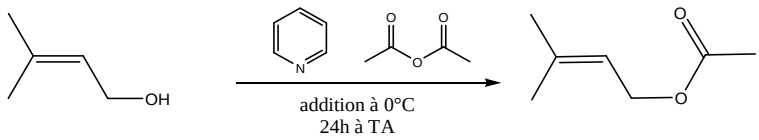


Schéma 69: Synthèse du DMAOAc à partir du DMAOH.

La pureté du produit a été confirmée par RMN ^1H (Figure 105). *Le rendement est de 70%.*

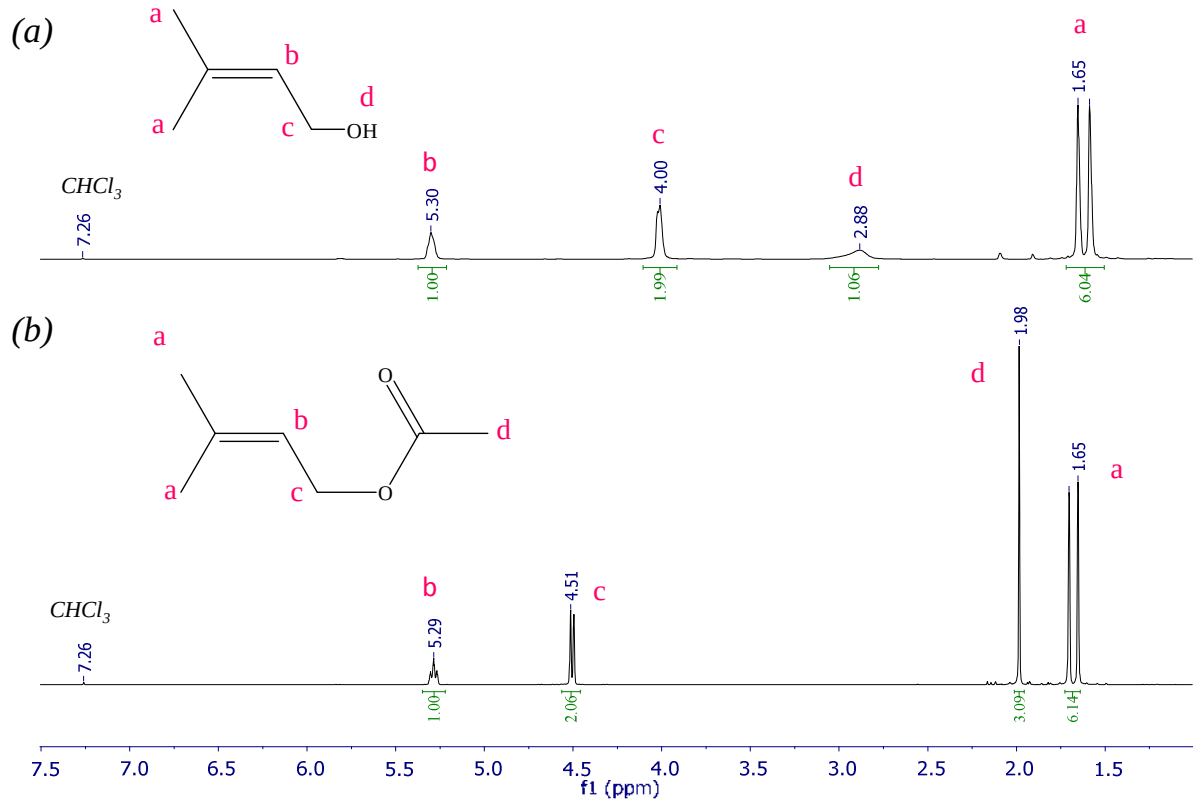


Figure 105: Spectres RMN ^1H du 3,3-DMAOH (a) et 3,3-DMAOAc (b).

II.2.1.2. Synthèse du 2-cyclohexylidène éthanol

Dans un ballon flammé de 250 mL, équipé d'un barreau aimanté, 2 g (11,89 mmol) d'acétate d'éthylcyclohexylidène sont dissous dans 15 mL de toluène anhydre et amené à -60°C (à l'aide d'un cryostat). 30 mL d'une solution de 1M d'hydrure de diisobutyl aluminium (DIBAL) dans le toluène, correspondant à un rapport molaire ester/DIBAL de 1/2,5, sont ajoutés sur une période de 20 minutes. Après 2 heures à -60°C, la réaction est désactivée avec 15 mL de méthanol (toujours à -60°C) puis la solution est amenée à 20°C sur une période d'environ 8 heures (Schéma 70). Le mélange est ensuite traité avec une solution saturée de NH_4Cl (60 mL) et est extrait avec du dichlorométhane (3*100mL). L'émulsion formée est filtrée sur Célite pour éliminer le précipité caoutchouteux. Les extraits récupérés sont séchés sur sulfate de sodium (Na_2SO_4) et concentrés sous vide pour donner le produit attendu. Le produit est ensuite purifié sur colonne de silice (éluant acétate d'éthyle/heptane 20/80). La pureté du produit est confirmée par RMN ^1H (Figure106).

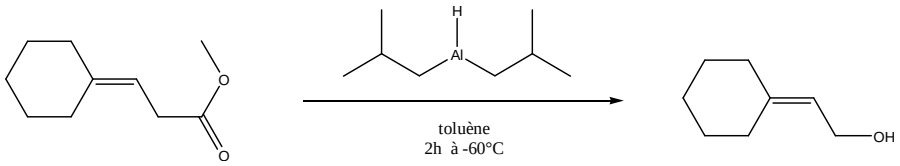


Schéma 70: Synthèse du 2-cyclohexylidène éthanol à partir de l'acétate d'éthylcyclohexylidène[3].

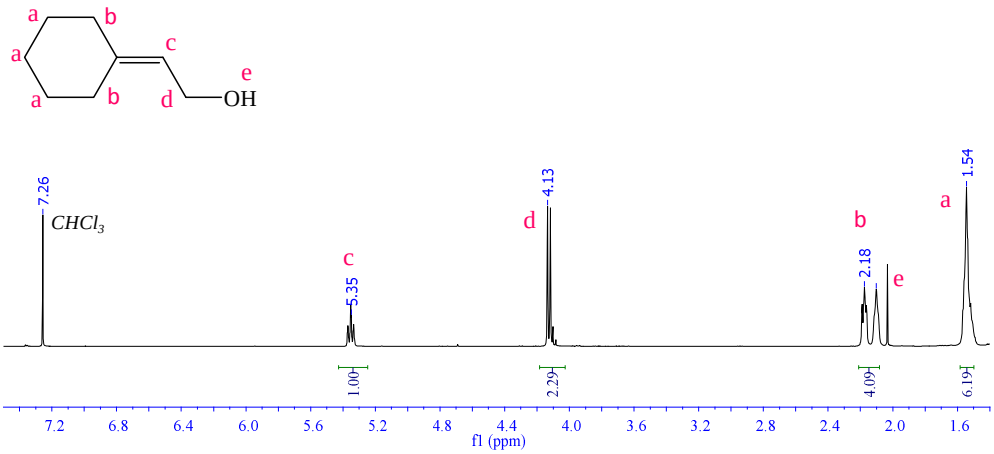


Figure106:Spectres RMN ^1H du 2-cyclohexylidène éthanol

II.2.2. Synthèses d'amorceurs de type cumyle

II.2.2.1. Synthèse de l'éther méthyl cumylique, cumylOCH$_3$

L'α-méthylstyrène (α-MS, 99%, Aldrich) a été séché sur CaH_2 et cryodistillé juste avant utilisation. Le méthanol anhydre (99,8%, Aldrich) a été utilisé en excès en tant que réactif et solvant. L'éther méthyl cumylique (2-methoxy-propan-2-yl)benzène) est obtenu par réaction d'alkylation de l'α-MS par le méthanol en présence d'une résine échangeuse de cation, l'Amberlist 15, à température ambiante (Schéma 71). La réaction est quantitative. Un mélange de deux produits est obtenu : MCE (le produit Markovnikov) et le produit anti Markovnikov. MCE est isolé par colonne de silice en utilisant comme éluant un mélange dichlorométhane/méthanol de 99,5/0,5 (Figure107). *Le rendement est de 80%*.

