

Université du Maine
Faculté des Sciences

LCOM-Chimie des Polymères
Unité de Chimie Organique Moléculaire et
Macromoléculaire-UMR CNRS n°6011

THÈSE

présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie et Physicochimie des Polymères

par

Sandrine RITOIT-GILLIER

**Réactions de coupure de chaînes pour la
valorisation des polyisoprènes sous forme
de cis-1,4-oligoisoprènes téléchéliques.**

Application au latex de caoutchouc naturel

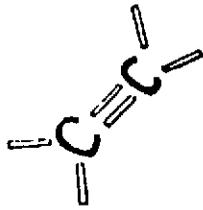
Soutenue le 18 Janvier 2001, devant la commission d'examen :

M ^r	C. Busnel	Professeur à l'Université de Rouen (M ^r -S ^t Aignan)	Rapporteur
M ^r	L. Fontaine	Professeur à l'Université du Maine (Le Mans)	Président
M ^r	A. Fradet	Professeur à l'Université P. et M. Curie (Paris VI)	Rapporteur
M ^{elle}	D. Reyx	Professeur à l'Université du Maine (Le Mans)	
M ^{me}	I. Campistron	Ingénieur CNRS à l'Université du Maine (Le Mans)	
M ^r	J. J. Flat	Ingénieur de Recherche à Ato Fina (Serquigny)	

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE LE MANS



M010331



Université du Maine
Faculté des Sciences

LCOM-Chimie des Polymères
Unité de Chimie Organique Moléculaire et
Macromoléculaire-UMR CNRS n°6011

THÈSE

présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie et Physicochimie des Polymères

par

Sandrine RITOIT-GILLIER

**Réactions de coupure de chaînes pour la
valorisation des polyisoprènes sous forme
de cis-1,4-oligoisoprènes téléchéliques.
Application au latex de caoutchouc naturel**

Soutenue le 18 Janvier 2001, devant la commission d'examen :

M ^r	C. Busnel	Professeur à l'Université de Rouen (M ^r -S ^t -Aignan)	Rapporteur
M ^r	L. Fontaine	Professeur à l'Université du Maine (Le Mans)	Président
M ^r	A. Fradet	Professeur à l'Université P. et M. Curie (Paris VI)	Rapporteur
M ^{elle}	D. Reyx	Professeur à l'Université du Maine (Le Mans)	
M ^{me}	I. Campistron	Ingénieur CNRS à l'Université du Maine (Le Mans)	
M ^r	J.- J. Flat	Ingénieur de Recherche à Ato Fina (Serquigny)	

*A mes Parents,
A ma Sœur,*

A mon Mari Eric,

A ma Famille et à tous ceux qui me sont chers,

En témoignage de ma profonde reconnaissance et de ma très grande affection.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire de l'Université du Maine (Unité de Recherche associée au CNRS n°6011) au sein de l'équipe dirigée par le professeur Danièle REYX.

Je suis très heureuse de pouvoir lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son équipe de recherche et pour la confiance qu'elle m'a accordée pour la réalisation de cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour les précieux conseils et les encouragements qu'elle n'a cessé de me prodiguer au cours de la réalisation de ce travail et pour m'avoir fait partager sa passion de la recherche.

Je tiens à remercier le Centre d'Etudes Franco-Indien pour la Promotion de la Recherche avancée (CEFIPRA) ainsi que le Fond Social Européen pour avoir financé ce projet.

Monsieur C. BUNEL, Professeur à l'Université de Rouen (Mont Saint-Aignan), Monsieur A. FRADET, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail en tant que rapporteurs et en participant à ce Jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie également Monsieur L. FONTAINE, Professeur à l'Université du Maine (Le Mans) et Monsieur J.-J. FLAT, Ingénieur de Recherche à Ato Fina (Serquigny), pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté de participer à ce Jury.

C'est avec une attention toute particulière que je remercie chaleureusement le Docteur Irène CAMPISTRON, Ingénieur au CNRS à l'Université du Maine, pour ses précieux conseils, son dévouement, son soutien et son enthousiasme toujours renouvelés dans l'élaboration de ce travail. Qu'elle trouve ici l'assurance de ma fidèle amitié et de ma grande reconnaissance.

Je suis très reconnaissante à Madame Véronique MONTEBAULT, Maître de conférences à l'Université du Maine et au Docteur Jean-Claude SOUTIF, Ingénieur de Recherche à l'Université du Maine, pour leur lecture critique du mémoire ainsi que pour leurs judicieux conseils.

A ces remerciements, je souhaite associer Monsieur Jean-Claude BROUSSE, Professeur Emérite, le Docteur Daniel DEROUET, Ingénieur de Recherche au CNRS, Monsieur Michel THOMAS, Ingénieur au CNRS et Monsieur Jean-Luc MONEGER, Assistant-Ingénieur, à l'Université du Maine, pour leur disponibilité et pour l'aide qu'ils m'ont apportée à divers degrés dans leurs domaines de compétences respectifs.

Je tiens également à remercier Mesdames Anita LOISEAU, Aline LAMBERT, Martine JEAN, Térésa THOMAS, Danièle CHOPLIN ainsi que Monsieur Jean-Bernard ORVOËN, pour leur aide et leur bonne humeur au quotidien.

Je ne voudrais pas oublier l'ensemble des chercheurs, enseignants, techniciens et secrétaires, ainsi que mes collègues de laboratoire, qui m'ont toujours apporté leur soutien avec beaucoup de gentillesse.

Je remercie très chaleureusement Stéphanie, Hanna, Véronique, Pascale, Sébastien, Geneviève, Jean-Luc et bien d'autres... avec lesquels j'ai eu le grand plaisir de passer ces années, pour leur amitié et leur soutien.

Je souhaite associer à ces remerciements mes amis extérieurs au Laboratoire pour leurs encouragements durant la réalisation de ce travail.

Enfin et surtout, je tiens à remercier profondément et exprimer toute ma gratitude à mon mari et à ma famille, pour leur soutien et les encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués. Sans eux, rien de tout cela n'aurait été possible et c'est avec toute mon affection que je leur dédie cette thèse.

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale

p 1

Chapitre I - Bibliographie

<u>Introduction</u>	p 3
I. Les caoutchoucs liquides téléchéliques	p 5
I.1. Les caoutchoucs liquides	p 5
I.1.1. Définition	p 5
I.1.2. Méthodes de dégradation permettant l'obtention de caoutchoucs liquides	p 6
I.2. Les caoutchoucs naturels liquides téléchéliques	p 8
I.2.1. Définition	p 8
I.2.2. Dépolymérisation du caoutchouc naturel en caoutchouc liquide téléchélique	p 11
I.2.2.1. Dépolymérisation en présence de systèmes d'oxydo-réduction ..	p 11
I.2.2.2. Dépolymérisation par voie photochimique.....	p 15
I.2.2.3. Dépolymérisation en présence de réactifs de clivages spécifiques aux doubles liaisons	p 21
I.3. Conclusion	p 25
II. Dégradation par modification du caoutchouc naturel dans son latex	p 27
II.1. Utilisation d'un latex de caoutchouc naturel	p 29
II.1.1. Caractérisation du latex	p 31
II.1.2. Stabilité du latex	p 33
II.1.2.1. Définition	p 33
II.1.2.2. Rôle de la couche protidique – Influence du pH	p 35
II.1.2.3. Evaluation de la stabilité	p 38
II.1.2.4. Stabilisation des latex	p 41

II.2. Modification du caoutchouc naturel dans son latex par époxydation	p 47
II.2.1. La réaction d'époxydation par les peracides	p 49
II.2.2. La réaction d'époxydation en phase latex	p 51
II.2.3. Conditions de spécificité de la réaction	p 52
II.3. Les réactions de clivage à l'acide periodique et aux periodates	p 56
II.3.1. Les periodates	p 57
II.3.2. Préparations et propriétés	p 58
II.3.3. La réaction de clivage	p 61
II.3.3.1. Clivage des glycols	p 61
II.3.3.2. Clivage des époxydes	p 61
II.3.3.3. Conditions de la réaction	p 62
II.4. Conclusion	p 63

Chapitre II-Réaction en solution pour la transformation de cis-1,4-PI en TPI

<u>Introduction</u>	p 65
----------------------------	------

A. Réaction de métathèse sur un cis-1,4 polyisoprène en vue d'obtenir des oligomères téléchéliques

A.I. Rappels bibliographiques sur la réaction de dégradation par

métathèse	p 69
A.I.1. La réaction de métathèse	p 71
A.I.1.1. Les catalyseurs	p 71
A.I.1.2. Le mécanisme métal-carbène	p 73
A.I.2. La réaction de dégradation par métathèse de polymères	p 75
A.I.2.1. Réactions intramoléculaires avec formation d'oligomères cycliques	p 75
A.I.2.2. Dégradation par réactions croisées intermoléculaires	p 75
A.I.2.3. Réactions secondaires	p 77

A.II. Etude de la spécificité de la réaction de métathèse	
sur le cis-1,4 PI	p 81
A.II.1. Influence du taux d'ester sur les réactions secondaires	
de cyclisation	p 83
A.II.2. Influence de l'agent de transfert sur les chutes de masses	p 84
A.II.3. Conclusion	p 85

B. Réaction de clivage à l'acide periodique sur des modèles du caoutchouc naturel époxydé

B.I. Identification des produits issus de l'époxydation et du clivage de modèles du NR	p 89
B.I.1. Produits issus de l'époxydation	p 89
B.I.1.1. Mélange 4-méthyl-oct-4-ène/4,5-époxy-4-méthyl-octane	p 89
B.I.1.2. Squalènes époxydés	p 91
B.I.1.3. Polyisoprènes époxydés PI30E τ et PI800E τ	p 95
B.I.2. Produits issus de l'action de l'acide periodique sur les modèles d'ENRτ	p 97
B.II. Spécificité de la réaction de clivage des oxiranes	p 103
B.II.1. Spécificité de la réaction sur le mélange MO/MOE	p 103
B.II.2. Spécificité de la réaction sur le SQE ₁₀₀	p 105
B.II.3. Spécificité de la réaction sur le SQE ₁₈	p 107
B.III. Sélectivité de la réaction de clivage vis-à-vis des oxiranes	
Cas de la réaction de l'acide periodique sur le squalène	p 111
B.IV. Transformation du polyisoprène de synthèse (PI800) en polyisoprène carbonyltéléchélique	p 117
B.IV.1. Action de l'acide periodique sur des polyisoprènes époxydés	p 118
B.IV.1.1. Efficacité comparée des oxydations dans le chloroforme et dans le THF pour la formation de polyisoprènes téléchéliques ...	p 118
B.IV.1.2. Ajustement des masses molaires des TPI par ajustement des taux d'époxydes τ dans les PIE τ	p 119

B.IV.2. Action de l'acide periodique sur le polyisoprène PI800	
dans le THF	p 121
B.IV.3. Etudes cinétiques comparées de l'oxydation des PIϵ et du PI	
dans le THF	p 123
B.V. Conclusion	p 125

Chapitre III – Réaction en latex pour la transformation du NR en TLNR

<u>Introduction</u>	p 127
I. Le latex de caoutchouc naturel	p 129
I.1. Le latex	p 129
I.2. Composition chimique	p 131
I.2.1. Le caoutchouc	p 131
I.2.2. Le tensioactif	p 131
I.3. Etude des conditions de stabilité du latex de caoutchouc naturel	p 133
I.3.1. Etude de la stabilité du latex de NR en présence d'acide formique	p 135
I.3.1.1. Influence de la concentration en bérol	p 135
I.3.1.2. Influence de la température	p 136
I.3.1.3. Influence de la vitesse d'addition de l'acide	p 137
I.3.1.4. Influence de la durée de réaction	p 138
I.3.2. Etude de la stabilité du latex de NR en présence d'acide periodique...	p 139
I.3.2.1. Influence de la concentration en bérol	p 139
I.3.2.2. Influence de la température	p 140
II. La réaction d'époxydation en phase latex	p 143
II.1. Mécanisme et principales réactions secondaires	p 143
II.2. Suivi de la réaction	p 145
II.2.1. Analyse RMN ^1H	p 145
II.2.2. Dosage des réactifs d'époxydation	p 145

II.3. Cinétique d'époxydation d'un latex de caoutchouc naturel	p 149
II.3.1. Epoxydation par des proportions variables du système HCOOH/H ₂ O ₂	p 149
II.3.2. Epoxydation par des proportions variables d'H ₂ O ₂ , à concentration constante en HCOOH	p 150
II.3.3. Cinétiques comparées de la consommation du peroxyde d'hydrogène et de la formation des époxydes	p 151
II.4. Caractérisation des latex d'ENRτ	p 153
II.4.1. Structure des constituants d'ENR τ	p 153
II.4.2. Stabilité et taille de particules des latex d'ENR τ	p 153
II.5. Préparation et caractérisation d'émulsions de squalène et de squalène époxydé	p 155
II.6. Conclusion	p 155
III. Clivage de latex de caoutchouc naturel époxydé	p 157
III.1. Suivi de la réaction	p 157
III.1.1. Caractérisation des produits de coupure	p 157
III.1.2. Cinétique de la réaction	p 157
III.2. Relation des conditions du clivage aux caractéristiques des LNRs ..	p 159
III.2.1. Action des periodates alcalins sur les ENR τ	p 159
III.2.2. Action de l'acide periodique sur les ENR τ	p 161
III.2.3. Action des periodates alcalins et de l'acide periodique sur les squalènes époxydés SQE ₁₈ et SQE ₁₉	p 163
III.2.3.1. Incidence de la nature de l'agent d'oxydation	p 163
III.2.3.2. Incidence de la température de réaction	p 165
III.2.3.3. Incidence de la proportion d'acide periodique	p 165
III.2.3.4. Incidence de la DRC de l'émulsion	p 167
III.2.3.5. Incidence de la durée de réaction	p 167
III.3. Clivage d'ENRτ par réaction avec l'acide periodique	p 169
III.3.1. Caractérisation des caoutchoucs naturels clivés dans le latex	p 171
III.3.2. Caractérisation du LNR et du TLNR issus du clivage d'ENR ₇ conduit respectivement dans le latex et dans le THF	p 173

III.3.3. Stabilité et taille de particules des latex de caoutchouc naturel

dégradé p 179

Conclusion p 181

Conclusion générale p 183

Partie expérimentale p 187

Annexes p 223

Références bibliographiques p 235

Glossaire

LISTE DES ABREVIATIONS

Produits

CTA :	Agent de Transfert de Chaîne
CTNR :	Caoutchouc naturel carboxytélechélique
ENR :	Caoutchouc naturel époxydé
EPI :	Polyisoprène époxydé
HTNR :	Caoutchouc naturel hydroxytélechélique
LNR :	Caoutchouc naturel liquide
LR :	Caoutchouc liquide
MCPBA :	Acide métachloroperbenzoïque
NR :	Caoutchouc naturel
NRL :	Latex de caoutchouc naturel
PB :	Polybutadiène synthétique
PI :	Polyisoprène synthétique
TA :	Tensioactif
THF :	Tétrahydrofurane
TLNR :	Caoutchouc naturel liquide télechélique
TLR :	Caoutchouc liquide télechélique
TPI :	Polyisoprène télechélique

Méthodes d'analyses et symboles

AE :	Analyse élémentaire
DRC :	Taux de caoutchouc sec
eq-alc :	Equivalents CH ₂ alcanes
M :	Masse
Pexp :	Partie expérimentale
phr :	Parties pour cent parts de caoutchouc

RMN : Résonance magnétique nucléaire
 δ (ppm) : échelle de déplacement chimique (en parties par million)
 I : intégration

rpm : Tours par minute

SEC : Chromatographie d'exclusion stérique

\overline{M}_n : masse molaire moyenne en nombre
 \overline{M}_p : masse molaire moyenne en poids
 I_p : indice de polymolécularité
 \overline{D}_{pn} : degré de polymérisation moyen en nombre
 \overline{N} : nombre moyen de coupures par chaîne
 V_e : volume d'élution
 V_h : volume hydrodynamique
 n : indice de réfraction

T : Température

t : Temps

UV : Spectroscopie dans l'ultraviolet

Introduction générale

La valorisation des hauts polymères, qu'ils soient synthétiques ou naturels, voire des déchets polymères, constitue un des centres d'intérêt de tout premier plan du Laboratoire. Le procédé de rupture de chaîne permettant d'accéder aux polymères liquides et plus particulièrement aux oligomères téléchéliques a retenu notre attention.

Cette voie est particulièrement prometteuse connaissant les nombreuses applications industrielles des polymères liquides : plastifiants réactifs, modificateurs de viscosité, adhésifs, et pour les oligomères téléchéliques : macromonomères, précurseurs de réseaux ou de copolymères à blocs difficilement accessibles par les voies de la copolymérisation classique.

Le Laboratoire s'est intéressé plus particulièrement à la valorisation du caoutchouc naturel par des voies d'oxydation conduisant à des caoutchoucs liquides, la méthode utilisée présentant en outre l'intérêt de pouvoir être conduite en milieu latex^{a)}. Cependant, dans ce cas, l'accès à des polymères téléchéliques par contrôle simultané des grandeurs molaires et des microstructures n'est pas réalisable, la nature chimique des extrémités de chaîne étant mal définie.

Par contre, des polybutadiènes carbométhoxytéléchéliques ont pu être obtenus par cométathèse de 1,4-polybutadiènes avec l'hex-3-ène dioate de diméthyle (DMHD), constituant l'agent de transfert de chaîne (CTA), en solution^{b)}.

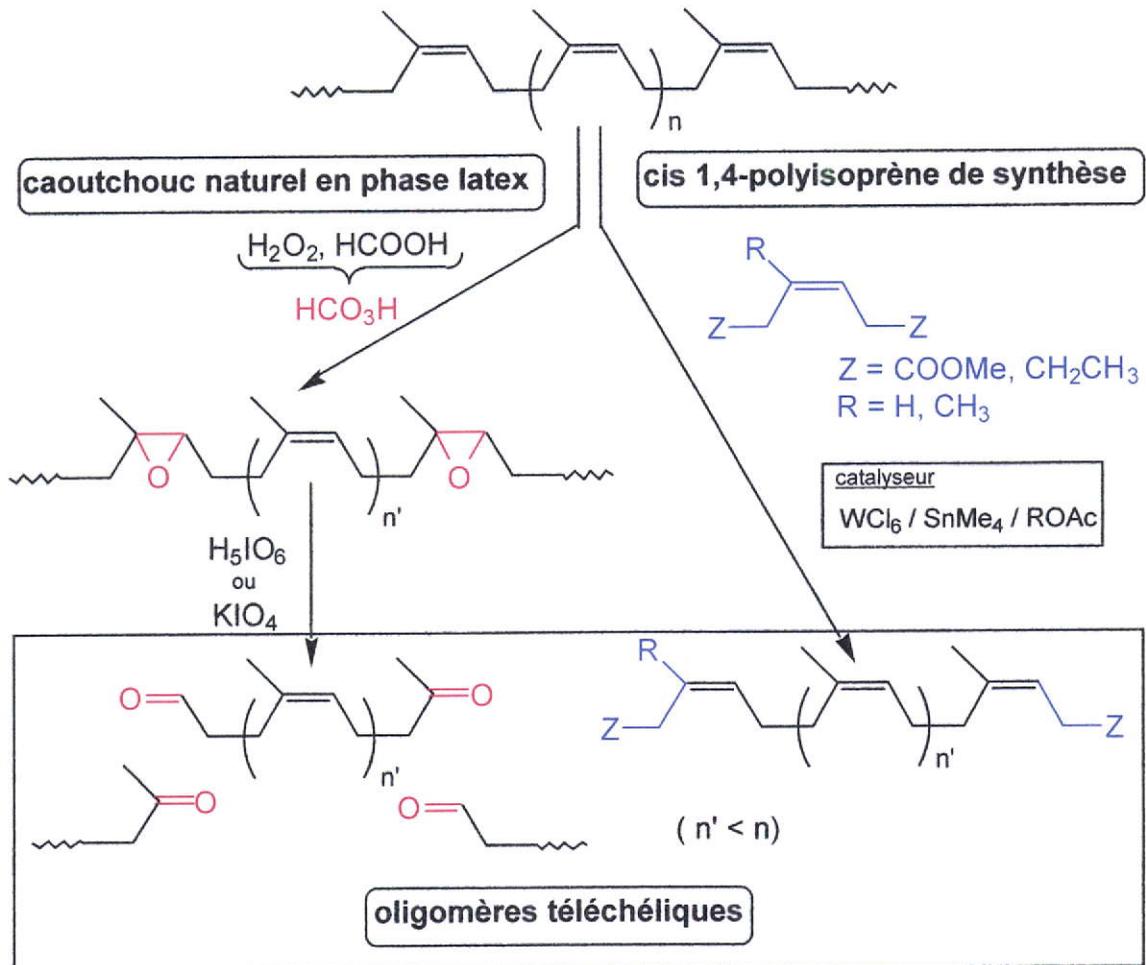
Dans le prolongement de ces travaux, cette étude a été focalisée sur les possibilités d'appliquer au caoutchouc naturel des réactions de cométathèse et des réactions d'oxydation spécifiques conduisant à la formation d'extrémités fonctionnelles. De plus, dans le choix des méthodes d'oxydation, nous nous sommes attachés à sélectionner des réactions pouvant être effectuées en milieu latex. Ceci a conduit à choisir le clivage spécifique par l'acide periodique des oxiranes de polyisoprènes époxydés.

a) R. Pautrat, J. Marteau, Brevet français **Fr. 7403052** (1974) ; R. Pautrat, *Rev. Gen. Caoutch. Plast.*, **600**, 91 (1980) ; J.C. Brosse, G. Boccaccio, R. Pautrat, "Powdered liq. thermplast. nat. rubber" *Proc. Symp. Malay. Rubb. Res. Dev. Board*, 195 (Phuket, Thaïlande, 1981)

b) D. Reyx, I. Campistron, *Makromol. Chem.*, **187**, 2801 (1986) ; D. Reyx, I. Campistron, *Makromol. Chem.*, **191**, 251 (1990)

DEGRADATION OXYDANTE

METATHÈSE



Les objectifs fondamentaux de cette étude sont, d'une part, de valider une nouvelle stratégie de préparation de macromonomères de type oligoisoprène téléchélique à partir de polyisoprènes synthétiques et de caoutchouc naturel et, d'autre part, de contribuer à la compréhension des processus de modification chimique des polymères lorsqu'ils sont dispersés dans des latex réactifs.

Sur le plan appliqué, cette thèse se situe dans les objectifs d'intérêt environnemental du Laboratoire concernant la valorisation ou le recyclage de hauts polymères par utilisation de réactions de coupure de chaîne et le développement de méthodes de transformation de polymères dispersés dans des latex réactifs permettant de s'affranchir des inconvénients liés à l'utilisation des solvants.

La partie bibliographique a donc été orientée sur le latex de caoutchouc naturel et l'état des connaissances concernant les méthodes de coupure de chaîne par oxydation. Après avoir testé les possibilités de transformer les cis-1,4-polyisoprènes en oligoisoprènes carbométhoxytéléchéliques par cométathèse, nous avons orienté les travaux vers l'étude du clivage oxydant des oxiranes dans les cis-1,4-polyisoprènes époxydés et le caoutchouc naturel époxydé (schéma).

La définition des structures des produits de la réaction de clivage attendue et des réactions secondaires est réalisée à l'aide de molécules modèles des 1,4-polyisoprènes.