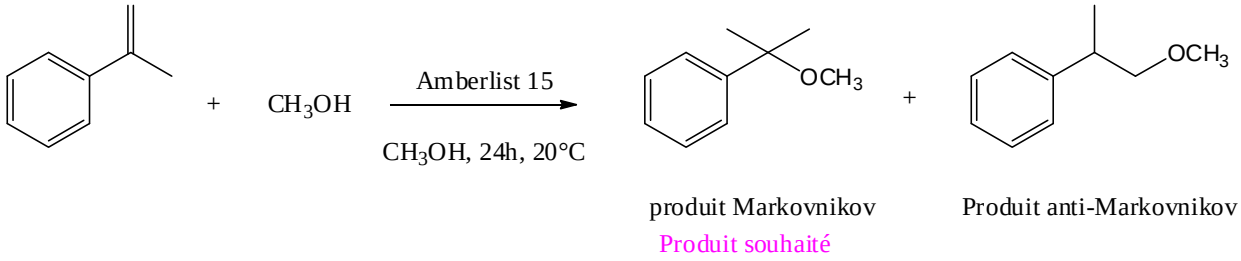


Schéma 71 : Synthèse de l'éther méthyl cumylique à partir de l'α-méthylstyrène[4].

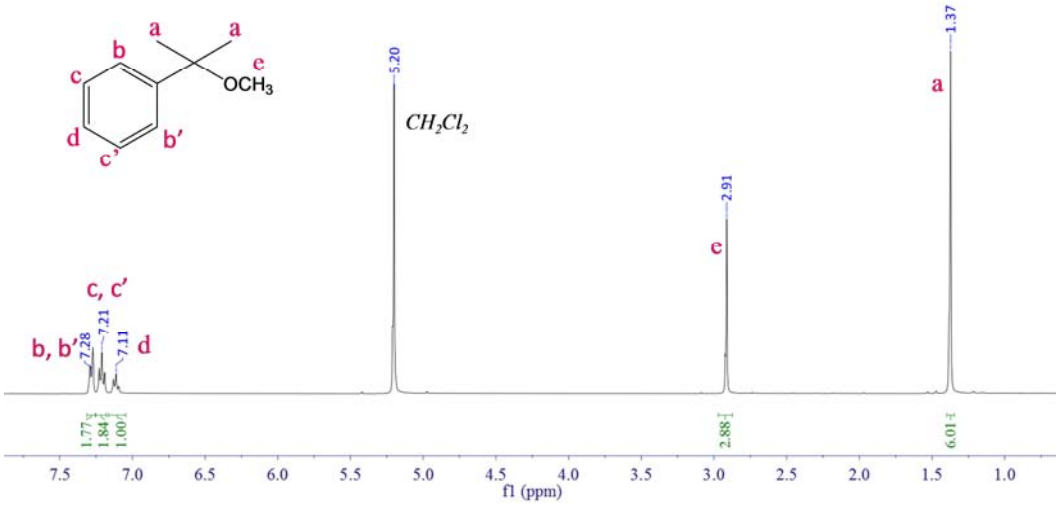


Figure107:Spectre RMN [1]H de l'éther méthyl cumylique.

II.2.2.2. Synthèse du chlorure de cumyle, cumylCl

Le chlorure de cumyle (2-chloro-propan-2-yl-benzène) est préparé en masse par hydrochloration de l'α-méthylstyrène avec du HCl sec, 10–15 min à 0 °C. L'excès d'HCl est éliminé par bullage d'azote pendant 24 h à 0 °C (Schéma 72). De l'alumine basique Al_2O_3 est employée pour retirer les traces d'HCl restant. Le rendement est quantitatif (Figure 108). Le produit est stocké à -20°C.

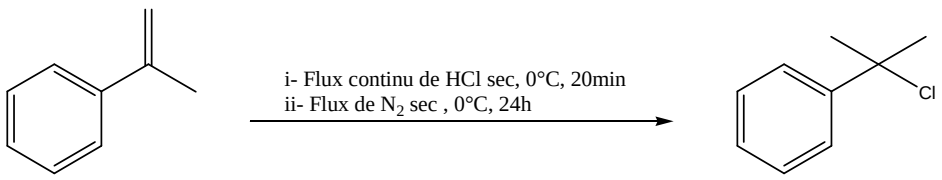


Schéma 72: Synthèse du chlorure de cumyle à partir de l'α-méthylstyrène[5].

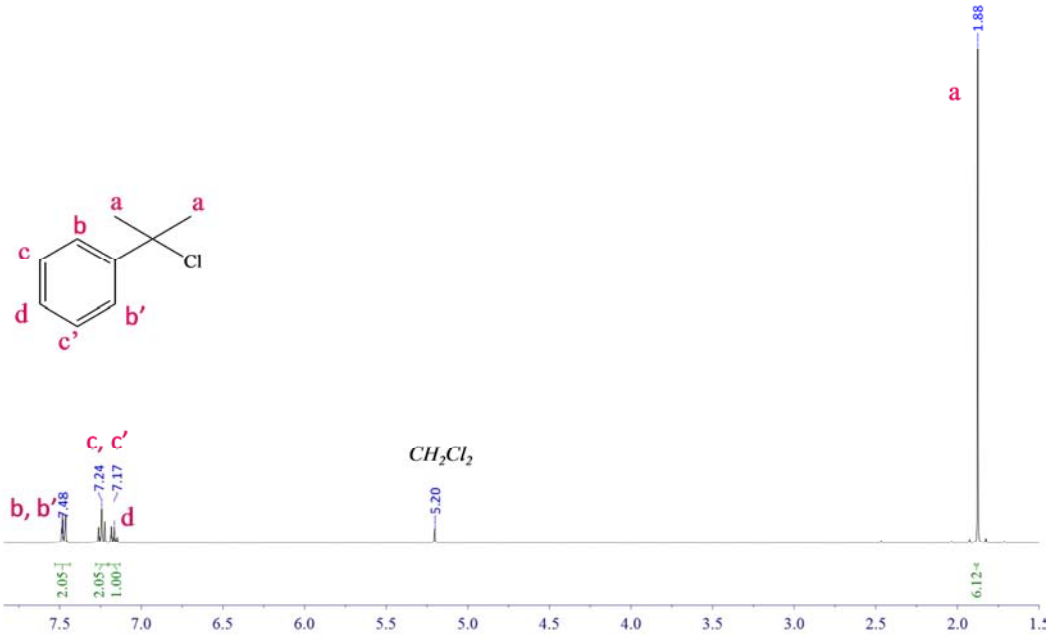


Figure 108: Spectre RMN ^1H du chlorure de cumyle

II.3. Synthèses des mono-isocyanates oligo-urées, MIOU

Les mono-isocyanate oligo-urée (MIOU) sont obtenus par condensations de di-isocyanates, engagés en excès (5 équivalents), sur des mono-amines, porteuses ou non de groupements urées préformés. Les réactifs sont solubles dans le solvant de synthèse, par contre, les produits formés précipitent et sont isolés par filtration. Dans ces conditions, et même en l'absence de catalyseur de bons rendements sont obtenus (95 - 98 %)[6].

II.3.1. Mono-Isocyanate Mono-Urée à espaceur C6, MIMU

Sous argon, dans un bicol (de 100 mL) muni d'un barreau aimanté, sont introduits 16,1 mL (100 mmol) de HDI et 30 mL de cyclohexane anhydre. Sous vive agitation magnétique, une solution de 1,85 mL (20 mmol) d'aniline dans 40 mL de cyclohexane anhydre est additionnée en gouttes sur 15 minutes au moyen d'une ampoule isobare. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solide blanc formé est recueilli par filtration sur fritté (porosité 4). Après lavages au cyclohexane (3x30 mL), le produit est séché 24 heures dans un dessiccateur (sur P_2O_5) sous le vide d'une pompe à palettes pour fournir 5,06 g du composé attendu. *Le rendement est de 97 %.*

RMN ^1H (400,13 MHz ; DMSO d6 ; 25°C), δ en ppm: 8,37 (s, 1H, Ar-N*H*-CO-) ; 7,35 (2H, Ar-*H*) ; 7,19 (2H, Ar-*H*) ; 6,86 (1H, Ar-*H*) ; 6,10 (s, 1H, CON*H*-CH_2-); 3,32 (m, 2H, OCN-CH_2-) ; 3,07 (m, 2H, NH-CH_2-) ; 1,54 (m, 2H, NH-CH_2-CH_2-) ; 1,42 (m, 2H, CH_2-(CH_2)-NCO) ; 1,31 (m, 4H, $(CH_2)_2$-CH_2-CH_2-$(CH_2)_2$-).

IR (cm^{-1}): élongations CH_2 2931,4 et 2857,4 ; élongation isocyanate à 2261,2 ; élongation N-C-N à 1441,5.