La validation de la méthode est effectuée en solution sur des polyisoprènes de synthèse à haute teneur en structure cis-1,4. Le contrôle des grandeurs moléculaires, permettant de vérifier les chutes de masses et le caractère statistique de la dégradation, est suivi par la Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC). Les analyses spectrométriques (RMN) permettent le contrôle des microstructures pour la vérification de la spécificité de la réaction et de la fonctionnalité des oligomères obtenus.

Pour ce qui concerne la réaction en milieu latex, l'incidence de la mise en œuvre des réactifs d'époxydation et de clivage des oxiranes sur la stabilité des latex est suivie par pHmétrie. La mise au point du suivi des réactions est effectuée par dosage des agents oxydants au cours du temps et par analyses chromatographique (SEC) et spectroscopique (RMN) de prélèvements.

L'ensemble des résultats est analysé dans l'optique d'obtention de cis-1,4-oligoisoprènes téléchéliques.

Chapitre I

Bibliographie

Introduction

[1-5]

Le caoutchouc naturel (ou NR) a été découvert et utilisé pour la première fois en Amazonie. C'est là que les indiens lui donnèrent le nom qu'on lui connaît "Caucu" autrement dit "l'arbre qui pleure" qui, adopté par la langue française, est devenu "caoutchouc".

Cette matière première de base qui, à l'heure actuelle, est essentielle à notre mode de vie quotidien et fait vivre des dizaines de millions de personnes dans le monde, a contribué largement au développement économique et industriel de la planète. De quelques milliers de tonnes au début du siècle, sa production a atteint presque 6 millions de tonnes en 1996.

Par ses propriétés d'élasticité, de résistance à l'usure et à la chaleur, le caoutchouc naturel se révèle indispensable dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique, l'automobile, la mécanique (courroies, joints d'étanchéité), le domaine médical (gants de chirurgie ou d'examen), les adhésifs, etc. Plus de 2500 produits fabriqués à partir de caoutchouc naturel ont pu être dénombrés, le secteur du pneumatique représentant à lui seul 70 % de l'utilisation industrielle de l'offre de caoutchouc naturel dans le monde. Ses bonnes propriétés physiques ne suffisent pourtant pas à lui assurer sa suprématie. La variabilité importante du produit d'origine végétale, soumis par ailleurs à l'environnement climatique, aux conditions de saignées et de récolte, ne garantit pas la régularité et la qualité toujours égale des approvisionnements destinés au monde industriel, ceci étant particulièrement important dans l'industrie du pneumatique.

Dès 1909, une alternative au caoutchouc naturel voit le jour avec Fritz Hoffman qui parvint à réaliser la synthèse du polyisoprène. Au cours de la première guerre mondiale et plus encore au cours du second conflit mondial, l'Allemagne répondit aux différents blocus en créant des unités de production de caoutchouc synthétique, de type «Buna». Toujours au cours du second conflit mondial et alors que les sources d'approvisionnement en caoutchouc naturel étaient coupées par le Japon, les USA ont bâti en trois années une industrie du caoutchouc synthétique, à base d'alcool puis de pétrole, pouvant couvrir leurs besoins. A partir de 1945, l'augmentation très importante de la demande de caoutchouc ne pouvait être satisfaite par le seul caoutchouc naturel tant le temps nécessaire à la mise en place d'une nouvelle unité de production était long (8 à 9 ans).

Dès lors, les caoutchoucs synthétiques prennent le pas sur le caoutchouc naturel et, en 1963, la consommation de caoutchouc synthétique l'emportait sur celle de caoutchouc naturel en termes de tonnage.

Depuis une dizaine d'années, les parts respectives de consommation se sont stabilisées. En 1995, la part de consommation de caoutchouc synthétique représentait, avec 9 250 000 tonnes, 61% du montant total de la consommation de caoutchouc dans le monde et celle du caoutchouc naturel représentait, avec 5 870 000 tonnes, 39 % de la consommation totale, après un point bas de 31 à 32 % au début des années 1970.

Les spécificités techniques du NR et du caoutchouc synthétique réservent à chacun certains domaines d'utilisation. La concurrence entre les deux produits ne joue que sur un tiers du marché, les tonnages très importants utilisés pour la fabrication de pneumatiques étant, en fait, un mélange des deux, en pourcentage variable selon la destination des pneumatiques fabriqués et les procédés des différents fabricants. Le caoutchouc synthétique demeure néanmoins un concurrent redoutable pour le caoutchouc naturel et, face à cela, dans les années 70, différents programmes de développement visant à revaloriser le NR face aux synthétiques, ont été mis en place :

D'une part, attentifs aux exigences des manufacturiers qui demandaient des produits stables et économiques, les chercheurs en agronomie tropicale - spécialisés dans l'hévéa culture - se sont employés à améliorer la productivité de l'hévéa par des interventions génétiques et à exploiter plus rationnellement l'arbre grâce à des méthodes d'évaluation de l'état des plantations et à des méthodes de saignées plus efficaces et plus économiques. Les chercheurs visent aussi à réduire la variabilité des propriétés technologiques du caoutchouc. Tel est le rôle, par exemple en France, du CIRAD-CP (centre de Coopérations Internationales en Recherche Agronomique pour le Développement – Culture Perenne) ou en Malaisie du RRIM (Rubber Research Institute of Malaysia).

D'autre part, un programme plus vaste de recherche élaboré par l'IRRDB (International Rubber Research and Development Board) et financé par l'ONUDI (Organisation des Nations Unies pour le Développement Industriel), a cherché à accroître la compétitivité du caoutchouc naturel vis-à-vis des élastomères de synthèse par la mise au point de nouvelles formes de présentations du NR : poudre, thermoplastique et liquide, visant à faciliter son transport et sa transformation mais aussi à développer de nouveaux matériaux polymères. C'est dans cette optique qu'a été développé le caoutchouc naturel sous sa forme liquide.

En effet, le caoutchouc naturel généralement conditionné sous forme solide lors de son importation, doit subir lors de l'usinage une première étape de ramollissement mécanique afin de réduire sa masse molaire et sa haute viscosité pour que, lors du mélangeage avec les ingrédients nécessaires à la fabrication des produits finis, l'homogénéisation soit meilleure et apporte aux produits finis de meilleures propriétés.

Cette étape de ramollissement mécanique nécessitant un maximum d'énergie et l'utilisation de machines lourdes et coûteuses, il a été envisagé l'utilisation de ces matériaux de plus faible masse molaire et donc de plus faible viscosité. Appelés caoutchoucs liquides ou "coulables", ils permettent une mise en œuvre plus facile et moins coûteuse en énergie avec l'utilisation d'équipement légers et automatisés.

Si, de plus, ces caoutchoucs liquides sont téléchéliques, ils présentent un intérêt supplémentaire comme macromonomères susceptibles d'être polymérisés avec des comonomères divers et variés, ce qui multiplie considérablement les domaines d'application envisageables pour ces caoutchoucs.

Après avoir défini les notions de caoutchouc liquide et caoutchouc liquide téléchélique, nous développerons dans cette première partie, les différentes méthodes décrites dans la littérature pour obtenir ces caoutchoucs à partir plus particulièrement du caoutchouc naturel.

I. Les caoutchoucs liquides téléchéliques

I.1. Les caoutchoucs liquides

I.1.1. Définition

Avant d'entrer dans le détail des méthodes qui permettent d'obtenir ces caoutchoucs liquides, il paraît utile d'identifier quatre grands types de caoutchoucs dépolymérisés en fonction de leur degré de dégradation [6] :

Type I : Les caoutchoucs qui ont subi une dégradation très limitée ($\overline{M_w} = 400\ 000-1000\ 000$). Le but ici est de réduire la viscosité du matériau de départ et de minimiser voire éliminer la formation de gel pour faciliter la mise en œuvre lors du procédé de transformation.

Type II : Les caoutchoucs moyennement dégradés ($\overline{M_w} = 150\ 000$ à $400\ 000$). Ces matériaux mous et collants avec des propriétés adhésives améliorées sont les éléments de base pour les latex adhésifs industriels.

Type III : Les caoutchoucs fortement dégradés ($\overline{M_w} < 150\ 000$). Très visqueux et liquides, ils sont nommés caoutchoucs liquides ou "coulables" (ou LR = Liquid Rubber). Le sigle LNR (Liquid Natural Rubber) est utilisé pour désigner les formes liquides du caoutchouc naturel.

Type IV : Les caoutchoucs presque totalement dégradés, constitués de molécules organiques de masse inférieure à 500. Ils sont obtenus par des méthodes de pyrolyse [7-8]. Très intéressants d'un point de vue chimique puisqu'ils permettent de comprendre la nature exacte des liaisons contenues dans le polymère, ils n'ont cependant trouvé aucun développement commercial.

Dans cette étude bibliographique, nous porterons l'accent sur les méthodes de dégradation conduisant aux caoutchoucs naturels liquides et plus particulièrement celles conduisant aux caoutchoucs naturels liquides téléchéliques (ou TLNR = Telechelic Liquid Natural Rubber)

I.1.2. Méthodes de dégradation permettant l'obtention de caoutchoucs liquides

L'obtention de caoutchoucs sous leur forme liquide n'est pas un concept nouveau puisque dès 1923, le premier caoutchouc naturel liquide dénommé DPR fut produit en faible tonnage par une méthode développée par K.V. Hardman. Cet élastomère liquide trouva ses premières applications dans la fabrication de pinceaux.

Les plus vieilles méthodes utilisées pour la fabrication de LR sont la mastication et la pyrolyse qui se font généralement sur la forme solide du caoutchouc.

Par mastication à 60°C-80°C, le caoutchouc naturel, en présence de sels de métaux lourds, "accélérateurs de mastication", comme le linoléate ou le naphtéate de cobalt, était dépolymérisé jusqu'au degré de dégradation voulu. Un LR connu sous le nom de "Rubbone" avait été obtenu de cette façon et se présentait sous la forme d'une colle visqueuse de couleur jaune à orange-rouge et contenait un taux d'oxygène d'environ 10% (soit 0,001%-0,6% d'hydroperoxydes, environ 0,3% de carbonyles, 0,6-1,5% d'esters, 3,3%-4,0% d'aldéhydes et environ 6% de cétènes (=C=O)) [9]. Cependant, par cette méthode, les produits obtenus ont une distribution moléculaire large et non contrôlable.

L'autre méthode développée est le chauffage du caoutchouc naturel de 110°C à 140°C pendant plusieurs heures ou de 250°C à 300°C pendant moins longtemps [10, 11]. Par ces thermolyses, un ramollissement de la matière est obtenu mais, en plus des décompositions, ont lieu des réticulations et des recombinaisons qui empêchent le contrôle de la distribution de la masse molaire.

Conclusion :

Les méthodes mécaniques et thermiques décrites donnent des LR contenant encore des doubles liaisons dans leur chaîne, qui permettent une vulcanisation ultérieure [11]. Comme cela a été dit auparavant, leur forme liquide permet d'améliorer l'homogénéité du mélange avec les ingrédients de vulcanisation à l'aide d'équipements légers et automatisés d'un faible coût d'investissement.

Cependant, ces méthodes ne permettent pas d'obtenir des molécules de structure connue et de masse molaire contrôlée. De plus, les groupes terminaux non réactifs se comportent comme des chaînes pendantes non réactives et confèrent aux vulcanisats des propriétés mécaniques faibles.

Il est à noter que de nombreuses améliorations concernant les ingrédients de mise en œuvre des LR donnent actuellement de meilleurs vulcanisats avec de meilleures propriétés mécaniques que l'on utilise pour la fabrication de films, d'adhésifs et de produits de revêtement.

Des diamines organiques telles la diéthylènetriamine ou la triéthylènetétramine sont utilisées comme agents de vulcanisation et des diesters de glycidyle, ou les éthers correspondants, servent d'agents renforçants [12].

Actuellement, la technologie des LR connaît une nouvelle ère avec le développement de caoutchoucs liquides téléchéliques (ou TLR) possédant des groupes terminaux réactifs qui peuvent ensuite être utilisés pour des extensions de chaîne.

Ces nouveaux produits sont connus sous le nom de caoutchoucs liquides téléchéliques et en particulier le TLNR pour le caoutchouc naturel.

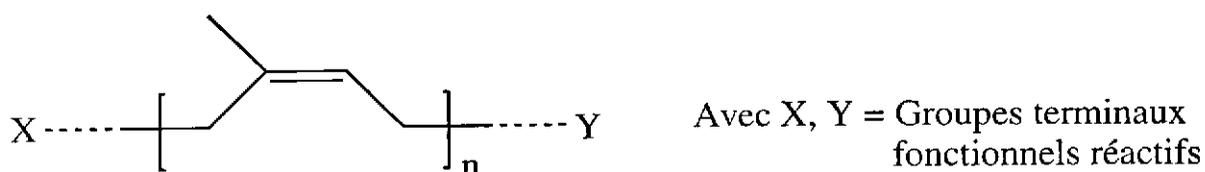
I.2. Les caoutchoucs naturels téléchéliques

I.2.1. Définition [13]

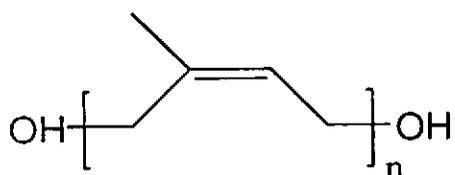
Le terme téléchélique a été proposé par Vraneck et Hsieh [14] pour définir des polymères de faible masse molaire possédant deux groupements terminaux fonctionnels. De nos jours, ce terme est également utilisé pour des oligomères possédant deux ou plus de deux groupements fonctionnels par chaîne.

Le Caoutchouc Naturel Liquide Téléchélique (ou TLNR) est un caoutchouc naturel de faible masse molaire ($\overline{M}_n = 100$ à 10 000) possédant des groupements terminaux réactifs, capables de réagir dans des réactions d'extension de chaîne ou de réticulation.

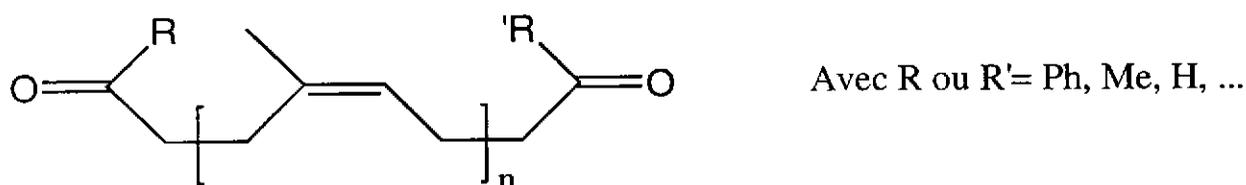
Ils sont représentés de la façon suivante :



On peut citer comme exemple le Caoutchouc Naturel HydroxyTéléchélique ou HTNR :



Mais aussi le Caoutchouc Naturel CarbonylTéléchélique ou CTNR :



Les recherches sur les TLNR ont débuté dans les années 70. Aujourd'hui, des TLNR possédant des hydroxyles, carbonyles, phénylhydrazones, hydroperoxydes sont préparés par des procédures que l'on développera plus loin. Mais actuellement, ces produits ne sont pas commercialisés. De plus, les études réalisées ne permettent pas de connaître les structures secondaires de ces produits, comme cela a été réalisé sur les polybutadiènes hydroxytéléchéliques.

Aujourd'hui, seuls des TLNR obtenus par action du couple phénylhydrazine/O₂ donnant des produits comportant des groupes phénylhydrazone et oxygénés en extrémités de chaîne sont produits à l'échelle d'une unité pilote en Côte d'Ivoire. Cette méthode sera également développée plus loin dans cet exposé.

Face à cela, un panel important de caoutchoucs liquides téléchéliques synthétiques (ou TLSR) existent depuis le début des années 70. Quelques exemples sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Exemples de caoutchoucs liquides téléchéliques

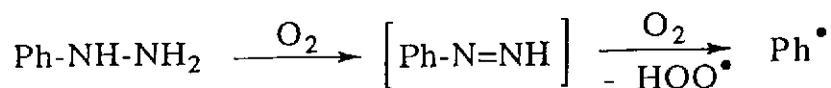
<u>Caoutchouc</u> :	<u>Nom</u> :
Polybutadiène hydroxytéléchélique	HTBD
Polybutadiène téléchélique bromé	BTBD
Polybutadiène carboxytéléchélique	CTBD
Styrène-butadiène hydroxytéléchélique	HTSBR
Acrylonitrile-butadiène hydroxytéléchélique	HTNBR
Acrylonitrile-butadiène carboxytéléchélique	CTNBR
Acrylonitrile-butadiène téléchélique vinylique	VTNBR
Acrylonitrile-butadiène téléchélique aminé	ATNBR

Ces produits ont des masses molaires compris entre 1 000 et 20 000 et des fonctionnalités moyennes allant de 1,9 à 2,8. Les propriétés des vulcanisats obtenus avec ces caoutchoucs dépendent d'ailleurs de la distribution de la masse molaire de ces TLSR [4, 15, 16].

E. Sheard mentionne également plus de 135 références de LR commercialisés aux Etats Unis en 1972 [17].

Nous allons maintenant passer en revue les différentes méthodes de dégradation du caoutchouc naturel qui permettent d'obtenir des TLNR.

Oxydation de la phénylhydrazine par le *Processus A*



Processus de rupture de chaîne initié par les radicaux Ph^\bullet

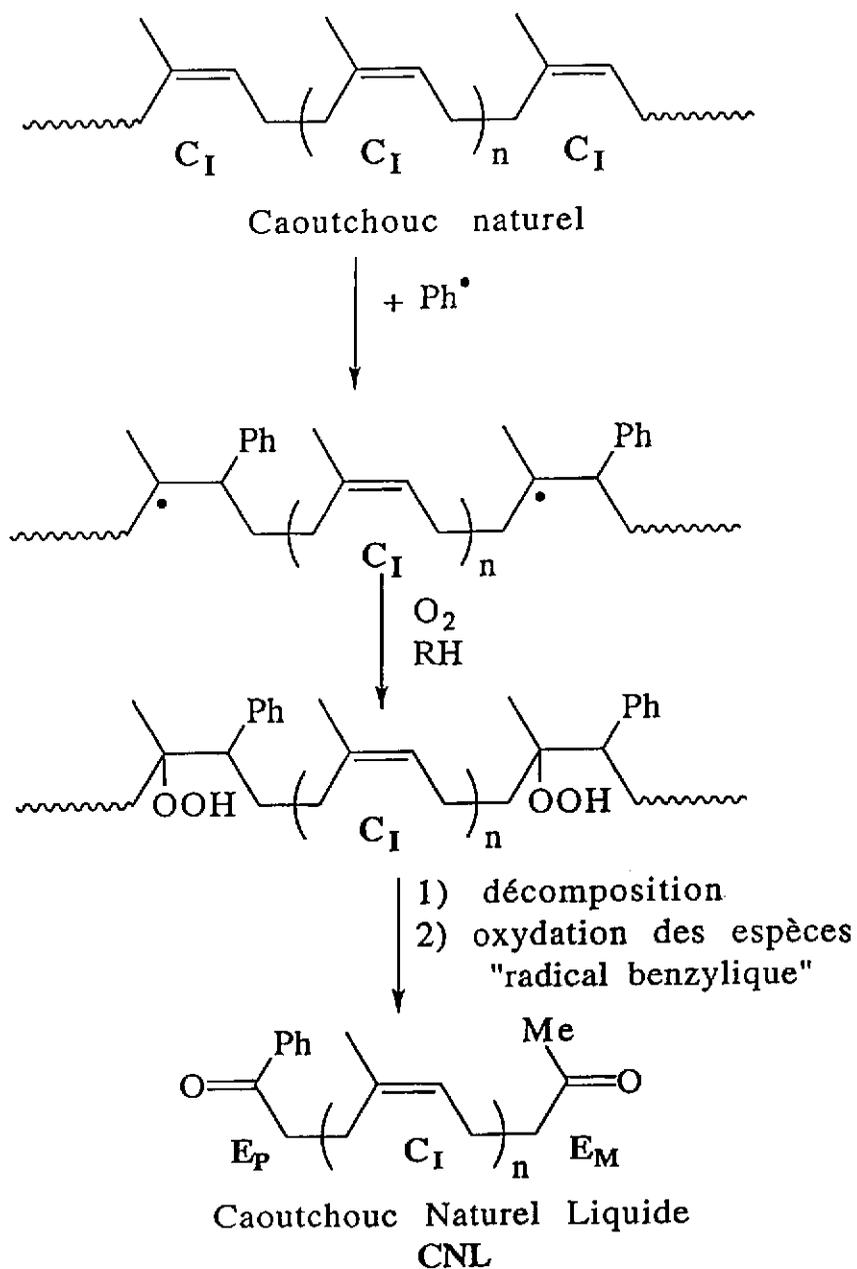


Schéma I.1 : "Processus A" d'oxydation de la phénylhydrazine et mécanisme de rupture de chaîne avec formation d'extrémités E_P et E_M

I.2.2. Dépolymérisation du caoutchouc naturel en caoutchouc liquide téléchélique

Les méthodes qui vont être développées reposent sur la dégradation contrôlée ou dépolymérisation de la chaîne de caoutchouc naturel (ou NR) via une scission oxydante par voie chimique ou photochimique. Trois grandes catégories permettent de classer les méthodes répertoriées :

- ↳ les méthodes utilisant des systèmes d'oxydo-réduction ou systèmes redox,
- ↳ les oxydations photochimiques,
- ↳ les oxydations en présence de réactifs de clivage spécifique des doubles liaisons.

I.2.2.1. Dépolymérisation en présence de systèmes d'oxydo-réduction

Ces méthodes, très largement développées depuis 1974, utilisent des mélanges appropriés d'agents oxydants et d'agents réducteurs. Ainsi, l'emploi d'un agent d'oxydation tel un peroxyde organique ou le peroxyde d'hydrogène, couplé avec un réducteur comme la phénylhydrazine ou un acide sulphanilique, permet la dépolymérisation du NR en phase latex ou en solution, en obtenant un TLNR contenant des groupes phénylhydrazone, carbonyle ou hydroxyle selon le système redox employé [18-21]. D'autres méthodes utilisent l'oxygène atmosphérique en présence de phénylhydrazine et de chlorure ferrique [19], ou l'oxygène en présence de phénylhydrazine en phase latex [20,21]. Cette dernière méthode permet l'obtention à partir de latex de NR, de LNR dont la structure cis-1,4 du PI de départ est conservée, et les masses moyennes obtenues se situent entre 3 000 et 20 000.

De nombreux travaux réalisés afin d'améliorer la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de cette dépolymérisation [22-25] ont permis de mettre en évidence la compétition entre deux processus d'oxydation de la phénylhydrazine :

↳ Le processus A (schéma I.1) résultant de l'action directe de l'oxygène sur la phénylhydrazine et qui explique la rupture de la chaîne de polyisoprène au niveau des hydroperoxydes formés, donnant lieu à la formation de cétones (E_M pour les extrémités Méthylcétones et E_P pour les extrémités Phénylcétones).

↳ Le processus B (schéma I.2) résultant de la réaction de la phénylhydrazine avec les extrémités E_M et E_P et qui est à l'origine d'un processus cyclique d'oxydation.

Ce dernier, bien que limitant les ruptures, augmente cependant l'efficacité de la dégradation en limitant les pontages intermoléculaires.