II.3.2. Mono-isocyanate mono-urée coudé, MIMU coudé

Sous argon, dans un bicol (de 100 mL) muni d'un barreau aimanté, sont introduits 7,0 g (40 mmol) de TDI et 40 mL de cyclohexane anhydre. Sous vive agitation magnétique, une solution de 0,75 mL (8 mmol) d'aniline dans 30 mL de cyclohexane anhydre est additionnée en gouttes sur 15 minutes au moyen d'une ampoule isobare. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le solide blanc formé est recueilli par filtration sur fritté (porosité 4). Après lavage au cyclohexane (3x50 mL), le produit est séché 24 heures dans un dessiccateur (sur P_2O_5) sous le vide d'une pompe à palettes pour fournir 2,07 g du composé attendu. Le rendement est de 97 %.

CCM : Gel de silice $60F_{254}$, éluée au THF. Révélation : UV (254 nm) et $KMnO_4$. (aq. 1%).

Rf = 0,87.

RMN ^{1}H (400,13 MHz ; DMSO d6 ; 25°C), δ en ppm:

8,68 (s, 1H, N*H*-CO); 8,66 (s, 1H, CO-N*H*); 7,44 (2H, Ar-*H*); 7,25 (2H, Ar-*H*), 7,16 (1H, Ar-*H*); 7,12 (1H, Ar-*H*); 7,01 (1H, Ar-*H*); 6,98 (1H, Ar-*H*); 2,23 (3H, -C*H*$_3$).

RMN ^{13}C (100,62 MHz ; DMSO d6 ; 25°C), δ en ppm: 17,06 (-CH_3); 118,18 (C Ar); 120,72 (C Ar); 123,99 (C Ar); 124,77 (C Ar); 125,86 (C Ar); 128,49 (NCO); 130,60 (C Ar); 131,61 (C Ar); 137,61 (C Ar); 138,55 (C Ar); 139,70 (C Ar); 152,34 (NH-CO-NH).

IR (cm^{-1}): élongation isocyanate à 2272,0 ; élongation CO-N-H à 1636,7 et élongation N-C-N à 1444,1.

II.3.3. Mono-Isocyanate Di-Urée à espaceur C6 (MIDU-C6)

La synthèse du Mono-Isocyanate Di-Urée à espaceur C6 (MIDU-C6) se fait en deux étapes.

II.3.3.1. Synthèse du précurseur 1-(4-aminophényl)-3-phényl-urée

Sous argon, dans un bicol (de 1 L) muni d'un barreau aimanté, 10,81 g (100 mmol) de 1,4-diaminobenzène sont solubilisés par 500 mL de dichlorométhane anhydre. Sous vive agitation magnétique, une solution de 2,2 mL (20 mmol) d'isocyanate de phényle dans 40 mL de dichlorométhane anhydre est additionnée en gouttes sur 15 minutes au moyen d'une ampoule isobare. Après 4 heures d'agitation à température ambiante, le solide formé est recueilli par filtration sur fritté (porosité 4). Après lavages au dichlorométhane (3x30 mL) puis au cyclohexane (2x50 mL) le produit est séché 8 heures dans un dessiccateur (sur P_2O_5) sous le vide d'une pompe à palettes pour fournir 4,47 g du composé attendu. *Le rendement est de 98 %.*

RMN ^{1}H (400,13 MHz ; DMSO d6 ; 25°C), δ en ppm: 8,48 (s, 1H, Ar-N*H*) ; 8,13 (s, 1H, Ar-N*H*) ; 7,43 (2H, Ar-*H*) ; 7,27 (2H, Ar-*H*) ; 7,08 (2H, Ar-*H*) ; 6,95 (1H, Ar-*H*) ; 6,55 (2H, Ar-*H*) ; 4,79 (s, 2H, Ar-NH_2).

II.3.3.2. Synthèse du MIDU-C6

Sous argon, dans un bicol (de 1 L) muni d'un barreau aimanté, 4,42 g (19,44 mmol) du précurseur précédemment obtenu sont solubilisés par 100 mL de DMSO anhydre. Sous vive agitation magnétique, une solution de 16,1 mL (100 mmol) de HDI dans 20 mL de DMSO anhydre est additionnée en gouttes sur 15 minutes au moyen d'une ampoule isobare. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, 300 mL de toluène et 250 mL de cyclohexane sont additionnés au mélange réactionnel. Après 2 heures d'agitation à température ambiante, le solide cristallisé est recueilli par filtration sur fritté (porosité 4), puis il est successivement lavé au DCM (3x50 mL) et au cyclohexane (3x50 mL). Le produit est séché 8 heures dans un dessiccateur (sur P_2O_5) sous le vide d'une pompe à palettes pour fournir 7,28 g du composé attendu. *Le rendement est de 95 %*.

RMN ^{1}H (400,13 MHz ; DMSO d6 ; 25°C), δ en ppm: 8,53 (s, 1H, Ar-N*H*) ; 8,41 (s, 1H, Ar-N*H*) ; 8,21 (s, 1H, Ar-N*H*) ; 7,43 (d, 2H, Ar-*H*) ; 7,27 (s, 6H, Ar-*H*) ; 6,93 (s, 1H, Ar-*H*); 6,01 (CO-N*H*-CH_2) ; 3,33 (s, 2H, -CH_2-NCO) ; 3,06 (m, 2H, CONH-CH_2-) ; 1,55 (m, 2H, NH-$(CH_2)_2$-CH_2-) ; 1,41 (m, 2H, CH_2-$(CH_2)_2$-NCO) ; 1,31 (m, 4H, NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NCO).
IR (cm^{-1}): élongations CH_2 2930,6 et 2857,7 ; élongation isocyanate à 2260,8 ; élongation N-C-N à 1444,1.

III. Polymérisations cationique et anionique de l'isoprène

Les diverses polymérisations ont été réalisées dans des Schlenks préalablement flammés sous vide primaire et fermés par des rodages étanches en PTFE.

III.1. Polymérisation cationique de l'isoprène

Un Schlenk de 100 mL, est placé dans un bain thermostaté. Le volume de monomère nécessaire est introduit par l'intermédiaire d'adaptateurs. Le piège à proton 2,6-di-*tert*-butyl-pyridine et l'amorceur sont ensuite introduits au moyen de micro seringues purgées à l'argon. L'acide de Lewis en solution dans le solvant de polymérisation, placé dans burette, est introduit *via* une connection en verre. La polymérisation commence avec l'addition de l'acide de Lewis et est arrêtée, au temps désiré, par addition de quelques mL d'une solution méthanolique de KOH (à la même température que celle de polymérisation). Après évaporation du solvant et séchage sous

vide, le polymère est précipité dans le méthanol lorsque la conversion atteinte le permet, dans le cas contraire aucune purification n'est effectuée.

III.2. Polymérisation anionique de l'isoprène

Du cyclohexane (50 mL) est introduit dans un Schlenk de 100 mL, muni d'un barreau aimanté. Le monomère est introduit, puis le sec-butyllithium, utilisé comme amorceur. La polymérisation est soit laissée 48h à température ambiante ou 2h à 50°C. La polymérisation est arrêtée, au temps désiré, par ajout de quelques mL de méthanol, préalablement dégazé afin d'éviter les réactions de couplage. Après évaporation du solvant et séchage sous vide, le polymère est précipité dans le méthanol.

IV. Techniques de caractérisation

IV.1. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les masses molaires moyennes en nombre des poly(isoprène)s (Mn) ont été mesurées par SEC. L'appareillage est de type Varian PL GPC50 équipé de trois colonnes TSK-gel en série G4000HXL, G3000HXL et G2000HX et d'une double détection réfractométrie différentielle/absorption UV (λ = 254 nm). Le débit utilisé est de 1mL/min et la température de 40°C. L'éluant utilisé est le THF et le trichlorobenzène est employé comme marqueur. L'étalonnage utilisé est un étalonnage basé sur des étalons de polystyrène.

IV.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les analyses RMN ^{1}H, ^{13}C et ^{19}F (1D et 2D), ont été réalisées à 20°C sur un appareil Avance 400 de Bruker en utilisant une fréquence de résonance de 400MHz, 100Hz, 160Hz respectivement. Les échantillons sont solubilisés dans du chloroforme deutérié ($CDCl_3$) ou du dichlorométhane deutériée (CD_2Cl_2) en fonction de la solubilité des polymères étudiés.