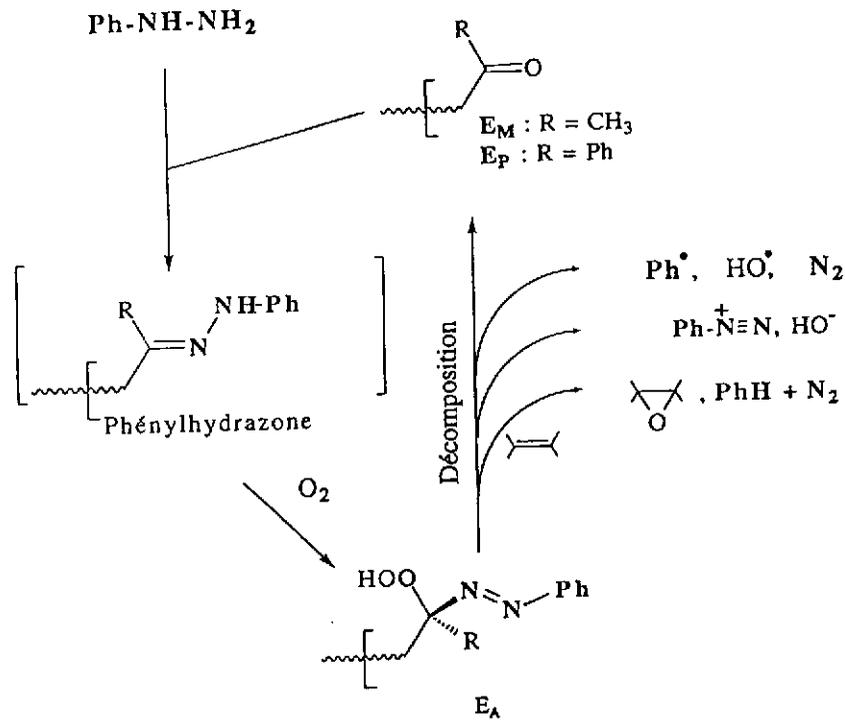


Schéma I.2 : "Processus B" d'oxydation de la phénylhydrazine par transformation des extrémités E_P et E_M en extrémités α -(phénylazo)-hydroperoxyde (E_A) et espèces réactives susceptibles d'être produites par décomposition de E_A

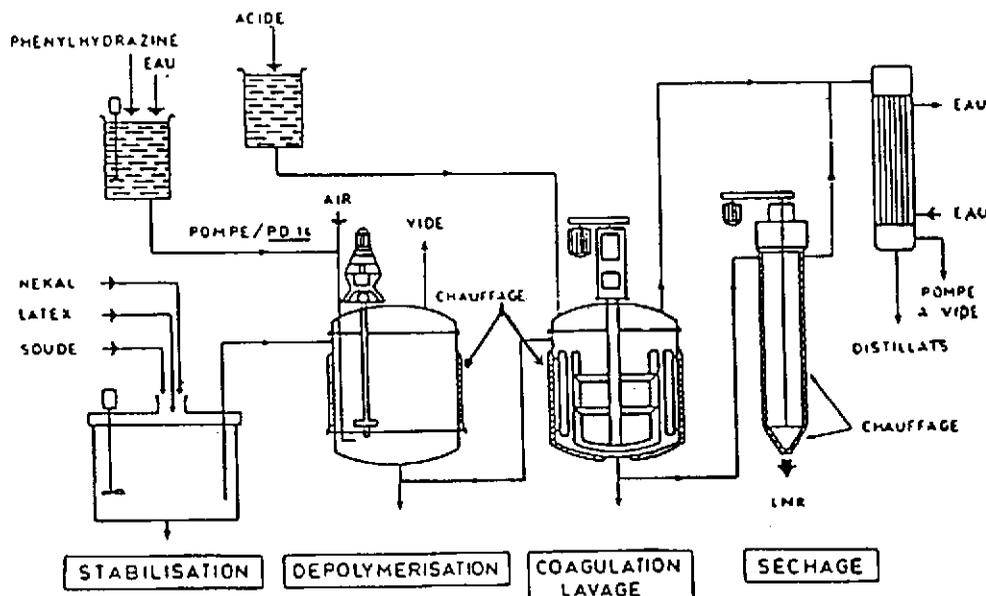


Schéma I.3 : Représentation d'une unité de préparation du caoutchouc naturel liquide "IRPRENE" à partir d'un latex de caoutchouc naturel

Cette méthode a fait l'objet d'un développement au stade pilote en Côte d'Ivoire. Cette installation est opérationnelle depuis 1985 et a une capacité de production de 20/30 tonnes d'"IRPRENE" (nom donné au TLNR produit) par an (schéma I.3).

D'autres systèmes redox sont donnés dans la littérature. On peut citer par exemple le travail de K.F. Gazeley et coll [26] qui a également fait l'objet d'un brevet. Cette méthode utilise le système redox $[H_2O_2/ NaClO_2]$ ou $[H_2O_2/ NaNO_2]$ sur le latex de NR. Le taux de coupure étant contrôlé par la concentration en réactifs et les conditions de traitement, il est possible d'obtenir des LNR de type I-II-III comme définis précédemment.

Gazeley propose également de dépolymériser un latex de caoutchouc naturel époxydé, sachant que, de cette façon, le peroxyde d'hydrogène utilisé pour l'époxydation reste dans le milieu et il suffit simplement d'augmenter le pH du latex à un pH neutre et d'ajouter le 2^{ème} réactif de dépolymérisation $[NaClO_2$ ou $NaNO_2]$. Les produits obtenus ont de meilleures propriétés adhésives à cause de la haute température de transition vitreuse du caoutchouc époxydé.

Citons également le travail de Y. Tanaka et coll, mis en brevet plus récemment [27], qui utilise un latex de caoutchouc naturel déprotéinisé stabilisé par un tensioactif, et qui est dépolymérisé en présence d'un composé carbonylé (ex : formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, méthyléthylcétone) et soumis à l'oxydation par l'air en présence d'un système générant des radicaux libres. Parmi les systèmes générateurs de radicaux libres utilisés, on trouve des systèmes redox associés à une base (H_2O_2/Fe^{II} ou $K_2S_2O_8 / Na_2SO_3$), mais également des systèmes composés de peroxydes ($BzO_2H/K_2S_2O_8$).

Cette méthode permet d'obtenir des TLNR de masse molaire compris entre 2 000 et 50000, leur distribution est relativement étroite (≤ 4) et aucunes réactions secondaires importantes telles des époxydations ou des réactions d'isomérisation, qui diminueraient les propriétés du caoutchouc, ne sont observées. De plus, ces produits sont sans protéines, et donc sans risque d'allergie, inodores et incolores. En effet, les auteurs expliquent la coloration marron des divers TLNR par l'oxydation des protéines présentes dans le latex lors de la dégradation. Le TLNR ainsi obtenu peut donc être utilisé pour des applications domestiques où il y a contact avec la peau.

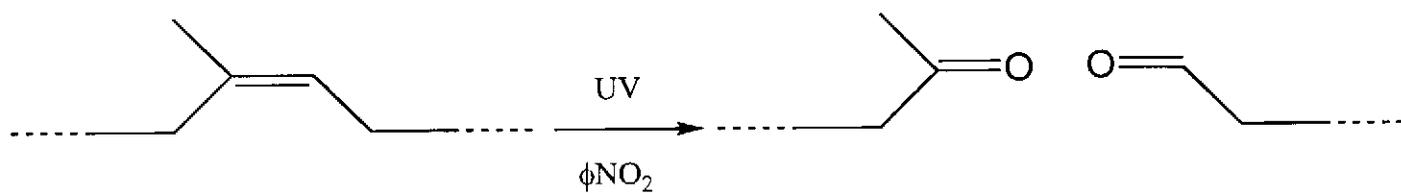


Schéma I.4: Dépolymérisation par scission photochimique proposée par Cunneen

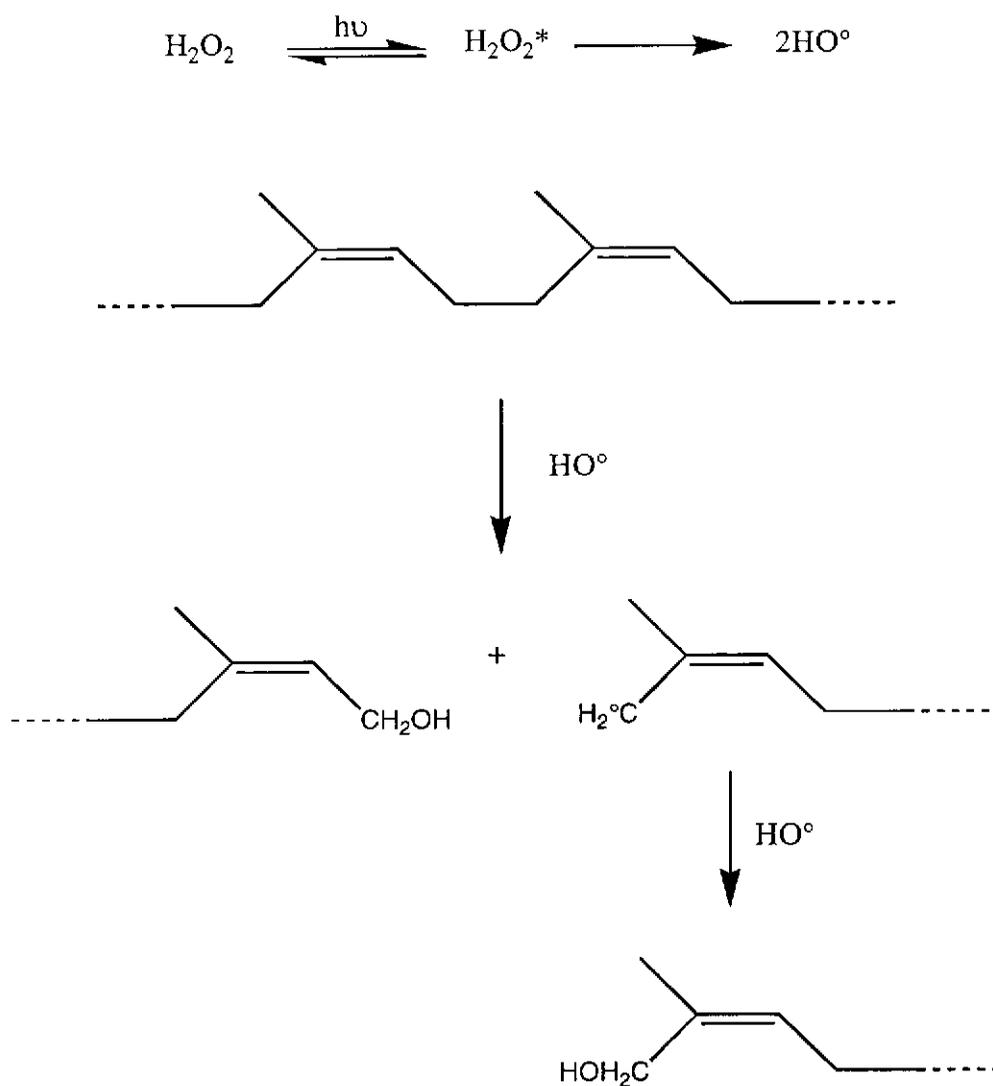


Schéma I.5 : Mécanisme de scission photochimique proposé par Ravindran

I.2.2.2. Dépolymérisation par voie photochimique

La dégradation contrôlée par photochimie du caoutchouc naturel s'est d'abord développée en solution.

Dès 1966, Rabeck [28] propose une méthode de dégradation du NR en solution dans le benzène, en présence de la thiobenzophénone comme photosensibilisateur et sous irradiation dans l'ultraviolet.

Puis J.I. Cunneen [29] a décrit une méthode où le caoutchouc naturel en solution était irradié sous ultraviolet, en présence de nitrobenzène comme photosensibilisateur, pour donner des oligomères de \overline{Mn} d'environ 3 000 et de structure chimique mal définie avec, en extrémité de chaîne, un aldéhyde et une cétone. La réaction qu'il propose, donnée sans détail de mécanisme est représentée sur le schéma I.4.

En 1986, le NR a été dépolymérisé par Ravindran [30], en solution dans le toluène sous UV, pour donner un caoutchouc liquide hydroxytélchélique (ou HTNR), incolore, de \overline{Mn} 5000 et 8700, avec respectivement le méthanol et le THF comme co-solvant. Ce procédé de dégradation conserve la stéréorégularité du caoutchouc naturel de départ, de plus, la fonctionnalité obtenue étant proche de 2, la méthode implique très peu de réactions secondaires.

Un mécanisme faisant intervenir des radicaux hydroxyle issus du clivage du peroxyde d'hydrogène a été suggéré (schéma I.5) : les radicaux hydroxylés formés par le clivage du peroxyde d'hydrogène sous irradiation UV provoquent l'oxydation de la chaîne en α de la double liaison et la rupture de la liaison carbone-carbone avec formation d'extrémités hydroxyle.

Suite à ce travail, une étude a permis de comparer l'efficacité du rayonnement par le soleil face au rayonnement UV. Très peu de différences sont observées : les masses, \overline{Mn} , obtenues après un temps d'irradiation de 50h sont de 4 100 ($\overline{Dpn}=2,02$) avec une irradiation UV et de 4700 ($\overline{Dpn}=2,00$) avec une irradiation par le soleil, les fonctionnalités associées étant respectivement de 1,97 et de 1,93. Le produit majoritaire est le HTNR, avec cependant 10% de produits de réactions secondaires, comme par exemple le produit réticulé présentant des groupes carbonyle, carboxyle et hydroxyle. Ce produit peut être séparé facilement du produit principal. Ces HTNR ont l'intérêt de réagir avec des diisocyanates comme le toluène diisocyanate, afin de donner des extensions de chaîne. La cinétique de cette réaction est fonction de la nature du groupe hydroxyle (primaire>secondaire>tertiaire) [31].

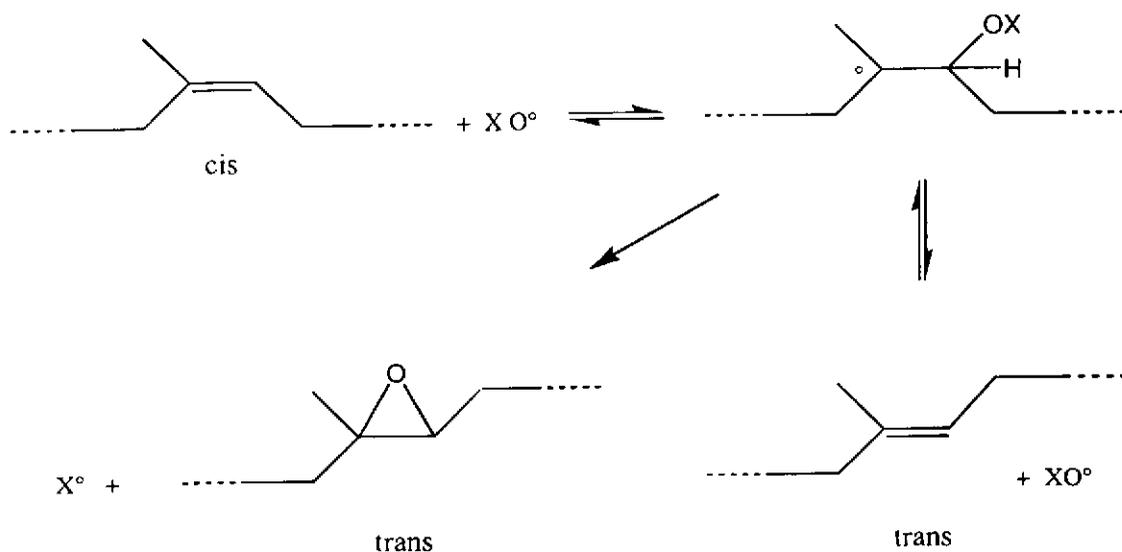


Schéma I.6 : Formation de trans-époxydes durant l'oxydation photochimique du cis-1,4-polyisoprène

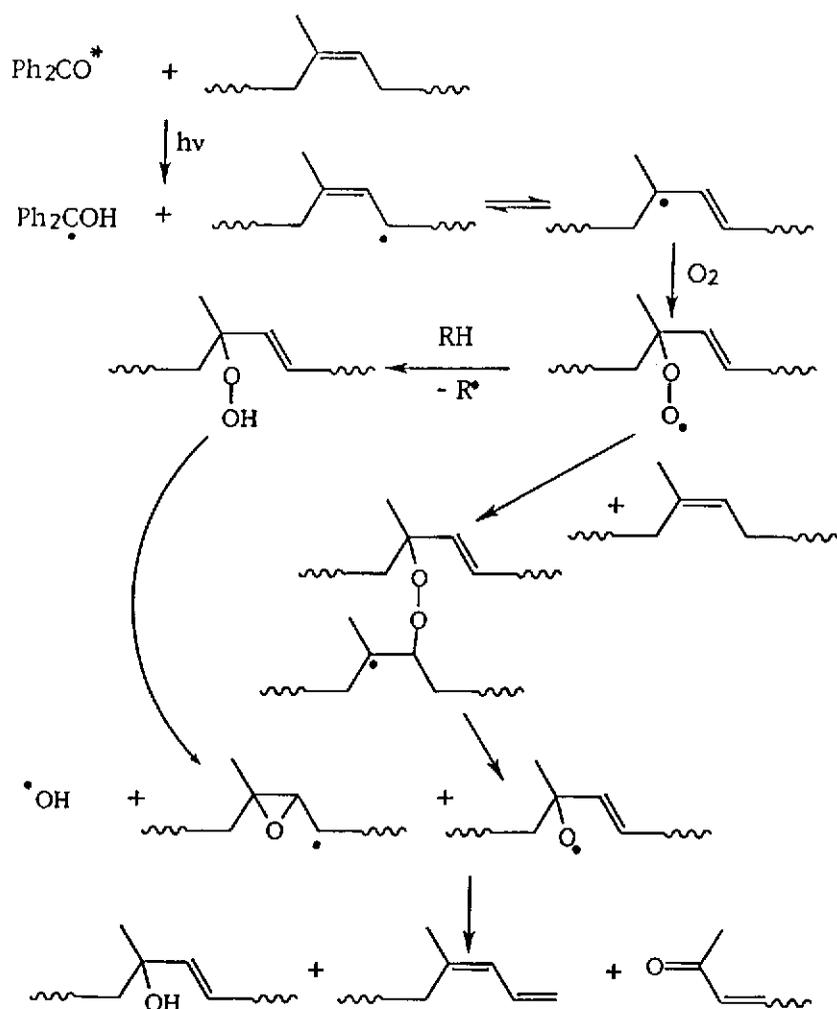


Schéma I.7 : Photodégradation en présence de benzophénone

Très proche des travaux que nous venons de citer, une étude sur la dégradation du NR ou de polyisoprènes (PI) synthétiques en solution, en présence de peroxyde d'hydrogène et sous irradiation UV a été réalisée en 1988 [32]. L'auteur note l'intervention d'isomérisation et de réactions secondaires comme l'époxydation (schéma I.6) : l'addition réversible du radical hydroxyle ou alcoyle sur la double liaison cis permet la libre rotation autour de la liaison carbone-carbone du produit intermédiaire. La perte du radical entraîne la formation de l'isomère trans de la double liaison ou de sa forme époxydée.

Enfin, la dégradation du NR en solution en présence de la benzophénone comme photosensibilisateur a été décrite [33-34]. Le caoutchouc naturel est mis en solution dans du toluène contenant 10% de tétrachlorure de carbone en présence de benzophénone pendant 1h, puis exposé à la lumière pendant un jour. Le polymère obtenu avec un rendement de 85% a une \overline{M}_w de 10 000 à 50 000. Les auteurs suggèrent un mécanisme (schéma I.7) faisant intervenir des hydroperoxydes en α de doubles liaisons et la formation d'extrémités cétones par clivage de la chaîne.

Parallèlement à ces méthodes de dégradation en solution, se sont développées d'autres techniques de dépolymérisation du caoutchouc naturel sous sa forme solide ou sous sa forme latex, ce qui est d'un grand intérêt économique puisque la dépolymérisation peut se faire directement sur le lieu de production du NRL.

L'équipe de Tillekeratne [35] a utilisé le nitrobenzène, l'acétylacétonate de cobalt et de fer comme photosensibilisateurs, sur des feuilles de caoutchouc naturel qui, mélangées à ces photosensibilisateurs, sont irradiées par la lumière naturelle, source d'énergie gratuite. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le nitrobenzène. Les oligomères résultants ont des masses, \overline{M}_n , comprises entre 2 000 et 8 000, et ont des structures chimiques mal définies. Une détection infrarouge de groupes carboxyle ainsi que d'hydroperoxydes en extrémités de chaîne leur a permis de proposer un mécanisme assez flou de la réaction. Ce procédé de dégradation en phase solide, de faible coût, donnant des caoutchoucs liquides avec de relativement bonnes propriétés n'a pas été développé par la suite.

Puis, en 1991, Joseph développe une méthode de dépolymérisation d'un latex de NR en présence de peroxyde d'hydrogène irradié par la lumière naturelle [36]. Cette méthode conduit à des HTNR de masse \overline{M}_n proche de 7 600, de fonctionnalité voisine de 2, après 50h d'irradiation. La structure chimique des produits obtenus reste toutefois mal définie.

Enfin, un travail récent fait état de la dégradation oxydante de caoutchouc naturel déprotéinisé sous sa forme latex en présence d'amorceurs de radicaux et de propanal [37]. Un caoutchouc liquide téléchélique de masse $\overline{Mn} \sim 4000$ et d'indice de polymolécularité proche de 1,3 est obtenu après 10 heures de réaction à 60°C, en présence de 1 g de $K_2S_2O_3$ pour 100 g de caoutchouc (ou phr) et 15 phr de propanal. Le latex obtenu est stable et le polymère possède un groupe aldéhyde et un groupe cétone en extrémités de chaîne. La méthode utilisée présente deux intérêts :

↳ D'une part, on sait que les ruptures de chaîne des molécules de caoutchouc entraînent la formation de carbonyles terminaux qui peuvent réagir et donner des condensations aldoliques, augmentant ainsi la masse molaire du caoutchouc dégradé par pontages interchaînes. L'addition d'une faible quantité de propanal permet par réaction avec les carbonyles terminaux actifs de limiter ces réactions de pontage.

↳ De plus, par cette méthode, il est possible de récupérer le caoutchouc dégradé sous sa forme liquide mais également sous sa forme latex, ce qui est très intéressant connaissant l'importance technologique des latex.

Conclusion :

Les dégradations par voie photochimique permettent d'obtenir des TLNR avec des chutes de masse importantes. Par ces méthodes, la formation des hydroperoxydes et des cétones, qui découlent de la réaction complexe de scission photochimique, se décomposent et servent à leur tour de sensibilisateurs UV rendant ainsi impossible le contrôle de la masse molaire par la quantité de photosensibilisateur introduite.

A cela s'ajoute le fait que des réactions secondaires comme des isomérisations cis/trans et surtout des réticulations se produisent, ce qui modifie la distribution moléculaire du produit final et, de ce fait, ses propriétés. On remarquera que ces réactions secondaires sont comparables à celles décrites lors des réactions d'oxydation du NR en solution sous haute température et haute pression en présence d'H₂O₂ [38]. La fonctionnalité obtenue y est très faible (~1,4) à cause de ces réactions secondaires et les chutes de masse sont importantes ($\overline{M}_n \sim 2\,500-3\,000$).

Les réactions de clivage se produisent de façon statistique le long de la chaîne, mais elles ne permettent pas d'obtenir des oligomères téléchéliques de structure chimique rigoureusement contrôlée.

Nous abordons dans la troisième partie les quelques exemples récents d'utilisation de réactions de clivage spécifiques des doubles liaisons de la structure cis-1,4-polyisoprène du caoutchouc naturel qui peuvent permettre d'avoir un meilleur contrôle de la structure des extrémités de chaîne.

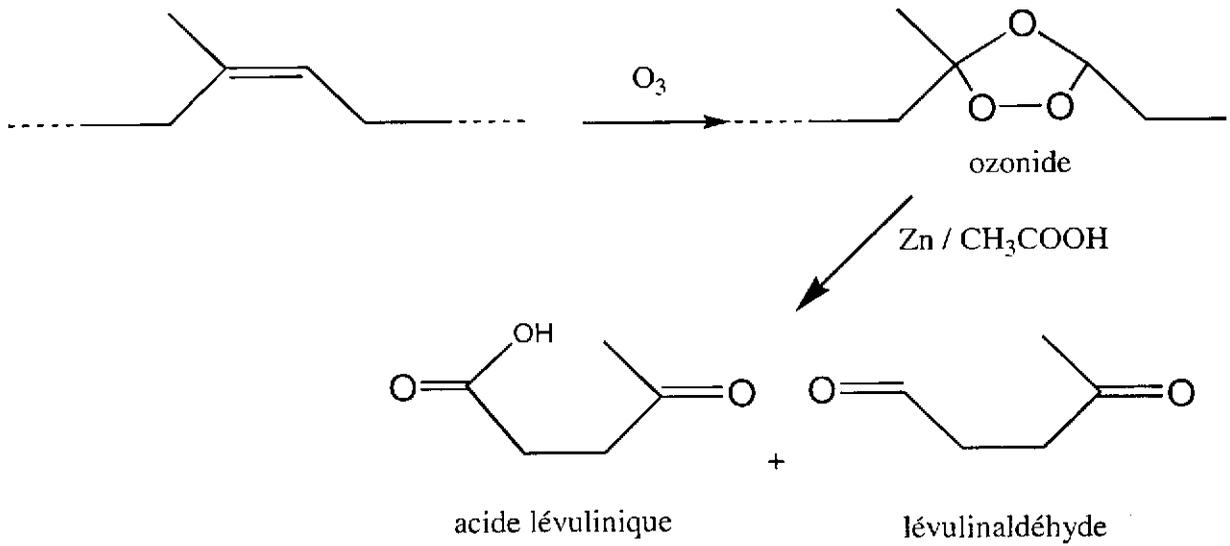


Schéma I.8 : Ozonolyse totale du caoutchouc naturel

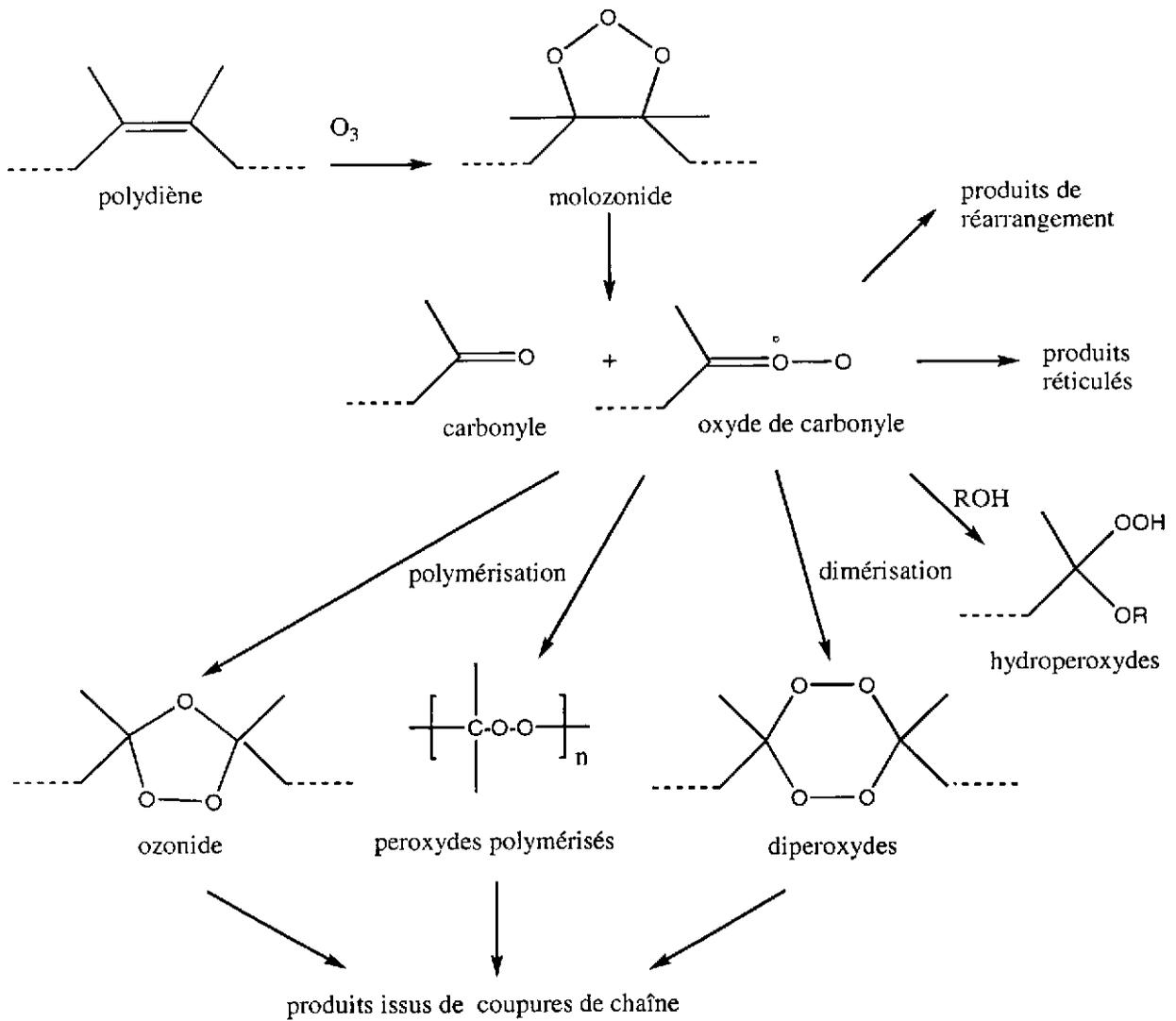


Schéma I.9 : Mécanisme de réaction de l'ozone sur les polydiènes

I.2.2.3. Dépolymérisation en présence de réactifs de clivage spécifiques aux doubles liaisons

- L'ozonolyse

La méthode actuellement la plus intéressante pour le clivage spécifique des doubles liaisons carbone-carbone de la chaîne principale des polydiènes est l'ozonolyse.

On remarquera que l'on désigne par "ozonolyse" le clivage de liaisons par l'ozone conduisant à la formation de produits peroxy ou non peroxy alors que le terme "ozonization" désigne plutôt un procédé de traitement utilisant l'ozone.

Dès 1919, Harries a utilisé l'ozonolyse pour déterminer la structure de polymères naturels, et en particulier celle du caoutchouc naturel. L'ozonolyse complète de ce polymère suivie d'un traitement avec du zinc dans l'acide acétique conduit au lévulinaldéhyde et à l'acide lévulinique (schéma I.8). La dégradation par l'ozone n'était alors utilisée que dans un but analytique et n'avait aucun potentiel industriel.

L'étude de cette réaction sur les polydiènes fait l'objet de nombreux travaux [13], non seulement parce qu'elle représente une des causes du vieillissement des élastomères exposés à l'air libre mais aussi parce qu'elle autorise l'accès à des oligomères téléchéliques. Ces études montrent la complexité et la diversité des mécanismes mis en jeu.

En général, le mécanisme d'attaque de l'ozone sur la double liaison carbone-carbone des polydiènes, causant les scissions de chaîne et conduisant à de nombreux peroxydes, est basé sur les mécanismes donnés par Criegee [39] (schéma I.9).

Comme le montre ce schéma, la réaction de l'ozone sur la double liaison entraîne la formation d'un molozonide instable qui se décompose rapidement pour donner les composés carbonylés correspondants, stables, et un oxyde de carbonyle radicalaire instable qui va également réagir rapidement pour donner des produits finaux stables.

Dans le cas de la dégradation de caoutchoucs insaturés par l'ozone, il se produit une réduction de masse molaire et une augmentation des groupes fonctionnels oxygénés (aldéhydes, cétones, acides, peroxydes, ...). La cinétique de la réaction a été étudiée pour de nombreux caoutchoucs insaturés, citons le travail de S.D. Razumovskii [40], qui a étudié les mécanismes et la cinétique de cette réaction sur de nombreux polymères, dont le polyisoprène pour lequel une constante de vitesse de réaction a été calculée.

Tanaka a également décrit une méthode permettant d'obtenir un polyisoprène hydroxytélchélique (ou HTPI) comportant environ 10 unités constitutives avec une polymolécularité étroite [41].

Enfin Montaudo et coll [42] rapportent l'ozonolyse du cis-1,4-polyisoprène dans l'hexane, à 0°C, sans traitement ultérieur par des agents oxydants ou réducteurs, qui conduit à la formation d'oligomères télchéliques porteurs de fonctions cétone et acide carboxylique.

On remarquera également le travail réalisé par Ebdon et coll [43] qui synthétisent par ozonolyse des dispersions aqueuses d'oligomères télchéliques à partir de latex de copolymères acrylique-*co*-diènes.

Le problème de ces méthodes est qu'elles reposent sur l'utilisation de l'ozone qui est un produit toxique à concentration élevée. Ces traitements ne sont donc pas appropriés à un développement industriel viable au niveau de la sécurité et du coût.

- Dépolymérisation de caoutchouc butyle par le tétr oxyde de ruthénium

Guizard et coll. [44] ont développé une méthode de clivage sélectif de la double liaison carbone-carbone de polymères insaturés conduisant à des oligomères difonctionnels. Le tétr oxyde de ruthénium (RuO_4) est utilisé en présence de peracide comme co-oxydant et permet un clivage efficace du caoutchouc butyle, sans réaction secondaire.

- Dépolymérisation par clivage de polydiènes époxydés

Le clivage des doubles liaisons époxydées de caoutchoucs naturels et synthétiques est décrit par Burfield dans un but analytique [45]. Les agents de clivage testés sont le tétraacétate de plomb et l'acide periodique. Les réactions décrites ne sont pas spécifiques et quantitatives dans les conditions testées.

L'époxydation suivie du clivage de caoutchouc Guayule avec l'acide periodique a été décrite en solution dans le but d'obtenir des polymères télchéliques [46] mais les masses des produits obtenus sont inférieures aux masses théoriques calculées en fonction des proportions d'époxydes. Les auteurs supposent l'intervention de réactions secondaires de dégradation sans analyse fine des structures chimiques. Dans le cas de la réaction directe avec l'acide periodique, la cinétique est très lente et la conversion faible.

- Dépolymérisation par clivage du caoutchouc naturel à l'aide de l'acide periodique

Il nous faut citer le travail de Mauler et coll qui ont dégradé le caoutchouc naturel en solution par action directe de l'acide periodique sur les doubles liaisons [47-49]. La réaction est plus efficace dans le chloroforme à 50°C, dans ces conditions les masses, $\overline{M_w}$, sont de l'ordre de 5000. De plus, si les dégradations sont effectuées sous ultrasons, la dégradation chimique est accélérée.

L'identification de carbonyles par infrarouge a permis aux auteurs de proposer le schéma de réaction suivant :

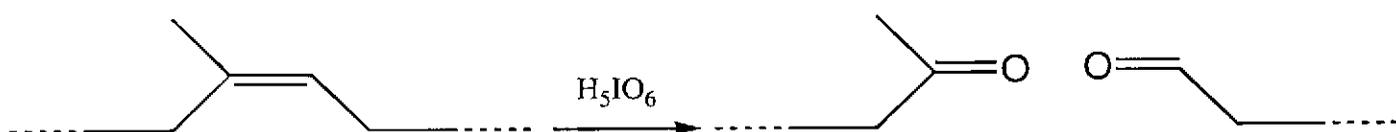


Schéma I.10 : Clivage du caoutchouc naturel par l'acide periodique

Cependant, aucun détail concernant les mécanismes mis en jeu lors de cette dégradation n'est donné.

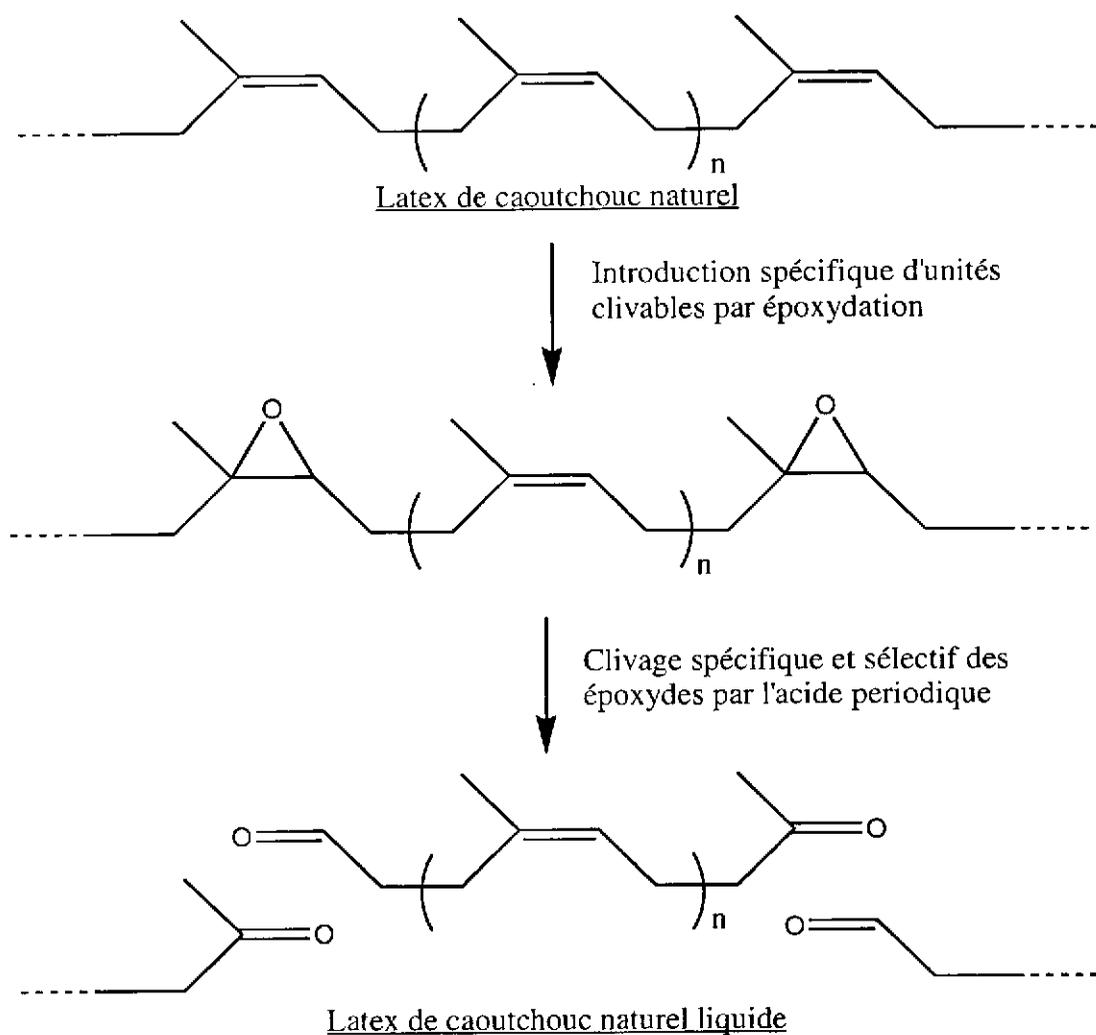


Schéma I.11 : Dégradation oxydante du caoutchouc naturel en phase latex

1.3. Conclusion

Cette première partie de chapitre bibliographique nous a permis de montrer la diversité des méthodes développées pour obtenir du caoutchouc naturel liquide.

Parmi les méthodes citées, nous retiendrons que les systèmes redox ou l'irradiation UV permettent d'obtenir des TLNR de faibles masses et de fonctionnalité proche de 2, mais les réactions secondaires ne peuvent être évitées et la distribution de la masse molaire ainsi que la distribution des fonctions d'extrémités de chaîne sont incontrôlables.

L'utilisation de l'ozone permet de contrôler les masses et la fonctionnalité, mais l'ozone est toxique et son emploi n'est pas approprié à un développement industriel.

Les méthodes développées par Tanaka [27] et Tangpakdee [37] ont pour originalité de travailler avec des latex de caoutchouc naturel et permettent d'obtenir des latex de TLNR de structures chimiques bien définies, sans trop de réactions secondaires et directement utilisables pour diverses applications (adhésifs).

Enfin, la dernière méthode présentée concerne le clivage spécifique des doubles liaisons préalablement époxydées du caoutchouc naturel ou du caoutchouc Guayule, en solvant par le tétraacétate de plomb ou l'acide periodique. Cette méthode, développée uniquement à des fins analytiques, est très intéressante car la réaction utilisée est spécifique aux doubles liaisons époxydées, cependant dans les conditions testées le contrôle des masses et des réactions secondaires n'a pu être obtenu.

L'étude réalisée dans cette première partie de chapitre nous a permis de retenir 2 idées importantes pour le développement d'une nouvelle méthode de dégradation du caoutchouc naturel (schéma I.11) :

- modifier le caoutchouc naturel par époxydation, afin d'introduire des unités clivables le long de la chaîne, qui seront ensuite coupées par l'acide periodique [45],
- travailler sur la forme latex du caoutchouc naturel par souci d'une méthode moins chère [27, 37].

II. Dégradation par modification du caoutchouc naturel dans son latex

[50-54]

C'est à l'Hévéa *Brasiliensis*, arbre provenant de la forêt amazonienne, que l'on doit principalement la production de cette matière première devenue si essentielle à notre mode de vie, le caoutchouc naturel. L'Hévéa, surnommé "arbre à caoutchouc", produit en permanence à travers son écorce, formée d'un réseau de vaisseaux (le réseau laticifère), un matériau liquide, de couleur blanchâtre et laiteux, le LATEX. Ce latex est récolté après une légère incision, ou saignée, de l'écorce de l'arbre qui laisse s'écouler cette sève laiteuse.

Le latex ainsi récolté est soit traité par coagulation de façon à en extraire le caoutchouc qu'il contient, sous forme de feuilles fumées ou de crêpes le plus souvent, soit envoyé aux transformateurs sous forme liquide.

Alors que l'exportation du latex de caoutchouc naturel ne représentait que 4% en 1939 de la production globale du caoutchouc naturel, elle représente aujourd'hui 10%, et continue à se développer.

En effet, au cours de la première moitié du 20^{ème} siècle, il est rapidement apparu que la mise en œuvre de caoutchouc serait grandement facilitée si la gomme utilisée restait depuis sa récolte jusqu'à ses lieux de transformation sous une forme liquide et non pas solide. Cette conservation sous forme liquide serait la seule possible pour la fabrication d'objets en caoutchouc tels que des matelas (mousse de latex), gants de protection et de ménage, préservatifs, sous-couches et envers de tapis et de moquettes, adhésifs, fils élastiques pour bonneterie, etc.

C'est ainsi que, au fil des années, s'est développé un marché du latex, à part du marché du caoutchouc, bien que basé principalement sur l'évolution des prix de ce dernier.

En termes de tonnage, le latex liquide ne représente qu'une petite partie du tonnage global des produits en caoutchouc. Ce pourcentage a toutefois tendance à augmenter régulièrement depuis le développement important des besoins du monde entier en protection contre l'épidémie du Sida (préservatifs et gants).

Tableau I.2 : Consommation de latex par continent (en % du total mondial)

	1987	1995	Variations (%)
Amérique du Nord	16,0	11,5	-28
Amérique du Sud	1,8	3,0	+67
U.E.	20,0	11,4	-43
Europe autres pays	15,9	1,9	-88
Afrique	1,1	0,8	-27
Asie	45,2	71,4	+58
	100,0	100,0	

Source : IRSG's Rubber Statistical Bulletin.

NB 1 : Dans les pays d'Asie sont compris les pays d'Océanie et l'Australie, dont, de toute façon les consommations sont minimales.

NB 2 : En 1987, la consommation totale de latex a été de 439 000 tonnes et, en 1995, de 595 000 tonnes soit une augmentation de 35,5% en 8 ans !

Ces tonnages sont exprimés en tonnes d'extrait sec de caoutchouc contenues dans le latex, soit environ 60% du total du tonnage de latex liquide produit, transporté, stocké et consommé.

Pour reprendre les chiffres des huit dernières années, la part de la production (et donc de la consommation) de latex liquide est passée de 9,3% à 10,5% de la production totale de caoutchouc naturel pendant que celle-ci augmentait de 21,3 %.

Toutefois, il est très intéressant de noter que les variations de consommation par continents constatées pour l'ensemble du caoutchouc naturel en faveur des pays asiatiques, dues notamment à des transferts de technologie d'Europe vers l'Asie, sont encore plus spectaculaires lorsqu'on analyse les variations de consommation de latex dans le monde pour une période de 8 ans, de 1987 à 1995 (tableau I.2).

Il semble alors intéressant de pouvoir mettre au point une méthode de dégradation sur le latex de caoutchouc naturel, qui permettrait de traiter directement le latex sur le lieu de production, ce qui représente une économie considérable et donnerait aux producteurs la possibilité de produire eux-mêmes le caoutchouc naturel liquide sous forme latex, produit de haute valeur marchande [43, 55].

Cependant, malgré les utilisations très répandues du latex de caoutchouc naturel [56], les relations entre la composition du latex et ses propriétés ne sont pas encore complètement comprises et des problèmes liés au latex et à sa stabilité sont rencontrés lors de réactions chimiques. Afin de comprendre ces problèmes, définissons dans un premier temps ce qu'est un latex.

II.1. Caractérisation et stabilité du latex de caoutchouc naturel

[2, 13, 55, 57, 58]

Le latex de caoutchouc naturel, tel qu'il s'écoule après la saignée de l'Hévéa, se présente, comme son nom l'indique, sous l'aspect d'un lait : liquide blanc, opaque. Considéré de la façon la plus élémentaire, c'est une dispersion colloïdale de globules de caoutchouc dans un milieu aqueux, appelé communément sérum, par analogie avec le sérum du lait ou du sang.

La composition du latex est complexe ; en plus de l'eau (~50-60%) et de l'hydrocarbure caoutchouc, cis-1,4-polyisoprène (~30-40%), le latex contient de petites quantités d'autres substances (~4-5%) que l'on a coutume de désigner globalement comme « constituants non caoutchouc ».