IV.3. Spectrométrie de masse (MALDI-TOF)

Les analyses par spectrométrie de masse (MALDI-TOF) ont été réalisées par C. Absalon (ISM-CESAMO, Université de Bordeaux I) sur un spectromètre de masse Voyager (Applied Biosystems). L'appareil est équipé d'un laser N_2 pulsé à 337 nm et d'un extracteur d'ion à temps de vol. Les spectres ont été enregistrés en utilisant un réflectron et un voltage d'accélération de 20 kV. La technique utilisée est la désorption et l'ionisation des chaines à partir d'une matrice de dithranol (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation: MALDI). Les ions sont ensuite accélérés dans un champ et séparés suivant leur "temps de vol" (Time Of Flight : TOF). Le dithranol est mis

en solution dans le THF (10 mg/mL) ainsi que le polymère à analyser (10 mg/mL). L'agent ionisant (iodure d'argent, iodure de sodium ou iodure de cuivre), est mis en solution dans le méthanol (10 mg/mL). La solution finale est obtenue en mélangeant ces trois solutions dans un rapport volumique 10:1:1. Enfin, un ou deux microlitres de cette solution sont déposés sur le support à échantillon et le THF est évaporé sous vide avant l'analyse.

IV.4. Spectroscopie infra-rouge (IR)

Le spectrophotomètre infrarouge utilisé pour ces travaux est un *Tensor 27* de Bruker. La gamme spectrale utilisable est 4000 - 1000 cm^{-1}.

IV.5. Analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC)

Les analyses de DSC ont été effectuées sur un appareil TA instrument DSC Q100 à des vitesses de chauffe généralement de 10°C/min sous courant d'hélium.

REFERENCE

1. Staunton, J.; Eisenbraun, E. J., . In *Organic synthesis*, 1973; Vol. 81, pp 1, step e.

2. Staunton, J.; Eisenbraun, E. J. *Org Synth* **1962,** 42, 4.

3. Dos Santos, A. A.; Castelani, P.; Bassora, B. K.; Fogo Jr, J. C.; Costa, C. E.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron* **2005,** 61, (38), 9173-9179.

4. Heintz, A.; Verevkin, S. P. *Fluid Phase Equilibr* **2001,** 179, (1-2), 85-100.

5. Fang, Z.; Kennedy, J. P. *J Polym Sci Pol Chem* **2002,** 40, (21), 3662-3678.

6. Colombani, O.; Bouteiller, L. *New J Chem* **2004,** 28, (11), 1373-1382.

Conclusion générale

En nous basant sur une étude bibliographique détaillée des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la biosynthèse du caoutchouc naturel, nous avons revisité la polymérisation cationique de l'isoprène et de certains dérivés.

La polymérisation cationique des homologues de l'isopentényle pyrophosphate par des modèles du diméthylallyle pyrophosphate associés à des acides de Lewis est difficile, soulignant la faible réactivité des dérivés isopentényle. Lorsque que celle-ci est possible, seuls des oligomères sont obtenus par addition 1,2- tandis que l'élimination d'un proton en position β pouvant conduire à une unité 1,4- isoprénique, comme cela est le cas pour la biosynthèse du caoutchouc naturel, n'est pas observée. Ce processus n'intervient que lors de l'étape de terminaison. Les études exposées dans ce mémoire ont montré que l'isoprène était un monomère plus réactif, en polymérisation cationique que les dérivés isopentényles et conduit principalement à des unités 1,4-*trans*. Cependant, sa polymérisation est limitée par des réactions intenses de transfert qui sont responsables de la rupture de croissance des chaînes et de la génération de protons. Ces protons sont à l'origine de l'amorçage de nouvelles chaînes ainsi qu'à la formation de cycles et de branchements sur les chaînes poly(isoprène)s. Nous avons vu qu'en présence d'un excès de piège à proton, une partie de ces processus secondaires est supprimée, mais qu'une perte importante d'insaturation est tout de même observée, indiquant que les réactions de branchement et de cyclisation peuvent être induites par les chaînes en croissance.

L'étude effectuée avec les amorceurs cumyles montre la présence de couplage entre deux chaînes alors que l'étude basée sur l'utilisation de l'alcool 2-éthyl-cyclohéxylidène montre la présence d'un seul fragment d'amorceur par chaîne. Ces résultats permettent de conclure d'une part, en l'absence de réaction de branchement entre chaînes de poly(isoprène)s et une possibilité de couplage uniquement par alkylation sur un fragment d'amorceur aromatique et d'autre part, que la perte d'insaturation observée en présence de DtBp est causée par des réactions de rétrocission.

Lorsque la polymérisation cationique de l'isoprène est amorcée par des acides de Brönsted forts, les réactions secondaires liées à l'attaque des protons générés par les réactions de transfert sont accrus. Toutefois, l'utilisation du système protonique $B(C_6F_5)_3/H_2O$, a permis d'obtenir des poly(isoprène)s de masses molaires nettement plus élevées, par des processus de protonation/propagation.

Ainsi, la polymérisation cationique de l'isoprène est caractérisée par la présence intense de réactions de transfert, l'absence de transfert au polymère à l'exception de réactions d'alkylation de type Friedel-Crafts en présence d'amorceur aromatique, la présence de réactions de cyclisation intramoléculaire qui sont responsables de la perte d'insaturation, en l'absence de piège à protons. Pour essayer de comprendre réellement comment les réactions de cyclisations présentes de manière intensive lors de la polymérisation cationique du poly(isoprène) se réalisent et tenter potentiellement de les diminuer, il serait souhaitable de réussir à caractériser la partie saturée des chaînes.

Enfin, la modification du poly(isoprène) 1,4-*cis* s'est avérée fructueuse par amino-boration permettant une amination contrôlée des chaînes de poly(isoprène)s. Ces fonctions amines ont permis de préparer une série de poly(isoprène)s portant des greffons oligo-urées. Les différents poly(isoprène)s modifiés développent des interactions tridimensionnelles entre chaînes grâce à l'établissement de liaisons hydrogène fortes et réversibles, conférant ainsi au poly(isoprène) 1,4-*cis* des propriétés viscoélastiques égalant celles du caoutchouc naturel, de très fortes masses molaires, obtenu par coagulation du latex d'hévéa. Ces premiers résultats concernant la modification chimique de poly(isoprène)s modèles semblent encourageants et devrait peut-être permettre de mieux comprendre les interactions présentes dans le caoutchouc naturel et/ou développer de nouveaux élastomères performants.

Liste des figures

Figure 1: Consommation et domaines d'application du NR[65]..... *23*

Figure 2:Producteurs de NR[65] et production mondiale de NR entre 2005-2009 (10^3tonnes) (IRSG 2010)[66]. *24*

Figure 3: Latex d'hévéa avant et après traitement. *25*

Figure 4: Représentation des billes de latex de NR in vivo[81, 82]. *33*

Figure 5: Constantes de vitesses k_2 ($L.mol^{-1}.sec^{-1}$) des réactions d'addition du cation $AnPhCH^+$ sur les diènes conjugués et l'isobutène dans CH_2Cl_2 à -70°C[225]. *52*

Figure 6: Stabilité relative des carbocations en fonction de la capacité des composés à générer un hydrure[117]. *53*

Figure 7: Classement des monomères par nucléophilie..... *54*

Figure 8: Spectres RMN du 3,3-DMAOH (a) et du 3,3-DMAOAc (b). *119*

Figure 9: Consommation des dérivés 3,3-DMAX, en présence de $B(C_6F_5)_3$ (1/2) dans CD_2Cl_2 à 20°C, en fonction du temps. *120*

Figure 10: Consommation des dérivés 3,3-DMAX commerciaux en fonction du temps, dans un mélange méthylcyclohexane d14/CD_2Cl_2(50/50) (pointillé) (les résultats obtenus dans CD_2Cl_2 sont rappelés en trait plein).....*121*

Figure 11: Spectre RMN ^{1}H des oligomères obtenus par polymérisation cationique de l'IPOH par les systèmes amorçants de type 3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$dans CH_2Cl_2 à 20°C ($CDCl_3$ à 20°C). *123*

Figure 12: Spectrogramme de masse des oligomères obtenus avec le système IPOH/3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$.....*124*

Figure 13: Spectres RMN ^{1}H de l'IPOH seul et en mélange1/1 avec $B(C_6F_5)_3$ au cours du temps (CD_2Cl_2). *125*

Figure 14:Spectres RMN ^{19}Fde $B(C_6F_5)_3$ seul et en mélange 1/1 avec IPOH au cours du temps (CD_2Cl_2). *125*

Figure 15: Spectres RMN^{1}H et ^{13}C (DEPT 135) d'oligomères obtenus par polymérisations d'homologues de l'IPP; Cas du système IPOH/3,3-DMAOH/$BF_3.2H_2O$ dans CH_2Cl_2, 5h à 20°C (CD_2Cl_2, 20°C). *128*

Figure 16: Spectre MALDI-TOF d'oligomères obtenus avec le système IPOH/3,3-DMAOH/$BF_3.2H_2O$ dans CH_2Cl_2, 5h à 20°C (valeurs de n pour un amorçage par le 3,3-DMAOH). *129*