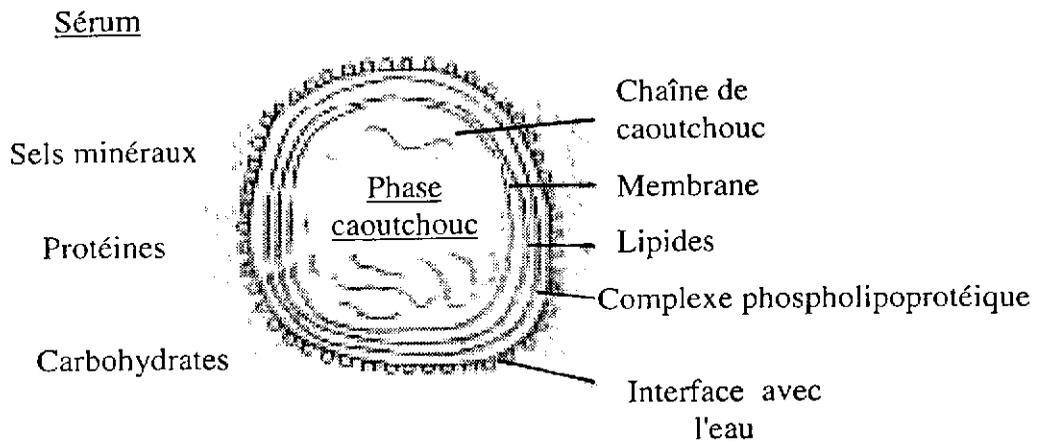


Schéma I.12 : Représentation d'une particule de caoutchouc naturel

Ces constituants non caoutchouc se trouvent soit en dispersion ou en solution dans le sérum, soit associés aux globules de caoutchouc, leur quantité et leur nature variant selon la fréquence des saignées et selon le climat lors des saignées.

Le latex se compose donc (schéma I.12) :

- d'une phase appelée "sérum" contenant de l'eau, des protéines, des carbohydrates, des lipides, des sels minéraux,...
- d'une phase caoutchouc composée principalement des chaînes hydrocarbonées du caoutchouc et d'une couche phospholipoprotéique, à l'interface caoutchouc-eau.

II.1.1 Caractérisation du latex

↳ Du point de vue pratique, c'est la teneur en caoutchouc sec et commercialisable, après séparation du latex qu'il est primordial de connaître. Cette "teneur en caoutchouc sec" ou DRC (Dry Rubber Content) correspond à la phase dispersée du latex séparée du sérum par la méthode conventionnelle de coagulation suivie de séparation, lavage, pressage et séchage du coagulum. La DRC du latex varie dans d'assez larges limites suivant l'origine clonale, l'âge des cultures, les conditions climatiques, le cycle végétatif et les modalités de la saignée.

Généralement, à son arrivée à l'usine de traitement, la DRC du latex est comprise entre 30 et 40%, voire 25% s'il s'agit de très jeunes cultures.

↳ Le latex de caoutchouc naturel est également caractérisé par ses propriétés physiques :

- sa densité, très souvent comprise entre 0,974 (DRC de 40%) et 0,991 (DRC de 25%), résultante du poids spécifique du sérum (1,02) et de celui des particules de caoutchouc (0,914),
- sa viscosité, variable dans de grandes proportions principalement en fonction de la concentration en caoutchouc, comprise entre 12 et 15 centipoises pour une DRC de 35% et 40 et 120 centipoises pour une DRC de 60%,
- son temps de stabilité mécanique ou MST (Mechanical Stability Time) etc., est mesuré et fourni aux utilisateurs de ces latex [59],
- son pH, qui pour un latex fraîchement récolté est proche de 7, mais qui évolue très rapidement après la saignée sous l'influence de micro-organismes et d'enzymes présents dans le produit, conduisant à une acidification progressive du milieu qui, à un certain niveau, entraîne sa coagulation.

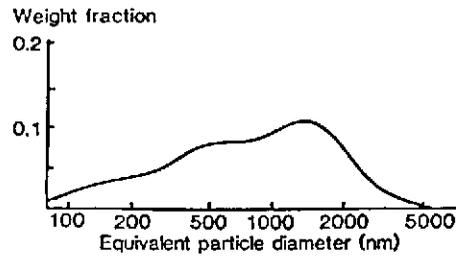


Schéma I.13 : Distribution de la taille de particules d'un latex de caoutchouc naturel concentré, obtenu par spectroscopie à corrélation de photon (Malvern 4600) [53]

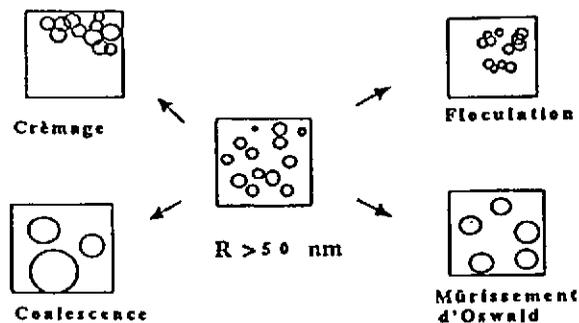


Schéma I.14 : Différentes formes d'instabilité des émulsions

↳ Enfin, en tant qu'émulsion, le latex se définit également par ses propriétés colloïdales, c'est-à-dire sa taille de particule, très variable, pouvant aller de 0,02 μm à 5,6 μm [2] ou 0,01 μm à 5 μm [6] (schéma I.13) selon les sources bibliographiques, mais il est aussi défini par la composition de la couche phospholipoprotéique entourant les particules de caoutchouc dont la composition est à peu près la suivante : 86% d'hydrocarbure caoutchouc, 10% d'eau, 3% de lipides, 1% de protéines. C'est cette couche protidique qui détermine la stabilité et le comportement colloïdal du latex.

II.1.2. Stabilité du latex

II.1.2.1. Définition

De manière générale, on peut définir la stabilité du latex comme comparable à la stabilité d'une émulsion, le latex de NR étant une suspension colloïdale de polyisoprène dans l'eau.

Ainsi selon B.P. Binks [60], une émulsion est stable s'il n'y a pas de changement observable en termes de nombre, de taille et d'arrangement spécial des gouttes d'huile après un temps d'observation de l'émulsion donné. Ce temps peut varier de quelques secondes à des années, la stabilité est donc un concept relatif.

L'instabilité peut être liée à différents phénomènes qui peuvent avoir lieu simultanément ou consécutivement, en fonction des conditions. Les 4 principaux phénomènes observés lors de la déstabilisation d'une émulsion sont le crémage (ou sédimentation), la floculation, la coalescence et le mûrissement d'Oswald.

Ces phénomènes peuvent être défini comme suit (schéma I.14) :

- Le crémage est le mouvement des gouttes d'huile (ou particules de caoutchouc) qui de densité plus faible forment une couche concentrée à la surface de l'échantillon sous l'action de la gravité, sans que la taille des particules ne change.

- La floculation (ou agrégation) est un phénomène, réversible ou non, durant lequel les gouttes d'huile (ou particules de caoutchouc) forment un agrégat ou flocc, sans qu'il y ait rupture de la couche de stabilisant à l'interface c'est-à-dire, dans lequel il n'y a pas contact entre les chaînes hydrocarbonées des différentes particules. La floculation s'accompagne la plupart du temps d'un crémage du fait que les floccs se déplacent plus facilement que les gouttes isolées.

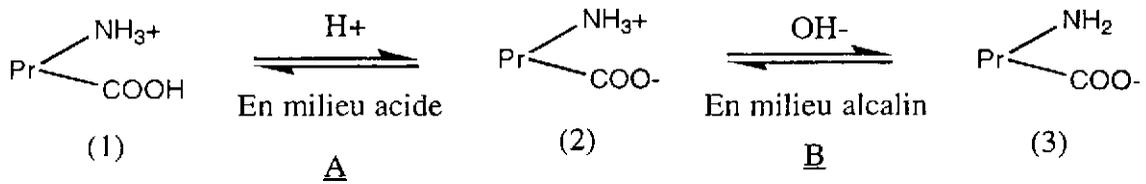


Schéma I.15 : Différentes formes de la protéine en fonction du milieu

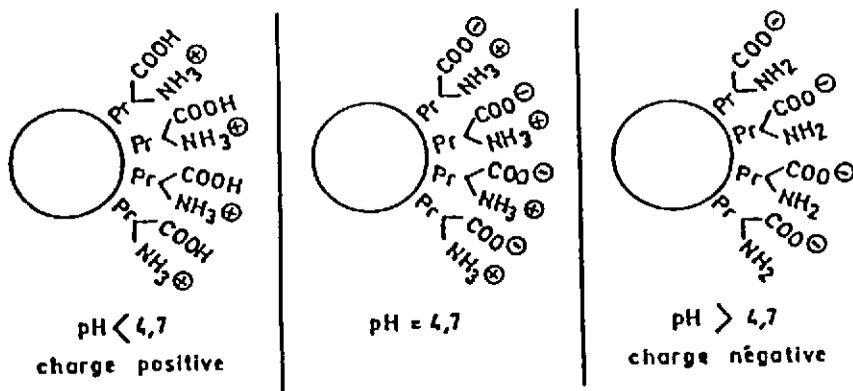


Schéma I.16 : Influence du pH sur la charge des particules

- La coalescence est un phénomène irréversible lors duquel deux ou plus de deux gouttes (ou particules de caoutchouc) fusionnent pour former une seule goutte (ou particule) plus grosse, ce qui conduit à la coagulation dans le cas du latex de caoutchouc naturel [61,62].
- Le mûrissement d'Oswald est un phénomène de réarrangement des particules les plus petites d'une émulsion, qui se dissolvent et diffusent dans la phase aqueuse afin de se recondenser en particules plus grosses.

La stabilité du latex est primordiale lors d'une réaction si l'on veut que celle-ci se fasse dans des conditions homogènes, mais également en vue de l'usinage du latex qui va suivre la réaction. Cette stabilité est étroitement liée à la couche protidique qui entoure les particules de caoutchouc.

II.1.2.2. Rôle de la couche protidique - Influence du pH [2]

C'est la couche protidique entourant chaque globule de caoutchouc qui détermine la stabilité et le comportement colloïdal du latex.

En effet, chaque molécule de protéine, schématisée par $\text{NH}_2\text{-Pr-COOH}$ (Pr = chaîne protidique), se présentant comme un ion mixte, sera chargée différemment selon le pH du milieu (schéma I.15) :

- à pH acide, l'équilibre est déplacé dans le sens A et la forme (1) prédomine,
- à pH alcalin, l'équilibre est déplacé dans le sens B et la forme (3) prédomine,
- au point isoélectrique, c'est alors la forme (2) qui prédomine, le pH correspond alors au point isoélectrique qui caractérise ces protéines (= 4,7 pour les protéines du latex).

La particule de caoutchouc est donc chargée différemment selon le pH (schéma I.16).

On conçoit aisément qu'à un pH proche de 7, au moment de la saignée, les charges négatives de la surface des particules de caoutchouc contribuent en se repoussant à une stabilisation électrostatique de la suspension colloïdale. De plus, l'eau de solvation résultant de l'hydrophilie élevée des protéines constitue une enveloppe supplémentaire isolant encore davantage, même entre elles, les particules de caoutchouc et contribuant ainsi à une stabilisation stérique.

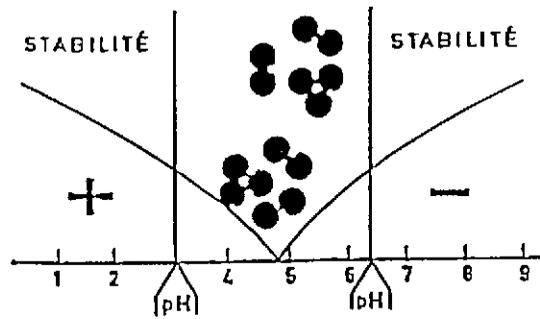
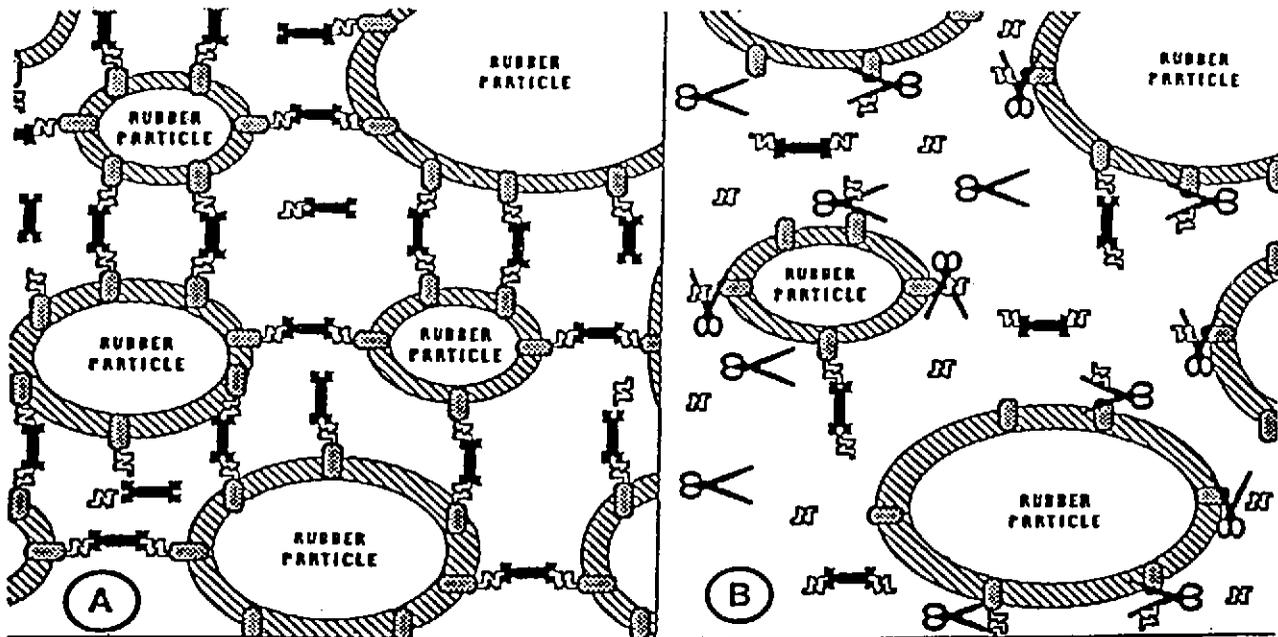


Schéma I.17 : Zones de stabilité électrostatique du latex en fonction du pH



SYMBOLES : Hevein : , N-Acetyl-D-glucosamine: , Chitinase or N-acetyl-beta-D-glucosaminidase: 
 Glycosylated:  and deglycosylated:  22 kDa Receptor Protein

A = coagulation provoquée par les lectines qui créent des ponts entre les particules de caoutchouc

B = coagulation inhibée par les chitinases présents également dans le latex

Schéma I.18 : Modèle de coagulation du latex par l'hévéine

Ainsi toute action tendant, soit à modifier la charge en la neutralisant (schéma I.17), soit à détruire l'enveloppe protidique de chaque particule de caoutchouc provoquera la coagulation. Celle-ci peut être définie comme une agglutination de toutes les particules de caoutchouc conduisant à la séparation de la phase primitivement dispersée : coagulum d'un côté, sérum clair de l'autre.

Il existe deux sortes de coagulation :

- délibérée, par adjonction soit d'acide pour abaisser la charge à une valeur telle qu'elle ne peut plus assurer la stabilité de la dispersion, soit d'alcool ou d'acétone pour déssolvater la couche protidique protectrice,
- spontanée, due à l'activité biochimique qui se développe au cours de la maturation du latex abandonné à lui-même par destruction de la couche protidique solvatée et acidification du milieu sous l'action d'enzymes protéolytiques et de bactéries ; ces derniers processus peuvent être amplifiés par addition d'enzymes comme la trypsine ou de sucres sous forme de mélasse (coagulation biologique assistée).

Il existe d'autres procédés conduisant à la déstabilisation du latex :

- en présence de certains sels de métaux polyvalents ou de produits chimiques organiques (polyalcools ou polyéthers), on obtient non pas une prise en masse mais une floculation,
- en présence d'agents chimiques "thermogélifiants", certains sels de métaux trivalents ou certains produits organiques thermosensibilisants (polyoxypropylèneglycol), on obtient la prise en masse après élévation de la température du latex au-dessus de 70-80°C.

Remarque : un autre mécanisme de coagulation qui a de l'importance est celui qui intervient lors de la saignée de l'Hévéa. Malgré la stabilité du latex lors de la saignée, la coagulation se produit assez vite sous l'influence de substances coagulantes contenues dans d'autres types de particules : les lutoïdes et les particules de Frey-Wyssling.

Lors de l'écoulement du latex au travers des orifices laticifères de faible dimension de l'arbre, ces particules subissent d'énormes contraintes mécaniques. Une partie de ces organites, relativement fragiles, est détruite et libère les agents coagulants, des hydrolases acides, et l'hévéine (schéma I.18) dans le cas des lutoïdes, qui induisent la floculation du latex et l'arrêt de son écoulement [63,64].

II.1.2.3. Evaluation de la stabilité

- Par suivi visuel :

P.Hanower et coll [65] apprécient la progression de la déstabilisation et de la coagulation du latex en notant le temps nécessaire pour atteindre les étapes successives du processus.

Ces étapes sont les suivantes :

↳ Dans le cas d'une suspension de caoutchouc dans l'eau ou d'un latex très dilué :

- 1- Début du crémage : la crème de caoutchouc commence à remonter à la surface du mélange en formant une couche supérieure plus blanche, plus opaque que le reste du tube.
- 2- Crémage net : apparition d'une délimitation bien tranchée entre les deux phases, la phase du bas, nettement plus claire, demeurant encore trouble.
- 3- Phase inférieure transparente : la séparation en deux phases distinctes, supérieure (contenant le caoutchouc et éventuellement les éléments figurés du latex) et inférieure (constituée par un sérum aqueux parfaitement translucide), est achevée.

↳ Dans la cas d'un latex peu ou pas dilué :

- 1- Déstabilisation : l'épaississement du latex devient nettement plus dense, plus visqueux.
- 2- Début de coagulation : début de formation d'un « bouchon » de caoutchouc compact au sein d'un latex dense mais liquide.
- 3- Coagulation : le bouchon de caoutchouc, bien volumineux, devient dur et ne se déplace plus quand on incline le tube ; le reste du latex , quoique très dense, demeure encore liquide
- 4- Prise en masse : tout le latex est «solidifié», totalement coagulé, on peut retourner complètement le tube sans qu'aucun liquide ne s'écoule.

- Par mesure du MST (Mechanical Stability Time) : c'est l'estimation (en temps) de la résistance du latex de caoutchouc à la déstabilisation sous contrainte mécanique définie par des normes internationales [66,67].

- Par mesure du potentiel Zéta : le potentiel Zéta, mesuré à l'aide d'un zétamètre, permet de connaître la nature des charges portées par les particules de caoutchouc (tensioactifs) ainsi que leur densité, cette méthode se limitant aux tensioactifs ioniques. Le potentiel Zéta ζ tend vers zéro quand le latex coagule [58].

- Par observation du comportement du latex au Turbiscan [68] :

Très récemment s'est développée une nouvelle technique de caractérisation des systèmes dispersés qui permet facilement d'évaluer l'homogénéité ainsi que la stabilité de systèmes colloïdaux. Contrairement à la majorité des techniques développées, qui sont soit intrusives (potentiel Zéta), soit destructives (microscopies, granulométrie), le Turbiscan MA 2000 (Sté Formulation) permet d'observer les phénomènes de démixtion et de déstabilisation sans dénaturer le milieu. Cet analyseur macroscopique, utilisant un détecteur proche infrarouge, réalise plusieurs balayages sur la hauteur du tube dans lequel est placé l'échantillon et analyse les variations de la transmission et de la rétrodiffusion du milieu en fonction du temps. Il est alors possible de visualiser des phénomènes de floculation, de sédimentation, de crémage ou de coalescence pouvant se produire dans le milieu.

Le milieu observé peut être de faiblement turbide à très concentré voire opaque et des données sur la taille des particules sont alors possibles, sans qu'il y ait besoin de diluer le milieu (nécessaire en diffusion de lumière et en microscopie).

- Par techniques ultrasonores [69] :

La spectroscopie ultrasonore est l'étude de la propagation des ultrasons dans le domaine de fréquences de 20 kHz à 1 000 MHz. Les caractéristiques de ces ondes sont une composante importante pour la connaissance des propriétés mécaniques et structurales du milieu dans lequel elles se propagent, tant à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle moléculaire.

A l'échelle macroscopique, les ultrasons peuvent être sensibles aux défauts ou aux discontinuités de la matière (contrôle non destructif), au grain de matériau ou à la qualité d'adhérence d'un collage. A l'échelle moléculaire, l'évolution des grandeurs caractéristiques (absorption, vitesse, modules élastiques) en fonction de la fréquence montre la réponse du milieu à une excitation mécanique ; cette réponse dépend des interactions inter- et intramoléculaires et peut être interprétée en termes de structure.

Cette technique est utilisée par exemple pour la détermination de l'évolution dans le temps des spectres de relaxation des systèmes qui évoluent, en particulier pour ceux dont la croissance est gouvernée par des processus d'agrégation [70-72].

Ces études se font par ultrasons de faibles puissances et donc non destructifs.

Tableau I.3 : Modes de préservation chimique du latex sur champs

Destination du latex	Préservants	Quantité en litres pour 1 000 L de latex
Centrifugé	Ammoniaque à 10%	30 à 40
ADS, crêpes pâles, 5L*	Sulfite de soude à 5%	4 à 10
RSS – 5L*	Ammoniaque à 5%	4 à 40
5 – CV – LV*	Sulfite de soude à 5%	4 à 10
	Formol à 1%	20 à 30
	Sulfate d'hydroxylamine à 4,5%	10
	+ ammoniaque à 3%	+10
	Sulfate d'hydroxylamine à 4,5%	10
	+ ammoniaque à 7%	+10
5 – CV – LV*	Acide borique à 10%	20 à 50
	+ ammoniaque à 3%	+10

* dénominations commerciales

II.1.2.4. Stabilisation des latex [2]

Il est important d'apporter aux usines de traitement un latex assez fluide, assez stable, assez homogène et libre de précoagulat pour qu'il soit possible d'obtenir, soit un coagulum de structure homogène aisément usinable, soit un bon latex la plupart du temps concentré avant son conditionnement. En effet, la teneur en caoutchouc du latex provenant de l'arbre, ou latex "des champs", n'est que de 30 à 40%, il y a donc intérêt à le concentrer en vue de l'exportation. Pour cela, on peut utiliser l'évaporation, le crémage, l'électrocrémage, mais c'est la centrifugation qui est généralement la plus employée.

On se contente de concentrer à 60-62% afin de ne pas avoir une trop grande viscosité [1].

Afin d'éviter tout problème de coagulation, il est ensuite important d'améliorer la stabilité dans le temps du latex concentré et pour cela différentes méthodes existent :

- soit par augmentation du pH de la dispersion colloïdale, par addition d'une base susceptible d'accroître la stabilité électrostatique ;
- soit par neutralisation de l'activité biochimique par action bactéricide ou antiseptique.

↳ Un certain nombre d'agents de préservation sont employés actuellement :

Le plus connu et le plus communément utilisé est l'ammoniaque. Il préserve efficacement de la précoagulation en fluidifiant le latex tout en neutralisant l'acidification naturelle; il agit aussi comme antiseptique en arrêtant la plupart des processus enzymatiques qui se produisent en milieu neutre ou acide.

Le sulfite de sodium ajouté au latex, sous forme de solution fraîchement préparée à 5%, sert essentiellement pour l'obtention de qualités claires de caoutchouc sec. Le sulfite agit à la fois comme antiseptique léger et comme antioxydant, évitant le noircissement du caoutchouc.

Le formaldéhyde ou formol agit à la dose de 0,2 g de produit actif par litre de latex essentiellement comme antiseptique.

Le sulfate d'hydroxylamine associé à l'ammoniaque a des propriétés antiseptiques et bactéricides. Son emploi est réservé à la préservation du latex destiné à la fabrication de caoutchouc à viscosité stabilisée.