Figure 17: Déplacements chimiques correspondants aux structures isopréniques 1,4-; 1,2- et 3,4-.[2, 8-10] *133*

Figure 18: Superposition des spectres RMN ^{1}H de poly(isoprène)s obtenus avec les systèmes IP/3,3-DMAX/$B(C_6F_5)_3$, en l'absence de piège à proton, dans CH_2Cl_2 à 20°C (cas X =

OH, Cl); Les intensités sont normalisées en prenant le pic de la partie oléfinique comme référence $CDCl_3$, 20°C).....*135*

Figure 19: Spectre RMN ^{13}C des poly(isoprène)s obtenus avec les systèmes IP/3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$, en l'absence de piège à protons, dans CH_2Cl_2 à 20°C ($CDCl_3$, 20°C).....*135*

Figure 20: Superposition des spectres SEC de poly(isoprène)s obtenus avec les systèmes IP/3,3-DMAX/$B(C_6F_5)_3$, en l'absence de piège à proton, dans CH_2Cl_2 à 20°C (éluant THF, calibration polystyrène).....*136*

Figure 21: (a) RMN ^1H (b) RMN ^{13}C des poly(isoprène)s cationiques obtenus avec le système IP/3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$/DtBp, dans CH_2Cl_2 à 20°C ($CDCl_3$, 20°C).....*139*

Figure 22: Polymérisation cationique de l'IP avec les dérivés 3,3-DMAX en présence de $B(C_6F_5)_3$dans CH_2Cl_2 à 20°C.....*142*

Figure 23: Spectres MALDI-TOF des poly(isoprène)s obtenus avec les systèmes IP/3,3-DMAX/$B(C_6F_5)_3$/DtBp 75/1/2/0,26 et [IP] = 1,3 M, dans le dichlorométhane à 20°C(agent ionisant: Ag). *145*

Figure 24: Superposition des SEC illustrant l'influence de la quantité de $B(C_6F_5)_3$. *147*

Figure 25: Spectres RMN ^1H obtenus 5 min après mélange entre 3,3-DMAOH et $B(C_6F_5)_3$ avec différents rapports, (CD_2Cl_2, 20°C). *148*

Figure 26: Suivi de la cationisation du 3,3-DMAOH en présence de $B(C_6F_5)_3$et quantification de l'isoprène au cours du temps (rapports 1/1 et 1/2).....*150*

Figure 27: Spectres SEC de poly(isoprène)s obtenus avec un rapport IP/3,3-DMAX/$B(C_6F_5)_3$/DtBp de 75/1/2/0,26 à 20°C(Calibration PS, éluant THF).Etude de l'influence du solvant;(a), IP/3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$ et (b)IP/3,3-DMAX/$B(C_6F_5)_3$.....*153*

Figure 28: Spectres RMN ^{13}C des oligo(isoprène)s obtenus dans différents solvants, (a) dans le CH_2Cl_2et (b) dans le TFT ($CDCl_3$, 20°C) ; * correspond au toluène utilisé pour laver le polymère de $B(C_6F_5)_3$.....*154*

Figure 29: Spectres MALDI-TOF des poly(isoprène)s obtenus en présence du système 3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$ dans divers solvants (agent ionisant: Ag).....*155*

Figure 30: Spectre RMN ^1H l'acétate d'éthylcyclohexylidène et du 2-cyclohexylidène éthanol.....*157*

Figure 31: Spectres RMN ^1H (région 0-2 ppm) des oligomères obtenus avec et sans DtBp. *158*

Figure 32: Spectres MALDI-TOF illustrant l'influence de l'ajout de DtBp et de la concentration relative en acide de Lewis.....*162*

Figure 33: Spectres MALDI-TOF portant sur l'influence de la concentration en isoprène..*163*

Figure 34: Spectres RMN ^{1}H du mélange 3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$, à – 40°C, enregistrés à des temps croissants (CD_2Cl_2, 20°C). *164*

Figure 35:Spectres MALDI-TOF illustrant l'influence de la concentration en réactifs sur la polymérisation de l'isoprène à -30°C. *166*

Figure 36:Spectres MALDI-TOF illustrant l'influence de DtBp sur la polymérisation de l'isoprène à -30°C.....*167*

Figure 37:Spectres MALDI-TOF montrant l'effet de la polarité du solvant et du rapport IP/amorceur sur la polymérisation de l'isoprène à -30°C.....*169*

Figure 38:Spectre RMN ^{1}H du chlorure de cumyle.....*171*

Figure 39: Spectres RMN ^{1}H des oligo(isoprène)s obtenus avec le système IP/cumylCl/$B(C_6F_5)_3$/DtBp 75/1/2/2 dans CH_2Cl_2 à 20°C, t=1h (analyse dans CD_2Cl_2 à 20°C). *173*

Figure 40: Spectres RMN ^{13}C des oligo(isoprène)s obtenus avec le système IP/CumylCl/$B(C_6F_5)_3$/DtBp à 20°C (analyse dans CD_2Cl_2 à 20°C). Mise en évidence des enchaînements 1,4-trans « tête à queue », « tête à tête » et « queue à queue » et de l'absence d'unités 1,4-cis. *174*

Figure 41: Spectres MALDI-TOF des oligo(isoprène)s obtenus avec le système IP/CumylCl/$B(C_6F_5)_3$/DtBp à 20°C.....*177*

Figure 42: Spectres RMN ^{1}H du 3,3-DMAOH et du mélange 3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$ (1/1) en fonction du temps (T = 20°C, CD_2Cl_2).....*179*

Figure 43: Spectres RMN ^{19}F de $B(C_6F_5)_3$ seule, des mélanges IPOH/$B(C_6F_5)_3$ (1/1) et 3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$ (1/1) pour différents temps de réactions (a-c) (T = 20°C, CD_2Cl_2). *181*

Figure 44:Spectres RMN ^{1}H et ^{19}F du mélange AllylOH/$B(C_6F_5)_3$ (1/1) (T = 20°C, 24h après mélange, CD_2Cl_2).....*182*

Figure 45: Spectres RMN ^{1}H de la DtBp seule, du 3,3-DMAOH seul et en mélange (1/1) (T = 20°C, CD_2Cl_2). *184*

Figure 46: Spectres RMN ^{1}H de la DtBp seule et en mélange (1/1) avec $B(C_6F_5)_3$ (T = 20°C, CD_2Cl_2);.....*184*

Figure 47: Spectres RMN ^{1}H du système 3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$/DtBp (1/1/1) au cours du temps (T = 20°C, CD_2Cl_2); BLA = $B(C_6F_5)_3$. *186*

Figure 48: Spectres RMN ^{1}H (région aromatique) du système 3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$/DtBp (1/1/1) au cours du temps (T = 20°C, CD_2Cl_2).....*186*

Figure 49: Consommation du 3,3-DMAOH en présence de $B(C_6F_5)_3$, avec et sans DtBp (T = 20°C, CD_2Cl_2). *187*

Figure 50:Spectres RMN ^{1}H du système 1,1-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$/DtBp (1/1/1) au cours du temps (T = 20°C, CD_2Cl_2). ***188***

Figure 51: Spectres RMN ^{1}H du système 3,3-DMACl/$B(C_6F_5)_3$/DtBp (1/1/1) au cours du temps (T = 20°C, CD_2Cl_2); BLA = $B(C_6F_5)_3$. ***189***

Figure 52: Spectres RMN ^{1}H de l'α-méthylstyrène (a) et de l'éther méthyl cumylique(b). ***193***

Figure 53 : Spectrogrammes des SEC de poly(isoprène)s obtenus avec le système IP/cumylOCH_3/$TiCl_4$/DtBp de 150/1/2/2, dans le mélange 50/50 CH_2Cl_2/méthylcyclohexane à - 80°C (à t = 30 min en rouge à t = 24 h en noir). ***194***

Figure 54: Spectres RMN ^{13}C des oligo(isoprène)s obtenus avec le système IP/cumylOCH_3/$TiCl_4$/DtBp150/1/2/2 (CD_2Cl_2 à 20°C).Etude de l'influence de la température dans le mélange 50/50 CH_2Cl_2/méthylcyclohexane. ***195***

Figure 55 :Spectres MALDI-TOFdes oligo(isoprène)s avec le système IP/CumylOCH_3/$TiCl_4$/DtBp 150/1/2/2 dansle mélange 50/50 CH_2Cl_2/méthylcyclohexane.Etude de l'influence de la température. ***196***

Figure 56:Spectres MALDI-TOF des oligo(isoprène)s obtenus avec le système amorçant CumylOCH_3/$TiCl_4$ (IP/CumylOCH_3/$TiCl_4$/DtBp = 150/1/2/2,[IP] = 2,4 M, t = 24 h) à -80°C. Mise en évidence de l'influence de la polarité du solvant**.** ***198***