Une solution ammoniacale d'acide borique est parfois utilisée pour la préservation à court terme de latex récolté en vue d'obtenir un caoutchouc clair.

Le tableau I.3 récapitule les divers modes de préservation chimique du latex qui peuvent être utilisés sur plantation, en notant toutefois que c'est la préservation à l'ammoniaque seule qui, de loin, est la plus couramment utilisée.

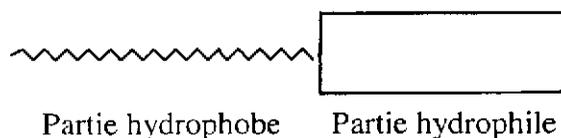


Schéma I.19 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

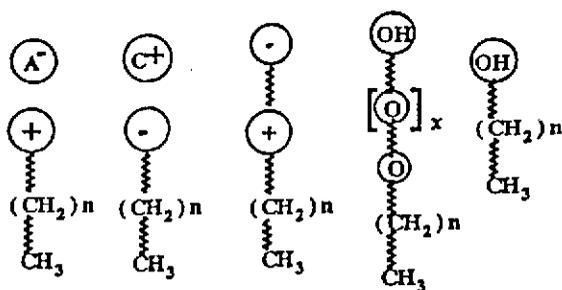


Schéma I.20 : Différents types de tensioactifs : cationiques, anioniques, zwitterioniques, non ioniques et alcooliques (de gauche à droite)

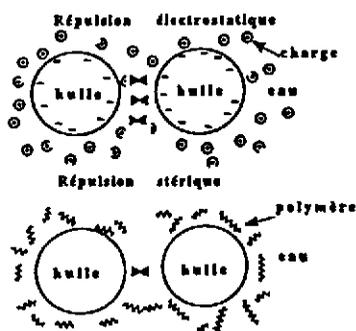


Schéma I.21 : Modes de stabilisation des émulsions

↳ Tensioactifs (ou surfactants) [58, 61, 73, 74]

Un tensioactif est constitué de deux groupes d'atomes liés de façon covalente (schéma I.19) : l'un hydrophile, à tête polaire compatible avec l'eau, l'autre hydrocarboné, compatible avec les corps gras, donc hydrophobe. Il est dit amphiphile.

Les propriétés d'interface des tensioactifs qui se révèlent au contact de deux liquides non miscibles de polarités opposées, d'un solide en présence d'un liquide, d'un gaz au contact d'une phase liquide, sont uniques et remarquables.

L'eau et les corps gras sont non miscibles en toutes proportions ; pour améliorer leur compatibilité sous forme de microdispersions, il est nécessaire d'utiliser un tensioactif.

Différents types de tensioactifs (TA) existent : cationiques, anioniques, zwitterioniques, non ioniques et alcooliques (schéma I.20) ; en raison de leurs propriétés spécifiques, ils sont très largement utilisés en chimie (cas de la polymérisation en émulsion), et trouvent de nombreux domaines d'applications, tels que les détergents, les produits cosmétiques, les peintures [75-78].

Les TA sont utilisés pour prévenir la coagulation d'un système type latex, c'est-à-dire pour éviter l'association des particules en agglomérats. Pour cela, on protège les particules en disposant autour d'elles une barrière, formée par le TA, qui empêche qu'une particule ne s'approche trop d'une autre particule et que les forces d'attraction de Van der Waals ne deviennent prépondérantes.

Dans la pratique, il existe deux types de protection : une protection ionique dite électrostatique et une protection « mécanique », dite stérique (schéma I.21) :

- Quand on réalise une protection électrostatique, on fait apparaître des charges électriques à la surface des particules. Ces charges, portées par la particule, induisent la formation d'une barrière de potentiel de nature électrostatique qui évite que les particules ne s'approchent trop les unes des autres et qu'elles ne tombent à un niveau d'énergie beaucoup plus faible où le système est coagulé.

- Lorsque l'on fixe à la surface des particules des macromolécules hydrophiles, on obtient une couche diffuse qui joue le rôle de "barrière mécanique". On peut réaliser de telles couches diffuses protectrices en adsorbant aux interfaces des émulsifiants non ioniques c'est-à-dire des molécules qui ne sont pas ionisées (contrairement au cas précédent) mais qui comportent une partie fortement hydrophobe (point d'ancrage sur la surface) et une longue chaîne hydrophile (se développant dans la phase aqueuse).

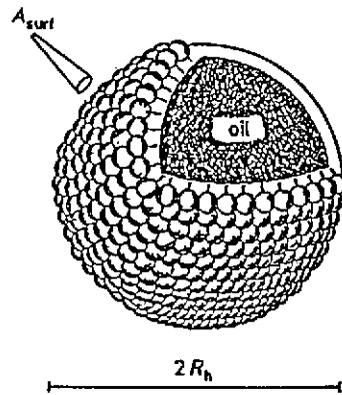


Schéma I.22 : Représentation modèle d'une micelle recouverte d'une couche dense de tensioactif, où A_{surf} est la surface spécifique du tensioactif, c'est à dire la surface moyenne nécessaire pour une molécule de tensioactif [59]

La stabilisation stérique présente un avantage par rapport à la stabilisation électrostatique : on aboutit à des dispersions dont la stabilité ne dépend pas de paramètres tels que le pH ou la force ionique (concentration en sels ionisables présents dans le milieu) ; on peut ainsi obtenir des systèmes thermodynamiquement stables ou flocculant de manière réversible (les grains sont redispersables par agitation par exemple). Toutefois, ces systèmes sont très sensibles à toute perturbation capable de modifier les interactions entre la phase aqueuse et le polymère de la couche protectrice. Si l'on introduit des substances chimiques ou si l'on modifie la température, on risque de déstabiliser le système. Les dispersions utilisées pour certaines applications industrielles doivent parfois présenter une stabilité colloïdale élevée dans des conditions difficiles : on propose des latex stabilisés à la fois par voie électrostatique et par voie stérique.

Dans le cas d'un latex de caoutchouc, le tensioactif entoure les particules de caoutchouc par interactions hydrophobes (schéma I.22), améliorant ainsi leur « miscibilité » à l'eau grâce à sa partie hydrophile. L'émulsion ainsi formée voit sa stabilité améliorée dans le temps et dans différents milieux, en fonction du tensioactif utilisé [59].

↳ Sonication

La sonication, qui est la propagation d'ondes ultrasonores de forte énergie, permet d'homogénéiser au mieux l'émulsion formée par le mélange eau-polyisoprène-tensioactif ; la micellisation est aussi plus poussée avec formation de micelles plus petites. Ainsi, le temps de passage de micelles individuelles à la séparation de phase étant beaucoup plus long, la stabilité de l'émulsion est améliorée [79].

II.2. Modification du caoutchouc naturel dans son latex par époxydation

Introduction [6] :

Dans les années 70, une nouvelle politique de revalorisation du caoutchouc naturel est apparue et de nombreux projets ont cherché à développer de nouvelles formes de commercialisation du caoutchouc naturel (ou NR) par réaction de modification.

Par ces réactions de modification du NR, le but recherché est de deux ordres :

- améliorer le comportement du NR pendant la fabrication d'articles en caoutchouc et améliorer ses performances dans ces nouvelles utilisations,
- changer les propriétés du NR de façon à ce qu'il puisse être compétitif dans des domaines différents des applications traditionnelles.

Dans ce cadre, trois types de modifications chimiques peuvent être distinguées :

- 1- un changement qui résulte simplement du réarrangement des liaisons dans la molécule de NR, sans introduction de nouveaux atomes : ponts carbone-carbone, cyclisation [80,81], isomérisation cis-trans [82-84], dépolymérisation [13],
- 2- la fonctionnalisation en fixant un groupement chimique nouveau sur la chaîne de polymère par des réactions d'addition ou de substitution sur la double liaison de l'oléfine [85,86],
- 3- en greffant à la chaîne de NR, la chaîne d'un autre polymère [87].

Les producteurs et collaborateurs de caoutchouc désespèrent à la recherche de nouveaux débouchés face aux synthétiques qui se développaient très rapidement, ont synthétisé des dérivés comme des caoutchoucs chlorés, cyclisés, hypochlorés ou oxydés, qui sont toujours utilisés à l'heure actuelle [88,89].

La modification qui nous intéresse a pour but d'introduire sur la chaîne polymère des unités clivables et s'inscrit dans le 2^{ème} type de modification défini plus haut.

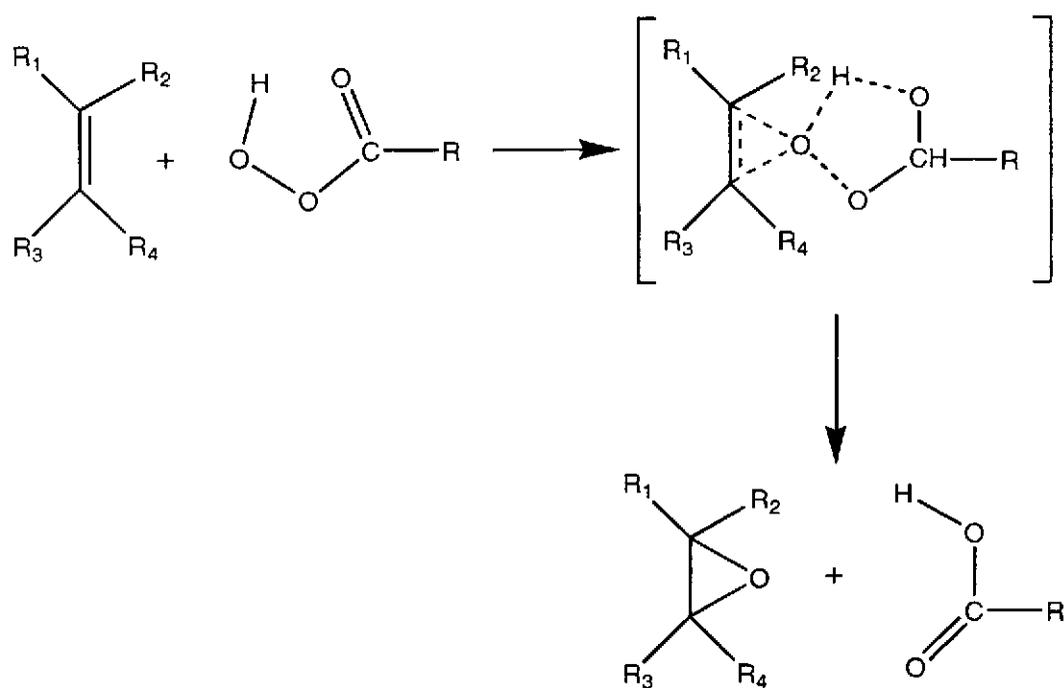


Schéma I.23 : Mécanisme d'époxydation proposé par Bartlett [116]

La modification par époxydation a retenu notre attention pour deux raisons :

- D'une part, elle améliore certaines propriétés du caoutchouc en augmentant sa température de transition vitreuse, sa densité mais également en améliorant sa perméabilité à l'air et à l'huile, sa résistance aux solvants et à l'abrasion tout en conservant le bon comportement en traction du caoutchouc naturel [90-95].
- D'autre part, les sites époxydés sont très réactifs envers la plupart des nucléophiles et donc de nombreuses modifications chimiques dites "secondaires" vont être possibles à partir de ces sites époxydés comme par exemple la vulcanisation, le greffage, les modifications au second degré [96-100], ou encore le clivage [44,45] qui est la réaction qui nous intéresse en vue de la dégradation du caoutchouc naturel.

Cette réaction est abondamment citée dans la littérature dans le cas de composés insaturés modifiés par des peracides [101-106], on peut trouver également de nombreux travaux concernant un grand nombre d'élastomères insaturés époxydés en solution [107], notamment le cis-1,4-polyisoprène synthétique [97].

C'est Pummerer [108] qui, pour la première fois en 1922, a fait réagir le caoutchouc naturel avec un peracide et suite à cela une grande variété de produits dépendant des conditions de réaction a été obtenue [109-111], ces produits trouvant des applications dans divers domaines [90, 112-115].

II.2.1. La réaction d'époxydation par les peracides

La réaction d'époxydation est spécifique des insaturations de la chaîne polymère et transforme celles-ci en oxiranes, composés cycliques à trois membres saturés constitués par un atome d'oxygène et deux atomes de carbone.

Le mécanisme proposé par Bartlett (schéma I.23) met en jeu une attaque électrophile de l'acide peroxy-carboxylique (ou peracide) sur la double liaison faisant intervenir un état de transition bicyclique dans un mécanisme concerté expliquant la conservation de la stéréochimie de l'alcène.

Malgré de nombreuses études, le mécanisme réactionnel de cette réaction n'est pas complètement élucidé et fait encore l'objet de travaux [101, 116-121].

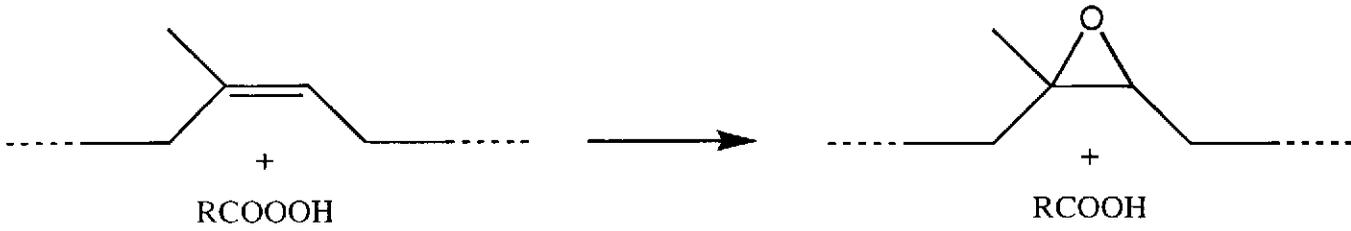
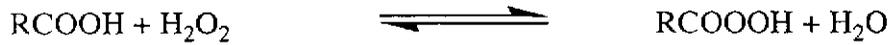


Schéma I.24 : Epoxydation du caoutchouc par un peracide

Formation du peracide :



Epoxydation :

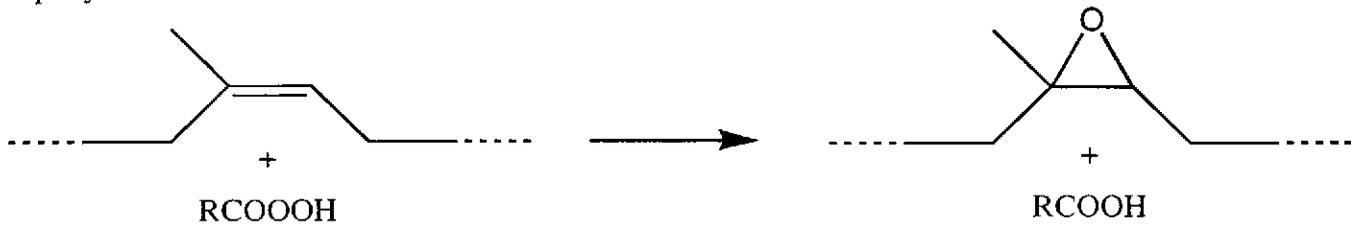


Schéma I.25 : Epoxydation du caoutchouc par un peracide formé "in situ"

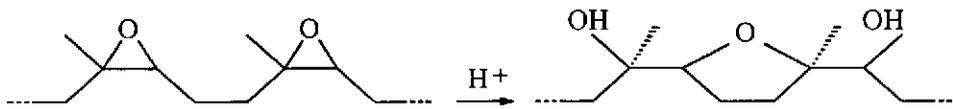


Schéma I.26 : Réaction de furanisation de deux oxiranes voisins

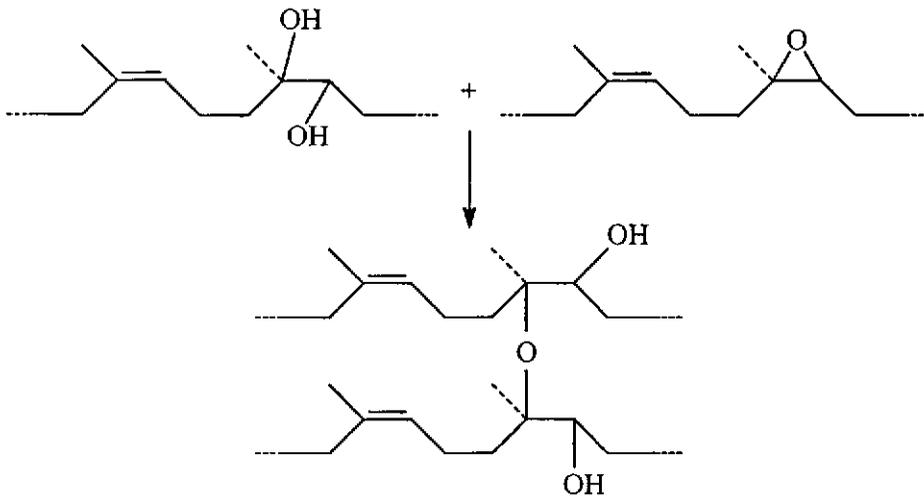


Schéma I.27 : Réticulation par formation de ponts éther entre chaînes

Il est généralement accepté suite aux observations expérimentales suivantes :

- la réaction est du 2nd ordre,
- l'addition de l'oxygène est stéréospécifique,
- la vitesse de la réaction est fonction de la structure de la double liaison (accélérée par des groupes électrodonneurs),
- la vitesse de la réaction est fonction de la structure du peracide (accélérée par des groupes électroattracteurs),
- la vitesse de la réaction est relativement peu sensible aux effets stériques.

La réaction d'époxydation sur le caoutchouc naturel a d'abord été étudiée en solution [97, 122-124] puis des méthodes permettant l'époxydation directe sur le latex de caoutchouc naturel ont été mises au point.

II.2.2. La réaction d'époxydation en phase latex

Les réactions d'époxydation sur le latex de caoutchouc naturel sont effectuées :

- soit par action directe des peracides, formique [125] ou acétique [111, 126-128], selon une cinétique du second ordre (schéma I.24),
- soit par action de systèmes eau oxygénée/acide formique [109, 129-136] ou acétique [124, 137] générant le peracide « in situ » (schéma I.25).

Le principal problème associé à cette méthode sur latex est la formation de produits secondaires comme des groupes hydrofurane et de ponts éther (schémas I.26 et I.27) qui conduit à des produits de qualité non désirée [107, 130, 138]. Remarquons que dans la suite du manuscrit, les noms "furanes, hydrofuranes ou bis(β -hydroxy)éthers furaniques" seront utilisés indifféremment pour désigner les produits issus de la réaction de furanisation de deux oxiranes voisins (schéma I.26).

L'importance et l'intensité de ces réactions secondaires dépend de plusieurs facteurs comme la concentration totale en acide dans le mélange [107, 130, 137, 188], le temps de réaction [107, 130, 137], le type d'acide secondaire utilisé pour accélérer la réaction [130].

De plus, l'intervention de réactions intermoléculaires par ouverture de cycle, attribuées à la présence des éléments non caoutchouc dans le latex, est proposée pour expliquer les réticulations et les taux de gel importants des caoutchoucs époxydés par cette voie [124].

II.2.3. Conditions de spécificité de la réaction

Il est important de considérer les différents paramètres permettant de limiter l'intervention de ces réactions secondaires.

➤ Le peracide acétique a été utilisé pour l'époxydation d'un latex de caoutchouc naturel par Gelling [110, 126, 127, 138] : une perte significative des oxygènes actifs avec le temps de réaction a été observée [126, 127]. La préparation de peracide in situ a alors été utilisée et s'avéra meilleure pour l'époxydation de polydiènes, en termes de vitesse de réaction, de pureté de produit et de rendement [92, 107].

➤ L'acide performique, préparé in situ, a été utilisé pour l'époxydation de polymère diénique et s'est trouvé beaucoup plus performant sans qu'il y ait besoin d'utiliser de catalyseur acide [139-141], lui-même étant suffisamment acide [142] comparé à l'acide peracétique qui nécessite généralement un catalyseur [111, 143]. De plus, son coefficient de diffusion dans le milieu est meilleur, la réaction se fait donc de manière plus homogène le long de la chaîne et au cœur de la particule, ce qui réduit les réactions secondaires, en particulier la furanisation qui est favorisée par les époxydations en blocs (en surface des particules) [144].

Enfin, l'utilisation de l'acide performique formé in situ est de moindre coût puisque seul le peroxyde d'hydrogène est consommé et l'acide formique est régénéré au fur et à mesure de la réaction (schéma I.25) [91]. Cette méthode est donc préférée d'un point de vue commercial et économique comme l'utilisation du latex des champs sera préférée à celle du latex concentré [144].

➤ Ces méthodes de modification en milieu latex nécessitent de stabiliser le latex de caoutchouc naturel, afin de prévenir une coagulation lors de l'ajout de ou des acides. Les tensioactifs utilisés sont généralement non ioniques [130, 131, 133, 135, 136], et sont ajoutés au latex avant la réaction, le plus souvent en quantité 3 phr (ou 3g pour 100g de caoutchouc sec) par rapport au caoutchouc naturel [130, 133, 135, 136].

Pour éliminer le tensioactif, le polymère devra ensuite être isolé soit par précipitation dans l'alcool ou l'acétone soit par ajout d'un sel ou par chauffage du latex à une température supérieure à celle du point de trouble du tensioactif employé [92, 142]. A ce propos, le tensioactif utilisé doit avoir si possible une température de point de trouble supérieure d'au moins 10°C à celle de la température de réaction [142].

➤ Roy et coll. ont montré l'influence des différents paramètres qui interviennent lors de la réaction de l'acide performique (formé in situ) sur le latex de caoutchouc naturel [136] :

- Le taux de matière sèche (ou DRC) dans le latex s'il est trop important favorise la formation d'hydrofuranes et facilite la microcoagulation. En effet, si la viscosité du milieu est trop élevée, le peracide diffuse moins bien et l'époxydation se fait préférentiellement en surface des particules, donc en blocs à partir d'un certain taux d'époxydation, ce qui favorise la réaction de furanisation. Ils conseillent une DRC de 20%, cas où le rendement d'époxydation est maximum sans qu'il y ait de réaction secondaire. Vernekar et coll. ont également montré l'importance de la DRC en termes de réactions secondaires et de rendement d'époxydation [133].

- La vitesse d'agitation influe sur l'homogénéité de la réaction et donc sur la qualité de l'époxydation. Ainsi, plus le milieu est agité, plus le milieu est homogène et plus la réaction se fait de façon aléatoire le long de la chaîne ; mais une agitation trop forte endommage la couche de tensioactif, ce qui provoque la coalescence des particules puis une microcoagulation ; de plus, la formation de mousse dans le milieu est accentuée.

Il propose de travailler à une vitesse d'agitation d'environ 300 rpm (ou tours par minutes), vitesse où la microcoagulation est minimum, ou d'ajouter plus de tensioactif pour éviter cette microcoagulation.

- L'addition du peroxyde d'hydrogène, si elle est réalisée en une seule fois, entraîne une formation plus importante d'hydrofuranes. Si l'acide formique est ajouté en une seule fois, moins d'hydrofuranes se forment mais également moins d'époxydes.

➤ Concernant la cinétique de la réaction, d'autres études ont montré que celle-ci était directement liée à la formation du peracide [129, 142], donc à la concentration en acide formique dans le latex [133, 135, 137], à la concentration en peroxyde d'hydrogène [132] ainsi qu'à la température de réaction [125, 135, 137]. Gelling montre également que c'est la concentration en peracide qui contrôle la cinétique en début réaction, puis à partir d'un certain taux d'époxydation, c'est l'accessibilité aux doubles liaisons restantes qui devient déterminante [142].

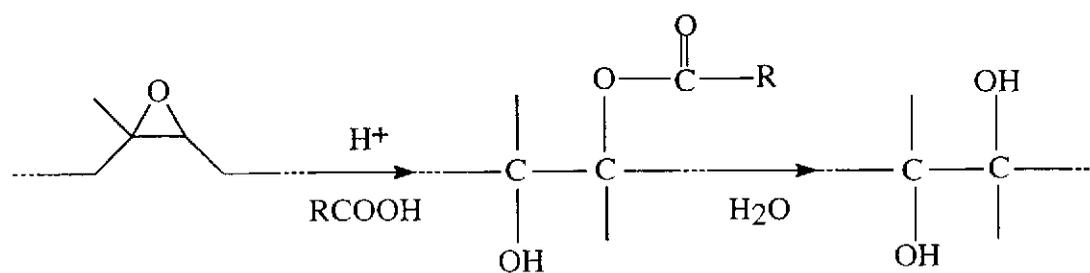


Schéma I.28 : Formation de diols et de β -hydroxyesters en milieu acide

La réaction suit une cinétique d'ordre 2 si l'acide est en excès dans le milieu, alors qu'en excès de peroxyde d'hydrogène elle est du pseudo 1^{er} ordre, la concentration en peracide restant constante [130, 134, 137].

Cependant, bien que l'augmentation de la température de réaction et de la concentration en acide accélèrent la réaction, elles favorisent également la formation de structures secondaires (voir hydrofuranes et éthers schémas I.26 et I.27, diols et β -hydroxyesters, schéma I.28) et il y a lieu de trouver un compromis pour limiter les réactions secondaires tout en contrôlant le temps de réaction. On remarquera que les réactions secondaires peuvent être réduites par utilisation de dinitrophénylhydrazine durant la réaction [136].

Différentes méthodes ont été développées et permettent d'obtenir des produits de différents taux de modifications, sans réaction secondaire et dont les propriétés sont fonction de la quantité d'époxydes dans leurs molécules, citons la méthode développée par Gelling qui, par réaction de l'acide performique formé in situ sur le latex de caoutchouc naturel, à 60°C pendant 24h, obtient un caoutchouc époxydé à 50% [137, 142-144].

On remarquera qu'à taux de modification faible, la majorité des époxydes sont isolés et les principaux produits d'ouverture sont ceux rencontrés pour les simples époxydes organiques [104], c'est seulement si le taux de modification augmente, que des cycles éther et furane apparaissent puis augmentent avec le taux de modification [6].

De plus, le rendement d'époxydation n'est jamais de 100% car le peroxyde d'hydrogène se décompose et cette décomposition est accélérée par les métaux lourds présents dans le latex. Cette décomposition peut être réduite en réduisant le temps de réaction ou en utilisant des agents chélatants [142].

II.3. Les réactions de clivage à l'acide periodique et aux periodates

[145, 146]

Les réactions de clivage ont été largement utilisées depuis des décennies par les chimistes en vue de l'élucidation des structures complexes de produits naturels. Dans la plupart des cas, des dégradations profondes se produisent dans des conditions de réaction drastiques, mais les fragments simples qui en découlent peuvent généralement s'assembler de façon à remonter à la structure complète des produits de départ.

La scission de la double liaison carbone-carbone dans des produits naturels prend une part très importante dans ces procédés de dégradation car la double liaison fournit un site réactif à la molécule et est relativement facile à attaquer. Les produits de coupure sont souvent identifiés assez facilement et la reconstitution de la structure de la molécule se fait en réunissant les fragments de la coupure, la position de la double liaison est alors elle-même facilement déterminée.

Parmi les oxydants les plus communs, on trouve le permanganate de potassium, très utilisé en chimie car il est soluble dans l'eau, l'acétone, la pyridine et le tert-butanol, qu'il n'attaque que très lentement. Souvent utilisé avec l'acide periodique comme cooxydant [147], il réagit avec les oléfines pour donner des glycols.

Les peracides réagissent également très bien avec les oléfines pour donner des époxydes (§ II.2. p 47) qui peuvent être transformés en β -hydroxyesters ou en glycols, sans qu'il y ait de coupure (schéma I.28).

Seuls certains provoquent la coupure de la double liaison, parmi eux, l'ozone qui casse les doubles liaisons d'oléfines pour former des cycles ozonides qui se réarrangent et provoquent la coupure de la liaison pour donner des aldéhydes ou des acides selon les conditions de pH de la réaction (§ I p 5).

L'ozone ainsi que le permanganate de potassium sont des oxydants très puissants et par conséquent peu spécifiques et peu intéressants pour la méthode qui nous souhaitons développer.

L'acide periodique et le tétracétate de plomb sont eux beaucoup plus spécifiques et reconnus comme réactifs de choix dans le cas du clivage de 1,2-diols. Ces produits de réactivité très proche peuvent être considérés comme complémentaires car les periodates (terme qui englobe généralement l'acide periodique et ses sels) seront plus souvent utilisés en milieu aqueux alors que le tétracétate de plomb sera plus utilisé pour des réactions en solvant organique.

C'est donc les periodates qui seront choisis pour la deuxième partie de notre réaction, car solubles dans l'eau, ils permettent à la réaction de pouvoir se faire directement sur le latex de caoutchouc époxydé. De plus, ils présentent l'intérêt supplémentaire de pouvoir être utilisés sous leur forme cristalline pure, ce qui n'est pas le cas du tétracétate de plomb qui doit être purifié avant utilisation. Ils sont également plus sélectifs que ce dernier qui peut provoquer d'autres réactions en compétition avec celles sur les glycols.

II.3.1. Les periodates

Depuis l'étude de Malaprade en 1928, qui a provoqué le clivage oxydant du mannitol par l'acide periodique, l'oxydation au periodate est certainement la réaction la plus largement utilisée en chimie organique pour ce type de clivage [148-150]. Sous des conditions contrôlées et appropriées, le periodate oxyde sélectivement les 1,2-diols, les 1,2-aminoalcools, les 1,2-hydroxyaldéhydes et cétones, les 1,2-dicétones, les 1,2-aminoaldéhydes, également certains hydrogènes activés et à l'occasion d'autres groupes variés.

Cette réaction a trouvé son application la plus connue dans le domaine de la chimie des carbohydrates [151, 152]. En effet, les oxydations au periodate peuvent se faire en solution aqueuse de pH variés, sur une petite quantité de produit et dans des conditions de réaction relativement simples et faciles à mettre en œuvre. La nature rapide et généralement quantitative de la réaction fait qu'on la recommande pour de nombreuses autres applications analytiques de produits également organiques mais aussi pour l'oxydation de produits inorganiques tels que les ions Mn^{2+} oxydés en permanganate (procédure largement utilisée pour la détermination spectroscopique du manganèse).

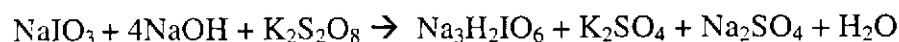
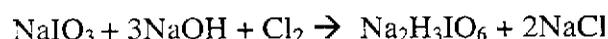
II.3.2. Préparation et propriétés. [148]

↳ Préparation des periodates :

Les préparations de periodates sont simples et utilisent dans la plupart des cas un iodate comme produit de départ qui lui même peut être préparé à partir de l'iode par oxydation avec le chlorate de sodium :



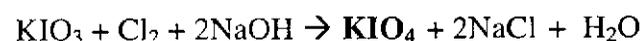
Les paraperiodates de sodium sont préparés par oxydation de l'iodate avec le chlore gazeux en solution alcaline ou par oxydation au persulfate :



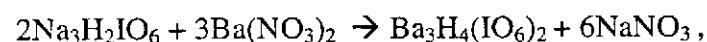
Le métaperiodate de sodium est préparé par traitement du paraperiodate de sodium par l'acide nitrique :



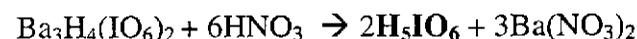
Le periodate de potassium est simplement obtenu par oxydation de l'iodate par le chlore gazeux en solution alcaline :



On peut également préparer le paraperiodate de baryum à partir du sel de sodium correspondant :



ce sel étant utilisé pour la préparation de l'acide paraperiodique :



L'acide paraperiodique est un solide incolore et déliquescent qui, sec, forme des cristaux monocliniques. En le chauffant à 80°C, sous vide, on obtient l'acide dimésoparaperiodique ($\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$). Une déshydratation plus poussée, à 100°C, sous vide, donne l'acide métaperiodique (HIO_4), qui réagit très violemment avec l'eau.

↳ Solubilité :

L'acide periodique est très hygroscopique ; en solution dans l'eau, il est présent sous sa forme para (H_5IO_6). Ses sels sont moins solubles :

- le periodate de sodium (ou metaperiodate de sodium) est le plus soluble des periodates dans l'eau (9,3g pour 100g d'eau, à 20°C ou 12,62g pour 100g d'eau à 25°C),
- le periodate de potassium est beaucoup moins soluble (0,334g pour 100g d'eau à 15°C ou 0,51g pour 100g d'eau à 25°C).

Certains effets sur cette solubilité ont été étudiés :

- la solubilité du periodate de sodium est fortement réduite en solution alcaline car il se forme du paraperiodate de sodium ($\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$) qui est beaucoup moins soluble (0,23g/100g). Cet effet se produit pour un pH supérieur à 5 ;
- le periodate de sodium donne une solution aqueuse de pH proche de 4 et est le periodate le plus adéquat pour une utilisation dans cette zone de pH ;
- pour des pH inférieurs à 4, on peut utiliser une solution acidifiée de periodate de sodium bien que l'acide periodique lui-même puisse être utilisé ;
- pour des pH proches de 5, quand une grande concentration en periodate est nécessaire, les sels de potassium avec l'hydroxyde de potassium sont les plus employés.

La nécessité d'employer de l'eau comme solvant ou co-solvant avec le méthanol, l'éthanol, etc., limite l'utilisation de ces oxydants mais ce problème a été récemment en partie résolu, puisque se développe actuellement l'utilisation de periodates d'ammonium quaternaire R_4NIO_4 , qui avec des groupes alkyle appropriés montrent une bonne solubilité dans certains solvants organiques [153]. Un autre moyen est l'utilisation de periodate en présence d'agent émulsifiant, ce qui permet d'oxyder des produits de faible solubilité dans l'eau.

↳ Stabilité des solutions aqueuses :

Les solutions de periodates à température ambiante et dans le noir sont stables pendant un temps infini. En présence de lumière cependant, ces solutions évoluent lentement vers la formation d'ozone, quantifiable dans le cas du periodate de sodium. A cause de ce problème, les solutions de periodate stockées doivent être régulièrement dosées pour contrôler leur concentration.

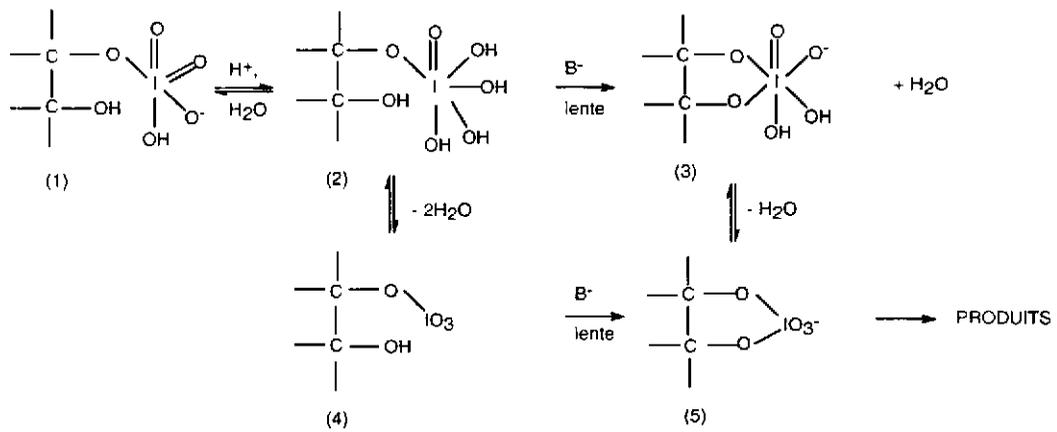


Schéma I.29 : Mécanisme proposé pour le clivage de 1,2-diols par l'acide periodique

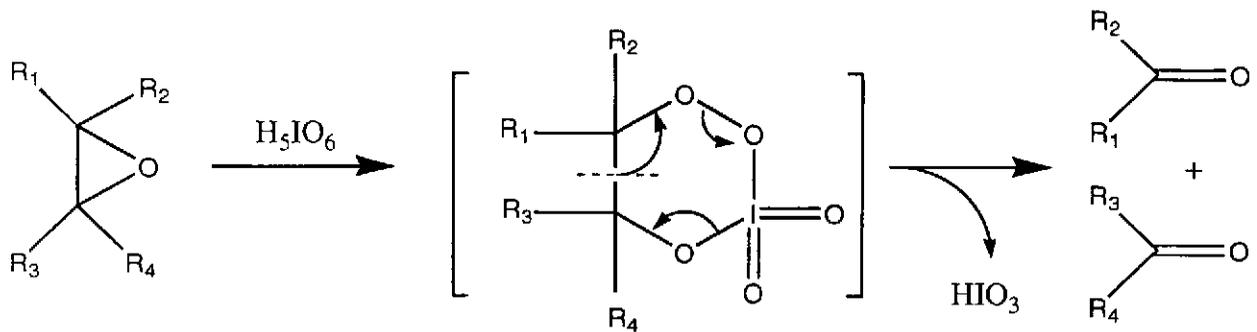


Schéma I.30 : Proposition de mécanisme pour le clivage d'un époxyde par l'acide periodique

II.3.3. La réaction de clivage

II.3.3.1. Clivage des glycols [145-156]

La grande sélectivité du periodate ainsi que du tétracétate de plomb en tant qu'oxydant de clivage des glycols est attribuée principalement à la capacité de l'atome central du réactif de former un complexe avec un 1,2-diols et de permettre un transfert d'électrons.

Le mécanisme d'oxydation du periodate sur les 1,2-diols est encore très discuté actuellement, les études les plus fructueuses étant basées sur la cinétique de la réaction [155, 156]. Ces études sont généralement complexes puisque la vitesse d'oxydation des diols dépend du pH, des effets stériques, des équilibres d'association-dissociation et des effets électroniques qui sont souvent difficiles à interpréter.

Par analogie avec la réaction bien connue du tétracétate de plomb avec les 1,2-diols, Criegee a suggéré la formation réversible d'un ester cyclique comme intermédiaire de la réaction, qui se forme entre le periodate et le glycol et qui se décompose via un état de transition cyclique pour donner les produits attendus (schéma I.29).

Criegee et coll. ont également suggéré que la conformation plane de ce complexe cyclique était optimale pour ce clivage, car les composés les plus réactifs sont ceux dans lesquels les groupes hydroxyle sont éclipsés. De la même façon, on observe généralement que les isomères cis sont plus réactifs que les trans, certainement parce qu'il y a moins de contraintes internes et qu'on est plus proche de la coplanarité lors de la formation de l'intermédiaire. De plus les 1,2-diols thréo sont habituellement oxydés plus vite que les érythro car moins aptes à former le complexe cyclique.

II.3.3.2. Clivage des époxydes

L'efficacité de l'acide periodique pour cliver les cycles oxirane a été démontrée sur molécules organiques [157, 158], et une proposition de mécanisme assez proche de celle proposée dans le cas des glycols et qui met en jeu un complexe intermédiaire periodate/époxyde a été donnée (schéma I.30).

Sur polymères, l'utilisation de cet agent de clivage permet d'envisager l'obtention d'oligomères téléchéliques à partir de polydiènes par une stratégie en deux étapes d'époxydation-clivage des doubles liaisons [45-46].

Mauler réalise le clivage du caoutchouc naturel par l'acide periodique en solution [47-49].

C'est cette stratégie que nous envisagerons de suivre sur un latex de caoutchouc naturel.

II.3.3.3. Conditions de la réaction [146, 149, 151]

- Généralement, pour les synthèses, une quantité stœchiométrique ou un léger excès d'oxydant est utilisé, qui peut être détruit en fin de réaction par l'addition de 1,2 éthanediol.
- La réaction se fait à température ambiante sachant que les periodates se décomposent à température élevée et qu'en plus la quantité d'oxydations non spécifiques augmente à haute température. Il est préférable que la réaction se fasse dans le noir, car une décomposition des periodates a lieu à la lumière du soleil à une vitesse mesurable.
- Le pH de la solution doit être choisi et si nécessaire tamponné en fonction de la stabilité des produits mis en jeu et en fonction de l'effet du pH sur la vitesse de réaction.
- Le temps de réaction peut varier de quelques secondes pour un simple diol à plusieurs jours pour un diol stériquement plus encombré.

II.4. Conclusion

Les données de la littérature nous ont permis d'apprécier la multitude de méthodes de dégradation du caoutchouc naturel, généralement réalisées en présence de systèmes d'oxydo-réduction, par voie photochimique ou en présence de réactifs de clivage spécifiques aux doubles liaisons. Un problème de contrôle de la distribution du poids moléculaire ainsi que de la fonctionnalité y est souvent rencontré.

Pour améliorer cela, nous avons retenu une méthode de transformation du polyisoprène en polymère téléchélique basée sur l'introduction de sites fragiles de type époxyde le long de la chaîne de polymère et sur la rupture oxydante de ses sites à l'acide periodique, ces deux réactions étant réputées pour leur spécificité et leur sélectivité. De plus, cette méthode présente l'intérêt de pouvoir être réalisée directement sur le latex de caoutchouc naturel, l'étape d'époxydation étant déjà bien connue dans ces conditions, et l'utilisation de l'acide periodique étant généralement décrite en milieu aqueux.

Chapitre II

Réaction en solution
pour la transformation
de cis-1,4-PI en TPI

INTRODUCTION

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre précédent montre la diversité des méthodes développées en vue de l'obtention d'oligomères téléchéliques à partir de polyisoprènes de haute masse molaire, tel le caoutchouc naturel.

Avec ce même objectif, nous avons étudié pour ce travail deux autres méthodes qui permettraient d'améliorer la fonctionnalité des TLNRs ainsi que d'obtenir des extrémités de chaîne mieux définies.

Il nous a semblé utile dans un premier temps de tester la possibilité d'appliquer à un polyisoprène de synthèse une méthode de rupture de chaîne par métathèse croisée avec un alcène difonctionnel, méthode développée au Laboratoire avec succès dans le cas de 1,4 polybutadiènes [159,160]. Cette méthode sera étudiée en première partie de ce chapitre.

Puis, en vue de développer une méthode utilisant des réactions réputées spécifiques et sélectives, nous avons choisi d'étudier dans une deuxième partie, une réaction en 2 étapes : l'époxydation de doubles liaisons suivie du clivage oxydant par l'acide periodique des oxiranes formés.

A. Réaction de métathèse sur un cis-1,4-polyisoprène en vue d'obtenir des oligomères téléchéliques

Introduction :

La méthode développée dans cette 1^{ère} partie de chapitre a pour but d'obtenir des oligomères téléchéliques à partir d'un polyisoprène de haute masse molaire par coupure par métathèse de ses doubles liaisons carbone-carbone en présence d'un alcène linéaire difonctionnel qui constitue l'agent de transfert de chaîne.

Théoriquement, lors de cette dégradation, la masse molaire est contrôlée par les proportions d'agent de transfert, la distribution par le caractère aléatoire ou non de la coupure, la structure chimique des oligomères obtenus par la spécificité de la réaction, et enfin la nature des groupes terminaux par la sélectivité de la cométathèse entre les doubles liaisons du polymère et celle de l'agent de transfert difonctionnel.

Une première partie fera état des travaux connus dans le domaine de la cométathèse entre le 1,4-polybutadiène et un alcène fonctionnel, les travaux réalisés sur le 1,4-polyisoprène étant peu nombreux et mettant en évidence l'importance des réactions secondaires de cyclisation dues au caractère acide de Lewis des systèmes catalytiques utilisés.

La seconde partie constitue une étude des conditions opératoires permettant de minimiser ces réactions secondaires sur le 1,4-polyisoprène. Le rôle de différents agents de transfert sera considéré dans le but d'obtenir des polymères liquides ou des polymères téléchéliques.

Pour cela, nous vérifierons que la coupure est réalisable sur un 1,4-polyisoprène à 99% à l'aide d'un système catalytique classique, $WCl_6 / Sn(Me)_4 / MeOAc$, en présence ou non d'agent de transfert de chaîne. L'influence de la nature de l'agent de transfert sur les masses et les caractéristiques chimiques des oligomères obtenus sera étudiée dans l'optique d'une recherche de spécificité maximale.

A.I. Rappels bibliographiques sur la réaction de dégradation par métathèse

[161]

Cela fait seulement 23 ans que la 1^{ère} publication concernant la réaction de métathèse sur un alcène est parue [162] et, en quelques années, la littérature sur le sujet s'est multipliée et de considérables avancées ont été réalisées. En particulier, la préparation de complexes de métal-carbène bien définis à partir de tungstène, de molybdène et plus récemment de ruthénium, a permis dans un 1^{er} temps de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de cette réaction. Puis il a été possible de préparer de nouveaux produits, tels les copolymères à blocs (exemple des polymères semi-conducteurs), par l'utilisation de systèmes vivants. Plus récemment de nombreuses applications se sont développées dans le domaine de la synthèse de composés biologiques actifs, par métathèse de diènes, d'énynes et de diènynes sur eux-mêmes entraînant la formation de cycles insaturés.

Parmi toutes les applications développées, la réaction de métathèse peut être divisée en 4 grands groupes de réactions :

- la réaction de métathèse d'alcènes linéaires,
- la réaction de polymérisation d'alcènes cycliques,
- la réaction d'oligomérisation par cométathèse entre un alcène linéaire et un alcène cyclique,
- la réaction de dégradation de polymères par cométathèse avec un alcène linéaire.

Dans la suite de cet exposé, nous allons nous intéresser plus particulièrement à cette dernière réaction puisqu'elle autorise l'obtention d'oligomères téléchéliques par réaction de cométathèse d'un polydiène avec un alcène bifonctionnel. Nous expliciterons les mécanismes mis en jeu lors de la réaction de dégradation par métathèse ainsi que ceux des réactions secondaires pouvant avoir lieu et plus particulièrement les réactions de cyclisation cationique.



Schéma II.A.1 : Réaction de métathèse sur des alcènes linéaires

Tableau II.A.1 : Principaux métaux de transition entrant dans la composition des catalyseurs de métathèse

IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	
Ti	V	Cr			Co
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh
	Ta	W	Re	Os	Ir

A.1.1. La réaction de métathèse [161]

Le mot métathèse est dérivé des mots grecs meta=changement et tithemi=place. En chimie, il désigne un échange d'atomes entre deux molécules. Dans le cas d'alcènes, il se traduit par un échange de substituants entre deux doubles liaisons (voir schéma II.A.1), qui se fait en présence d'un système catalytique. Actuellement, les systèmes catalytiques développés possèdent une forte activité et une bonne stabilité, de plus ils tolèrent toutes sortes de groupes fonctionnels et donnent des réactions à fort rendement et de bonne sélectivité.

A.1.1.1. Les catalyseurs

Les catalyseurs les plus répandus possèdent dans leur structure un des neuf métaux de transition donnés dans le tableau II.A.1, les plus courants sont notés en caractères gras.