Figure 57: Chromatogrammes SEC de poly(isoprène)s obtenus dans différents portant sur l'étude de l'influence du rapport IP/CumylOCH_3/$TiCl_4$. ***199***

Figure 58: Spectres RMN ^{13}C des oligo(isoprène)s avec le système IP/CumylOCH_3/$TiCl_4$/DtBp, dans le mélange de solvant 25/75 CH_2Cl_2/méthylcyclohexane, 24 h à -80°C (analyse dans CD_2Cl_2 à 20°C); Mise en évidence du rapport monomère/amorceur à concentration en monomère constante. ***200***

Figure 59: Spectres RMN ^{1}H des oligo(isoprène)s obtenus avec le système IP/CumylOCH_3/$TiCl_4$/DtBp 299/1/2/2 et [IP] = 4,8 M, 24 h à -80°C (analyse dans CD_2Cl_2 à 20°C).Mise en évidence de groupements fonctionnels lors de l'ajout de bases de Lewis.. ***202***

Figure 60: Spectres MALDI-TOF portant sur l'influence des ED avec les rapports (a) 299/1/2 ([IP] = 4,8 M) et (b) 150/1/4 ([IP] = 2,4 M). ***203***

Figure 61: Spectre Infrarouge obtenu à partir d'un poly(isoprène) 1,4-trans par Arjunan et celui d'un poly(isoprène) obtenu par voie cationique par Rozentsvet. ***205***

Figure 62 : Spectres infrarouge d'un poly(isoprène) obtenu par voie cationique avec le système (CumylOCH_3/$TiCl_4$) (en bleu) ainsi que d'un poly(isoprène) 1,4-trans d'Aldrich (en rouge). ***206***

Figure 63 : Spectres RAMAN d'un poly(isoprène) obtenu par voie cationique avec le système CumylOCH_3/$TiCl_4$) (en bleu) ainsi que d'un poly(isoprène) 1,4-trans d'Aldrich (en rouge). ***207***

Figure 64: Spectres RAMAN de structure cycliques modèles. *208*

Figure 65 : Exemple de spectre RMN ^{1}H des poly(isoprène)s obtenus en présence du système IP/cumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp.....*210*

Figure 66:Exemple de spectre RMN ^{13}C (JMOD) des poly(isoprène)s obtenus en présence du système IP/cumylOCH$_3$/TiCl$_4$/DtBp.....*211*

Figure 67: Spectres RMN ^{1}H des oligo(isoprène)s obtenus en présence du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide à 20°C (CDCl$_3$, 20°C); Influence de la polarité du solvant sur la microstructure des poly(isoprène)s.....*223*

Figure 68:Spectres RMN ^{13}Cdes oligo(isoprène)s obtenus en présence du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide à 20°C (CDCl$_3$, 20°C); Influence de la polarité du solvant sur la microstructure des poly(isoprène)s (flèche rouge indique les nouveaux signaux non identifiés). *224*

Figure 69 *:*Spectres RMN ^{13}Cdes oligo(isoprène)s obtenus en présence du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide à 20°C (CDCl$_3$, 20°C); Influence de la concentration en monomère sur la microstructure des poly(isoprène)s. *227*

Figure 70:Spectres RMN ^{13}C des oligo(isoprène)s obtenus en présence du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide à 20°C (CDCl$_3$, 20°C); Illustration des nouveaux signaux non identifiés en présence de base de Lewis. *230*

Figure 71: Exemple de spectres MALDI-TOF d'oligomères obtenus par polymérisation cationique de l'IP avec Tf. *232*

Figure 72: Chromatogrammes SEC des polymères obtenus par polymérisation cationique de l'IP en présence de traces d'eau associés à B(C$_6$F$_5$)$_3$ dans le dichlorométhane à 20°C (5h et 24h de polymérisation). *234*

Figure 73: Spectres SEC des poly(isoprène)s obtenus par polymérisation cationique de l'IP en présence B(C$_6$F$_5$)$_3$ dans le dichlorométhane,24h à 20°C ;Influence de l'ajout de base de Lewis. *236*

Figure 74:Spectres RMN ^{1}H portant sur l'influence de l'ajout de BL.....*237*

Figure 75:Spectres RMN ^{13}C des poly(isoprène)s obtenus par polymérisation cationique de l'IP en présence de B(C$_6$F$_5$)$_3$ dans CH$_2$Cl$_2$, 24h à 20°C; Influence de l'ajout de base de Lewis (DO: dioxane, AE: acétate d'éthyle).....*237*

Figure 76: Spectres SEC des poly(isoprène)s obtenus par polymérisation cationique de l'IP en présence de B(C$_6$F$_5$)$_3$; Influence du rapport IP/B(C$_6$F$_5$)$_3$. *239*

Figure 77:Spectres RMN ^{13}Cde poly(isoprène)s obtenus par voie cationique en présence de traces d'eau associées à B(C$_6$F$_5$)$_3$ (CDCl$_3$, 20°C); Influence de la polarité du solvant et de la température *240*

Figure 78: Spectres SEC de poly(isoprène)s obtenus par voie cationique en présence de traces d'eau associées à $B(C_6F_5)_3$ ($CDCl_3$, 20°C); Influence de la polarité du solvant et de la température *241*

Figure 79: Exemples de modifications chimiques au premier degré des 1,4-polyisoprènes[12]. *255*

Figure 80: Dégradation oxydante du caoutchouc naturel. *256*

Figure 81 : Synthèses d'oligo(isoprène)s téléchéliques[21]. *256*

Figure 82: Procédures générales de modifications chimiques du caoutchouc naturel[12]....*257*

Figure 83: Polymérisation anionique de l'isoprène amorcée avec le sec-butyl lithium dans le cyclohexane, 2h à 50°C. *259*

Figure 84: Spectre RMN ^{1}H du Mono-Isocyanate Mono-Urée à espaceur C6 (MIMU-C6)..*262*

Figure 85: Spectres RMN ^{1}H du Mono-Isocyanate Di-Urée à espaceur C6, MIDU-C6 (b) et de l'intermédiaire réactionnel (b). *263*

Figure 86:Spectre RMN ^{1}H (a) du Mono-Isocyanate Mono-Urée coudé (MIMU-coudé). ...*264*

Figure 87: Spectres RMN ^{1}H du poly(isoprène)engagé (a) et des poly(isoprène)s modifiés obtenus à t = 40 min obtenus en absence ou en présence de différentes quantités en DMPA (b). *268*

Figure 88: Spectrogammes SEC par détection RI (en vert) et UV (en noir) d'un poly(isoprène) modifié par réaction thiol-ène en présence de cystéamine sous lampe de mercure, après réaction avec le phényle d'isocyanate (étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min). *269*

Figure 89: Réaction d'amino-boration du poly(isoprène) avec $LiHBEt_3$/H_2N-OSO_3H. *270*

Figure 90: Superposition des spectres SEC obtenus par détection RI (vert) et UV (noir), (étalonnage PS, THF, 40°C, 1mL/min). *271*

Figure 91 : Structure du 9-Borabicyclo [3.3.1]nonane, 9-BBN. *271*

Figure 92: Spectres RMN des poly(isoprène)s modifiés obtenus par amino-boration d'un poly(isoprène) anionique avec le 9-BBN. *272*

Figure 93 : Spectres par SEC(détection UV) des poly(isoprène)s aminés à hauteur de 5% traité par PhNCO.....*273*

Figure 94: Spectres RMN ^{1}H du PI-MIMU (THF-d8). *274*

Figure 95 : Spectres Infrarouge d'un poly(isoprène) 1,4-cis, du poly(isoprène) aminé et des PI-MIOU. *275*

Figure 96 : Modules de perte (G'') et d'élasticité (G') en fonction de l'angle de fréquence obtenu pou le poly(isoprène) non modifié et le poly(isoprène) aminé à 160°C. *276*

Figure 97: Modules de cisaillement et de perte des PI-MIMU en fonction de la fréquence. *277*

Figure 98: Modules de cisaillement et de perte des PI-MIMU coudé en fonction de la fréquence. *278*

Figure 99:Modules de cisaillement et de perte des PI-MIMU coudé en fonction de la fréquence. *278*

Figure 100: Modules de cisaillement et de perte du caoutchouc coagulé provenant du latex d'hévéa (en rouge) et du PI-MIMU 5% en fonction de la fréquence.....*279*

Figure 101: Spectre RMN ^{1}H de l'isopenténol, IPOH ($CDCl_3$). *285*

Figure 102:Spectre RMN ^{1}H de l'acétate d'isopentényle (IPOAc)($CDCl_3$). *286*

Figure 103: Spectre RMN ^{1}H de l'IPtos ($CDCl_3$).....*287*

Figure 104: Spectre RMN ^{1}H de du bromure d'isopentényle, IPBr($CDCl_3$).....*288*

Figure 105: Spectres RMN ^{1}H du 3,3-DMAOH (a) et 3,3-DMAOAc (b).....*289*

Figure106:Spectres RMN ^{1}H du 2-cyclohexylidène éthanol *290*

Figure107:Spectre RMN ^{1}H de l'éther méthyl cumylique.....*291*

Figure 108:Spectre RMN ^{1}H du chlorure de cumyle.....*292*

Liste des schémas

Schéma 1: Structures de l'isoprène (IP) et du pyrophosphate d'isopenténylе (IPP)..... *14*

Schéma 2: Exemples d'isoprénoïdes acycliques et cycliques. *15*

Schéma 3: Réaction catalysée par l'IPP isomérase: formation du DMAPP à partir de l'IPP selon Poulter[22]..... *16*

Schéma 4: Biosynthèse des composés isopréniques[33]. *18*

Schéma 5: Réaction de cyclisation du GPP en limonène en présence de cations divalents (Mt^{2+}). *19*

Schéma 6: Voie de synthèse de l'ent-kaurène et de l'abiétadiène[47, 48]..... *21*

Schéma 7: Coordination activante du DMAPP par un cation divalent (Mt^{2+}) selon Poulter[22]. *31*

Schéma 8: Etapes d'amorçage au cours de la biosynthèse du caoutchouc naturel. *32*

Schéma 9: Etape de propagation durant la biosynthèse du NR selon Tanaka[73]. *35*

Schéma 10: Exemples de monomères polymérisables par voie cationique. *38*

Schéma 11: Amorçage par un acide de Brönsted (HY) et réaction de terminaison par recombinaison avec le contre-anion (Y^-). *40*

Schéma 12: Amorçage par un acide de Lewis seul[128]. *41*

Schéma 13: Co-amorçage mettant en jeu un acide de Brönsted HY activé par un acide de Lewis MtX_n. *42*

Schéma 14: Amorçage par un amorceur RZ associé à un acide de Lewis MtX_n. *43*

Schéma 15: Equilibre entre des paires d'ions associés, séparés et libres..... *44*

Schéma 16: Réactions de terminaison par recombinaison avec le contre-anion (Z^-)..... *48*

Schéma 17: Représentation des réactions de transfert en polymérisation cationique. *49*

Schéma 18: Influence de la température sur l'addition électrophile..... *51*

Schéma 19: Représentation des isomères Z et E du 1,3-pentadiène. *55*

Schéma 20:Différentsmodesd'additionpossiblesdu 1,3-PD en polymérisation cationique (vert: favorable et rouge: défavorable)..... *55*

Schéma 21: Stabilisation du centre actif par un éther. *61*

Schéma 22:Formation de structures cycliques par réaction intramoléculaire (I) et par protonation de doubles liaisons des chaînes (II). *63*

Schéma 23: Formation de structures cycliques par cyclisation intramoléculaire en cours de polymérisation (cas des unités 1,4-). *66*

Schéma 24: Formation de structures cycliques par protonation des doubles liaisons des chaînes. *67*

Schéma 25: Isomérisation d'une double liaison de type 1,4. ..... *68*

Schéma 26: Réactions de branchement. *69*

Schéma 27: Exemples de réactions de cyclisation intramoléculaire (I) et par protonation (II). *70*

Schéma 28:Différentes modes d'additions possibles de l'isoprène en polymérisation cationique(en vert les additions les plus favorables)..... *72*

Schéma 29: Différents enchaînements de type 1,4- possibles en polymérisation de l'isoprène. *73*

Schéma 30: Structures des 1-alkyl-1,3-butadiènes et 2-alkyl-1,3-butadiènes. *78*

Schéma 31:Différents modes d'additions possibles du CPD en polymérisation cationique (en vert les additions les plus favorables). *80*

Schéma 32: Différents modes d'additions possibles du 1-MCPD en polymérisation cationique (en vert les additions les plus favorables)..... *82*

Schéma 33:Différents modes d'additions possibles du CHD en polymérisation cationique (en vert les additions les plus favorables). *84*

Schéma 34: Différentes modes d'additions envisageables du THI en polymérisation cationique(en vert les additions les plus favorables)..... *86*

Schéma 35: Exemples de cyclisation au cours de l'homopolymérisation cationique du 1,3-PD (a) et sa copolymérisation cationique avec IP (b)..... *88*

Schéma 36: Représentation des différents carbocations en bout de chaîne. *89*

Schéma 37: Voie de synthèse du 3,3-DMAOAc à partir du 3,3-DMAOH. *119*

Schéma 38 : Analogie entre le système d'amorçage de la biosynthèse et de l'approche bio-inspirée *121*

Schéma 39: Illustration du système de la biosynthèse et de l'approche bio-inspiré. *122*

Schéma 40: Mécanismes mis en jeu en polymérisation cationique des dérivés IPY par des homologues du 3,3-DMAPP en présence de $B(C_6F_5)_3$.....*126*

Schéma 41: Processus de formation de l'isoprène à partir d'un dérivé 3,3-DMAX *131*

Schéma 42: Mécanismes mis en jeu en polymérisation cationique des dérivés IPY par des homologues du 3,3-DMAPP en présence d'acides de Lewis.....*132*

Schéma 43: Mécanismes mis en jeu durant l'étape d'amorçage (AL:$B(C_6F_5)_3$). *148*

Schéma 44: Ionisation partielle du 3,3-DMAOH par $B(C_6F_5)_3$ et consommation du 3,3-DMAOH en tant que « monomère »;(AL:$B(C_6F_5)_3$). *149*

Schéma 45: Illustration de l'amorçage direct et de l'amorçage secondaire protonique....*156*

Schéma 46: Schéma réactionnel de la synthèse du 2-cyclohexylidène éthanol (cycloOH).*157*

Schéma 47: Relargage de protons par les complexes de $B(C_6F_5)_3$. *161*

Schéma 48:Synthèse du chlorure de cumyle à partir de l'α-méthylstyrène..... *171*

Schéma 49: Réactions de branchement par attaque d'une chaîne en croissance sur une insaturation d'une autre chaîne. *175*

Schéma 50: Réactions de couplage de type Friedel Crafts entre deux chaînes de poly(isoprène). *176*

Schéma 51: Incorporation d'une molécule d'α-méthylstyrène dans une chaîne de poly(isoprène). *176*

Schéma 52 : Modélisation des espèces actives, mises en jeu lors de la polymérisation cationique de l'isoprène par des systèmes DMAOH/$B(C_6F_5)_3$..... *178*

Schéma 53 : Réactions mises en jeu par action de $B(C_6F_5)_3$ sur les DMAOH, dans CD_2Cl_2 à 20°C..... *181*

Schéma 54:Représentation de la polymérisation cationique de l'isoprène amorcée par 3,3-DMAX en présence de divers acides de Lewis. *183*

Schéma 55 : Réactions mises en jeu entre 3,3-DMACl et $B(C_6F_5)_3$, en présence de DtBp dans CD_2Cl_2 à 20°C..... *189*

Schéma 56: Synthèse de l'éther méthyl cumylique. *192*

Schéma 57: Structure du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide. *218*

Schéma 58: Complexes de $B(C_6F_5)_3$avec des molécules d'eau. *219*

Schéma 59: Les acides de Brönsted du $B(C_6F_5)_3$..... *219*

Schéma 60 : Réactions secondaires induites par les protons issus des réactions de transfert (limitation à des séquences de type 1,4-trans)..... *225*

Schéma 61: Réaction acido-basique entre l'acide de Brönsted $H_2O.B(C_6F_5)_3$ et la base 2,6-di-tert-butyl-pyridine (DtBp). *233*

Schéma 62: Stratégie de synthèse pour l'élaboration de modèles élastomères bio-inspirés du caoutchouc naturel. *260*

Schéma 63 : Molécules cibles (MIOU)..... *261*

Schéma 64: Synthèse du Mono-Isocyanate Mono-Urée à espaceur C6 (MIMU-C6). *262*

Schéma 65 : Synthèse du Mono-Isocyanate Di-Urée à espaceur C6 (MIDU-C6). *263*

Schéma 66: Synthèse du Mono-Isocyanate Mono-Urée coudé (MIMU-coudé). *264*

Schéma 67 : Mécanisme réactionnel « idéal » de la thiol-ène radicalaire sur un poly(isoprène). *266*

Schéma 68 : Synthèse de l'acétate d'isopentényle[1, 2]. *285*

Schéma 69: Synthèse du DMAOAc à partir du DMAOH. *288*

Schéma 70: Synthèse du 2-cyclohexylidène éthanol à partir de l'acétate d'éthylcyclohexylidène[3]. *290*

Schéma 71 : Synthèse de l'éther méthyl cumylique à partir de l'α-méthylstyrène[4].....*291*

Schéma 72: Synthèse du chlorure de cumyle à partir de l'α-méthylstyrène[5].....*291*

Liste des tableaux

Tableau 1: Production mondiale du caoutchouc naturel(NR) et des caoutchoucs synthétiques (SRs) entre 2005-2009 (10^3 tonnes) (IRSG 2010)[66] 23

Tableau 2: Espèces végétales les plus importantes produisant du caoutchouc[57, 58, 72] 29

Tableau 3: Influence de la nature du métal de MtX_n sur la polymérisation de l'IBVE..... 45

Tableau 4: Systèmes d'amorçage faisant intervenir une base de Lewis 47

Tableau 5: Valeurs de α_H et α_C selon le type de réactions secondaires 69

Tableau 6: Composition de divers copolymères IP/IB 90

Tableau 7: Polymérisations par voie cationique de modèles de l'IPP 122

Tableau 8: Polymérisations cationiques de modèles de l'IPP 127

Tableau 9: Polymérisation cationique de l'isoprène 134

Tableau 10: Influence de la nature du contre-ion X du 3,3-DMAX.....137

Tableau 11: Influence de la concentration en réactifs sur la polymérisation cationique de l'IP.....143

Tableau 12 : Influence du rapport IP/3,3-DMAOH/$B(C_6F_5)_3$ 146

Tableau 13: Influence de la polarité du solvant sur la polymérisation cationique de l'IP à 20°C.....151

Tableau 14: Influence de la nature du solvant sur la polymérisation cationique de l'IP à 20°C.....152

Tableau 15: Polymérisation cationique de l'isoprène amorcée par le système cycloOH/$B(C_6F_5)_3$ dans le dichlorométhane à 20°C 157

Tableau 16: Influence de la température sur la polymérisation de l'isoprène 164

Tableau 17: Polymérisation cationique de l'isoprène amorcée par le système cycloOH/$B(C_6F_5)_3$.....165

Tableau 18: Polymérisation cationique de l'isoprène 171

Tableau 19: Polymérisation cationique de l'IP avec le système cumylOCH_3/$TiCl_4$/DtBp 194

Tableau 20: Polymérisation cationique de l'isoprène à -80°C avec le système CumylOCH_3/$TiCl_4$/DtBp 197

Tableau 21:Influence de du rapport IP/CumylOCH_3/$TiCl_4$ sur la polymérisation cationique de l'IP.....198

Tableau 22: Influence de l'ajout de base de Lewis.....201

Tableau 23: Influence de la polarité du solvant et de la température 220

Tableau 24: Influence de la concentration en réactifs 226

Tableau 25: Influence de l'ajout d'une base de Lewis (BL) 229

Tableau 26:Influence de l'ajout de dioxane sur la polymérisation cationique de l'isoprène 231

Tableau 27: Quantification de l'eau complexée avec $B(C_6F_5)_3$.....234

Tableau 28: Influence de l'ajout de base de Lewis (BL).....235

Tableau 29: Influence du rapport IP/ $B(C_6F_5)_3$ au cours de la polymérisation cationique de l'IP.....238

Tableau 30: Influence de la polarité du solvant et de la température au cours de la polymérisation cationique de l'IP par les traces d'eau associées à $B(C_6F_5)_3$.....239

Tableau 31: Les caoutchoucs à usages spéciaux et très spéciaux, Syndicat National du Caoutchouc et des Polymères (SNCP)[8]. 251

Tableau 32: Ordres de grandeurs de modules d'Young de matériaux en (10^9 Pa)[9].....252

Tableau 33 : Réaction de couplage entre le poly(isoprène) anionique et la cystéamine 267

Proposal title: Towards a bio-inspired synthesis of polyterpenes and biorubber homologues by cationic polymerization and chemical modification

Sum up: Although synthetic rubbers, including high *cis*-content polyisoprene (PIP), are used in a broad range of applications, they are far from achieving the performances of natural rubber (NR), a 100% 1,4-*cis* polyisoprene with very high molar mass. Therefore, NR produced exclusively by hevea (whereas more than 2,500 plant species are known to produce polyterpene-based polymers) is still dominant in many engineering applications since its exceptional properties grants this polymer a strategic resource material which holds a significant market share (about 45%).. The only alternative plant species under cultivation, *Parthenium argentatum*, also called guayule, produces a latex yielding rubber with properties close to those of hevea rubber, and marketed as "non-allergenic natural rubber" but with a higher cost complex extraction processes The NR biosynthesis process is described as a polymerization process involving a series of enzymatic reactions using isopentenyl pyrophosphate (IPP) as elementary building brick. Besides, synthetic PIPs with high *cis*-content were already produced from isoprene monomer by Ziegler-Natta, lanthanide-based or anionic-type polymerizations. Currently, no synthetic PIPs mimics the performance of NR, maybe because 100% 1,4-*cis* PIP could so far not been produced synthetically. A close inspection of the NR biosynthesis process led us to postulate that this latter is consistent with a transferless, stereospecific carbocationic-type polymerization mechanism.

We then propose to develop this new bio-inspired cationic-like polymerization approach with the aim to produce polyterpenes and then NR homologues of tailored molar mass and microstructure that could exhibit properties close to natural polyterpenes by using IPP homologues and isoprene as monomers, DMAPP homologues as initiators and Lewis acids to mimick the divalent cations (Zn^{2+}, Mg^{2+} or Mn^{2+}) that assist the enzymes during the initiation end activation steps. For the cationic polymerization of isoprene, oligomers with 1,4-*trans* and cyclized structures were obtained.
We also develop new routes to modify polyisoprenes obtained by anionic polymerization in order to establish hydrogen interaction. To this end, different urea groups were grafted and the modified polyisoprene exhibited elastomeric properties close to the one of a non-vulcanized NR obtained by latex coagulation.

Key words: natural rubber, polyisoprene, terpenes, biosynthesis, cationic polymerization, chemical modification, rheological properties

Titre: Approches bio-inspirées du caoutchouc naturel par polymérisation cationique et modification chimique

Résumé: Cette thèse a pour objectif de développer une nouvelle approche bio-inspirée des processus de polymérisation conduisant à la formation de polyterpènes et ultérieurement du caoutchouc naturel, un polyisoprène de structure purement 1,4-*cis* de forte masse molaire dont les propriétés sont encore inégalées par ses homologues synthétiques. Pour cette raison la production mondiale de caoutchouc naturel demeure stratégique et est toujours proche de 10 millions de tonnes, soit environ 45% de la demande mondiale annuelle en élastomères. Alors que les voies de synthèse développées jusqu'à présent pour accéder à des homologues du caoutchouc naturel sont basées sur la polymérisation par voie anionique ou par coordination de l'isoprène, l'approche suivie par la nature pour synthétiser les polyterpènes est basée sur la polymérisation à caractère cationique d'un autre monomère, le pyrophosphate d'isopentényle (IPP) qui est la brique de construction universelle de la famille des terpènes.

Le projet a pour objet de tenter de reproduire au plus près le procédé naturel et d'utiliser, d'une part, la voie cationique pour polymériser des modèles de l'IPP et l'isoprène en utilisant des homologues du pyrophosphate de diméthylallyle (DMAPP, amorceur employé par la nature) comme amorceurs et des acides de Lewis pour mimer les cations divalents (Zn^{2+}, Mg^{2+} or Mn^{2+}) qui assistent les enzymes au cours des étapes d'ionisation et d'activation mises en jeu au cours de la biosynthèse, afin d'accéder à des polyterpènes approchant la structure des produits naturels. Contrairement à la nature, nous avons obtenus des oligomères de structure 1,4-*trans* avec de plus, de nombreuses structures cyclisées.
D'autre part, nous avons également cherché à améliorer les propriétés d'un polyisoprène 1,4-*cis* obtenu par polymérisation anionique afin d'approcher celles du caoutchouc naturel. Nous avons développé une fonctionnalisation des chaines de polyisoprène 1,4-*cis* permettant d'ancrer des groupements urées susceptibles d'établir un réseau physique de liaisons hydrogènes. Nous avons montré que les polyisoprènes modifiés possèdent des propriétés viscoélastiques comparables à celles du caoutchouc naturel non vulcanisé obtenu par coagulation du latex.

Mots clés: caoutchouc naturel, polyisoprène, biosynthèse, polymérisation cationique, modification chimique, propriétés rhéologiques