Ils nécessitent pour réagir la présence d'un second composé appelé cocatalyseur, voire d'un 3^{ème} appelé activateur. Les cocatalyseurs les plus utilisés sont EtAlCl_2 , R_3Al et R_4Sn ($\text{R}=\text{Ph}$, Me , Et , Bu), et les activateurs les plus employés, qui contiennent souvent de l'oxygène, sont O_2 , EtOH , PhOH .

Ces trois constituants composent ainsi le système catalytique.

L'activité de ces systèmes catalytiques va déterminer la vitesse de la réaction qui peut se faire en quelques secondes mais parfois en plusieurs jours. Cette activité dépend de différents paramètres :

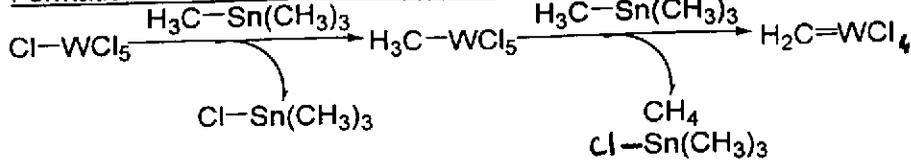
- la proportion des composants du système catalytique,
- la procédure préalable au traitement, particulièrement importante dans le cas des catalyseurs supportés sur Al_2O_3 et SiO_2 ,
- l'ordre d'introduction des réactifs,
- dans le cas où l'oléfine est introduite en dernier, la période d'incubation précédant son addition.

Ces systèmes catalytiques peuvent être divisés en trois groupes :

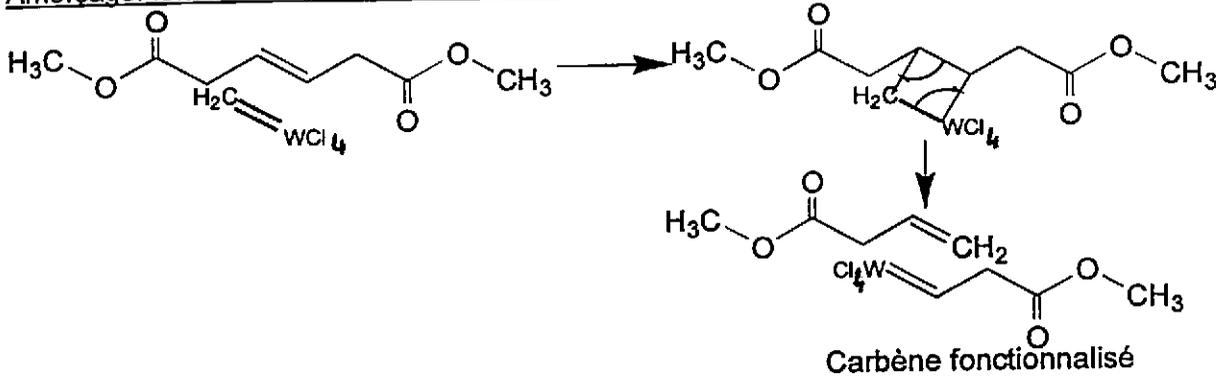
- ceux qui possèdent déjà le métal-carbène (=espèce réactive) dans leur structure,
- ceux qui possèdent un groupe alkyle ou allyle dans l'un de leurs composants à partir duquel un ligand carbène peut être obtenu,
- ceux qui n'ont ni carbène ni alkyle, dans ce cas le métal-carbène est formé par interaction entre l'alcène lui-même et le métal de transition.

Chapitre II : Réaction en solution pour la transformation de cis-1,4-PI en TPI

Formation d'un carbène à partir du système catalytique

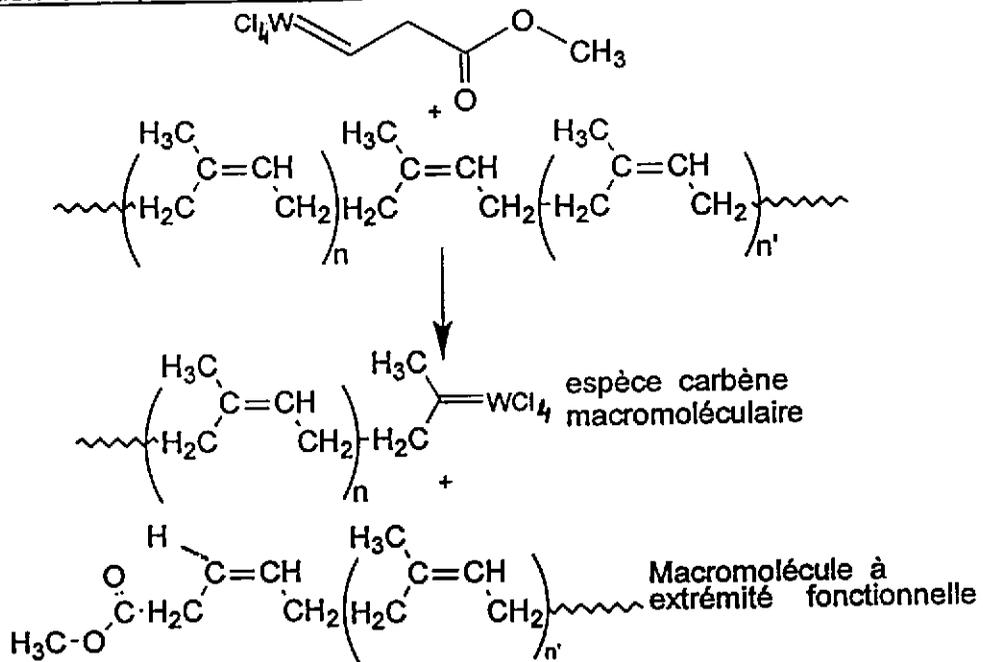


Amorçage: formation du carbène fonctionnel



Propagation

1) Réaction de rupture de chaîne



2) Réaction de transfert à l'alcène fonctionnel

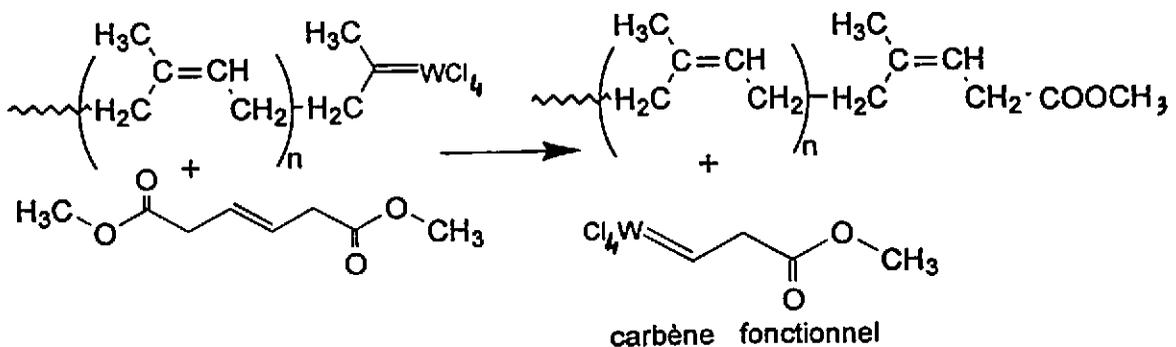


Schéma II.A.2 : Réaction de dégradation par métathèse intermoléculaire sur le polyisoprène

A.I.1.2. Le mécanisme métal-carbène

Le système à base d'hexachlorure de tungstène et de tétraméthylétain, $WCl_6/Sn(Me)_4$, utilisé ici appartient à la 2^{ème} catégorie. Il a été employé par Aluminiar en 1990 [163] pour la dégradation par métathèse sur le polyisoprène.

Mis au point au départ pour la métathèse des alcènes fonctionnalisés [164], il a plus particulièrement été étudié par E. Thorn Csanyi [165].

Il s'est révélé très efficace au Laboratoire pour les ruptures de polydiènes tel le 1,4-polybutadiène en présence d'alcènes linéaires difonctionnels et est utilisé ici à titre comparatif, dans la continuité de ces travaux [159,160].

Le mécanisme actuellement admis a été proposé par Hérisson et Chauvin en 1971 [166], lors des premières études de la réaction de métathèse catalysée par les systèmes bicomposants et met en jeu des espèces carbéniques.

Le schéma II.A.2 présente ce mécanisme dans le cas de la réaction appliquée au polyisoprène avec $WCl_6/SnMe_4$ comme système catalytique et l'hex-3-ènedioate de diméthyle comme alcène.

Il se base sur le principe suivant :

➤ L'amorçage est assuré par un métal-carbène formé à partir du système catalyseur/alcène qui s'additionne réversiblement sur la double liaison carbone-carbone.

Les études sur le mode de formation des espèces carbéniques ont permis de proposer des mécanismes de génération faisant intervenir la réduction du sel de tungstène par l'organométallique qui lui est associé, autorisant la formation du carbène par arrachement d'hydrure. La confirmation que le métallacarbène initiateur porte un ligand méthylène a été obtenue en utilisant $(CD_3)_4Sn$ comme cocatalyseur et le déca-2,8-diène comme substrat [167].

➤ La propagation est assurée via une espèce métallacyclobutane, un métal-carbène est régénéré à chaque étape et un équilibre s'établit entre les espèces formées.

Lors de la propagation, deux sortes de réactions peuvent se produire, une que l'on dit productive puisqu'elle donne naissance à de nouvelles espèces (schéma II.A.3) et une improductive qui reforme les produits de départ (schéma II.A.4).

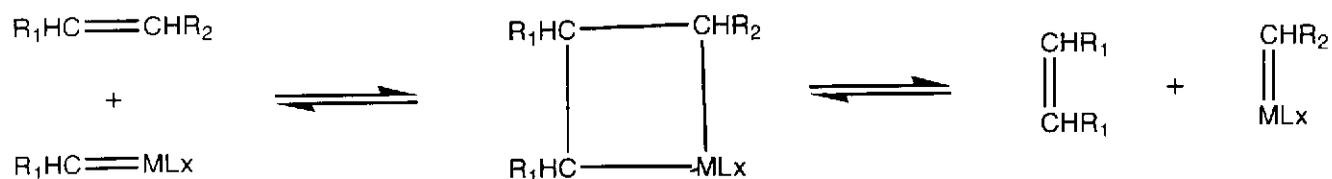


Schéma II.A.3 : Métathèse productive

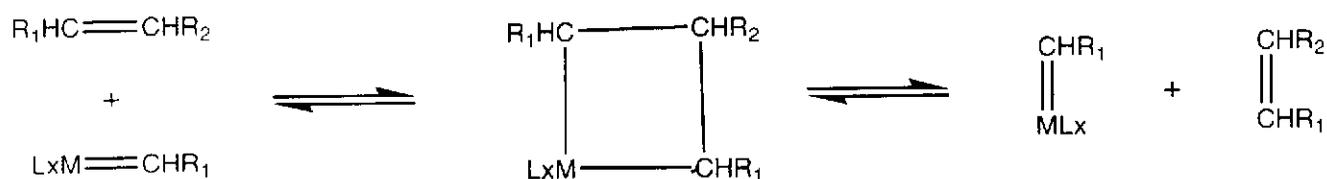


Schéma II.A.4 : Métathèse improductive

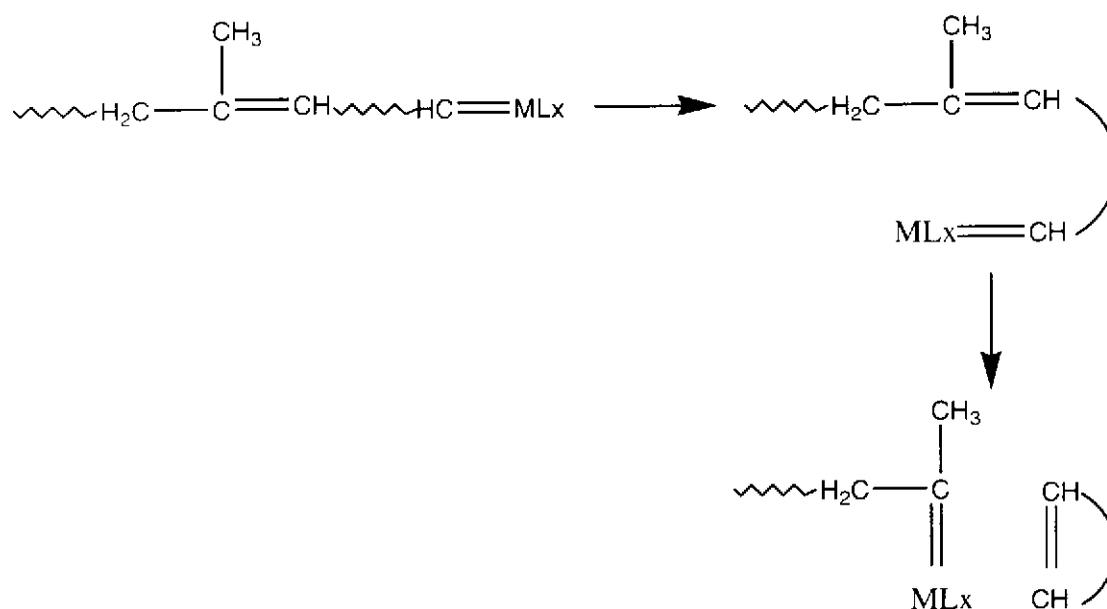


Schéma II.A.5 : Mécanisme de rétroscission

A.I.2. La réaction de dégradation par métathèse de polymères

Les polymères insaturés en présence de catalyseur de métathèse peuvent présenter deux types de réactions : des réactions intramoléculaires expliquant la formation d'oligomères cycliques et des réactions intermoléculaires qui conduisent à l'obtention d'oligomères ou de prépolymères α,ω -bifonctionnels en présence d'un alcène linéaire difonctionnel.

A.I.2.1. Réactions intramoléculaires avec formation d'oligomères cycliques

Ces réactions intramoléculaires donnant naissance à des macrocycles ont été pour la première fois mises en évidence par Calderon [168]. Le carbène formé par la rupture d'une double liaison en présence d'une espèce métal-carbène peut réagir sur une double liaison de la même macromolécule (schéma II.A.5). Ceci induit une diminution de la masse molaire du polymère considéré. Ces oligomères peuvent être des diènes, des triènes ou des macrocycles de plus grande taille.

L'équipe de Thorn-Csanyi a étudié ces réactions intramoléculaires dans le cas du 1,4-polyisoprène en vue de la synthèse du 1,5,9-triméthyl-(1E,5E,9E)-cyclododécatriène qui est formé préférentiellement lorsque un complexe de tungstène est utilisé comme catalyseur [169].

A.I.2.2. Dégradation par réactions croisées intermoléculaires

La première réaction de dégradation par métathèse croisée a été réalisée sur un polybutadiène en présence d'un alcène linéaire et du système catalytique $WCl_6/EtAlCl_2$ [170].

Puis les travaux de l'équipe de D. Reyx et coll. ont montré qu'il était possible d'obtenir des polybutadiènes α,ω -diméthoxycarbonylés par cométathèse des motifs unitaires de cis-1,4-polybutadiène avec l'hex-3-ènedioate de diméthyle. Ces réactions réalisées avec le système catalytique $WCl_6/Sn(Me)_4$ ont permis d'obtenir des produits de masse molaire contrôlable par ajustement des proportions relatives de l'ester par rapport aux structures cis-1,4 du polybutadiène [159].

Il a été montré également que, pour de fortes proportions de diester par rapport aux motifs butadiène, une limitation du taux de coupure est observée et pourrait s'expliquer par l'intervention de réactions de métathèse improductives faisant intervenir les doubles liaisons voisines des fonctions esters, qui stabilisent les espèces métal-carbène en extrémités de chaîne [171].

Wagener a également utilisé un complexe de tungstène pour l'obtention d'oligomères téléchéliques, de fonctionnalité 2, à partir d'un polybutadiène en présence de bis(tert-butylidiméthylsiloxyl)-3-hexène. Les oligomères formés ont pour extrémités des groupements silyléther et ont des masses molaires moyennes en nombre relativement proches des masses théoriques, les masses théoriques étant calculées par rapport au nombre de moles de l'alcène linéaire [172].

Très peu de travaux ont été réalisés sur le polyisoprène. Seules les équipes d'Aluminiar [163] et d'Ast [170] ont effectué cette dégradation par métathèse sur le caoutchouc naturel en présence de l'oct-1-ène et des systèmes catalytiques respectifs $WCl_6/Sn(Me)_4$ et $WCl_6/Et_3Al_2Cl_3$. Ils observent dans les deux cas des réactions secondaires qui conduisent à une perte des insaturations et à un déplacement des doubles liaisons.

On peut supposer que l'amorçage de la réaction croisée se fait sur l'alcène fonctionnalisé. En effet, sa double liaison disubstituée est d'accès plus facile pour l'espèce carbène en raison de l'encombrement stérique des doubles liaisons trisubstituées du polyisoprène. D'autre part, la fonction ester voisine peut permettre la stabilisation de l'espèce carbène issue du système catalytique et donc favoriser sa réaction avec la double liaison de l'alcène fonctionnel.

Le métallocarbène résultant, dont la réactivité doit cependant être diminuée par rapport à celle de l'espèce carbène initiale, vient s'additionner sur une double liaison du polymère formant ainsi un intermédiaire métallacyclobutane instable qui, par ouverture, entraîne la coupure de chaîne avec formation d'une macromolécule à extrémité fonctionnelle et d'une macromolécule à extrémité carbène (schéma II.A.2, p 72). La réaction de cette dernière avec l'alcène fonctionnel conduit à une deuxième macromolécule à extrémités fonctionnelles avec régénération du carbène fonctionnel.

La réaction de métathèse croisée et l'obtention d'oligomères téléchéliques dépend de la réactivité relative des différents carbènes en présence.

A.I.2.3. Réactions secondaires

Les principales réactions secondaires qui peuvent apparaître durant les réactions de métathèse sont des réactions de cyclisation, d'isomérisation et d'alkylation du solvant lorsqu'il est aromatique. Elles peuvent généralement être évitées par l'application de l'une ou plusieurs des règles suivantes :

- les solvants halogénés, tels que le chlorobenzène, sont préférablement utilisés car leur présence permet d'éviter les réactions d'alkylation ;

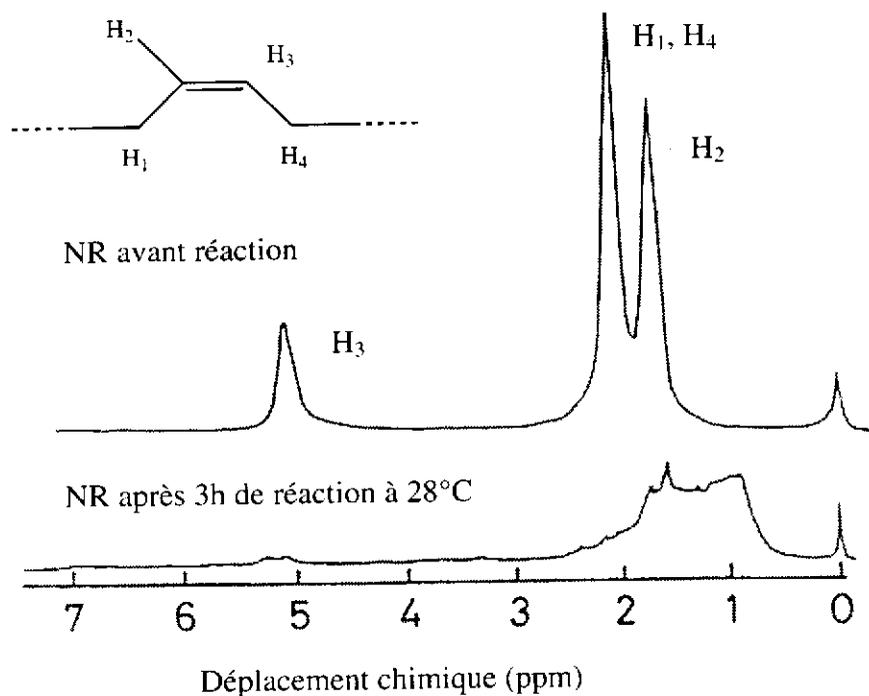


Figure II.A.1 : RMN ^1H d'un polyisoprène avant et après la réaction de métathèse [163]

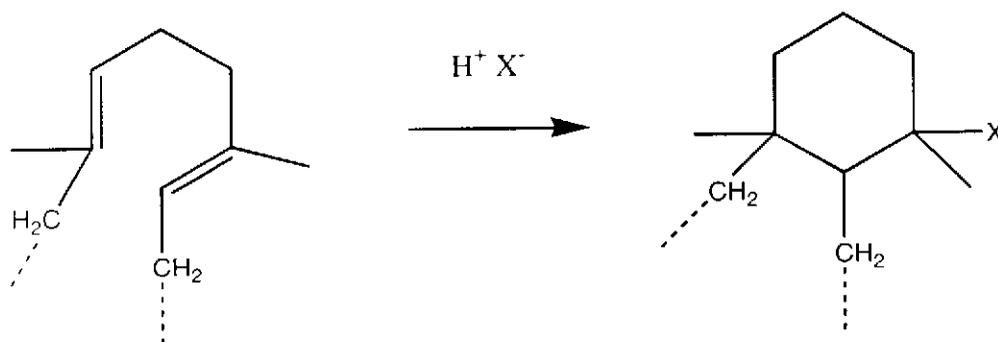


Schéma II.A.6 : Cyclisation cationique du polyisoprène par addition acide

- l'utilisation d'une base, telle que les hydroxydes de métaux alcalins, les amines tertiaires ou tout autre agent polaire additionné au catalyseur en solution, limite les réactions secondaires de type cationique [173] ;

- le respect de l'ordre d'introduction du catalyseur, du cocatalyseur et du substrat ;
- l'utilisation d'une température de réaction aussi basse que possible.

Les travaux de Aluminiar et coll. [163] ont montré l'intervention de réactions de cyclisation lors de la dégradation de cis-1,4-polyisoprène par utilisation du système catalytique $WCl_6/SnMe_4$.

Des analyses RMN 1H ont permis de mettre en évidence ce phénomène de cyclisation cationique, phénomène déjà bien connu dans la chimie du caoutchouc naturel. La figure II.A.1 représente le spectre RMN 1H du polyisoprène avant et après réaction. Des changements considérables sont observés, après réaction. Le pic représentatif des protons éthyléniques a diminué de façon importante et on voit apparaître un massif dans la zone 0,7-2,3 ppm caractéristique des méthylènes de cycle. En effet, des espèces protoniques créées lors de la réaction de l'hexachlorure de tungstène sur l'acide de Lewis semblent initier la cyclisation intramoléculaire du cis-1,4-polyisoprène comme le montre le schéma II.A.6.

Conclusion :

La cométathèse entre un polydiène, le 1,4-polybutadiène et un alcène fonctionnel a permis d'accéder à des oligomères téléchéliques avec un contrôle des masses molaires et une bonne spécificité.

Par contre, les travaux concernant la métathèse sur le cis-1,4-polyisoprène font état d'importantes réactions secondaires. Le but de ce travail est de tester l'aptitude à la réaction de métathèse d'un cis-1,4-polyisoprène synthétique, par un système catalytique de première génération à base d'hexachlorure de tungstène et de tétraméthylétain en présence ou non d'alcènes linéaires fonctionnalisés.

La spécificité de la réaction sera plus particulièrement étudiée. L'introduction de base de Lewis doit permettre la limitation des réactions secondaires de type cationique.

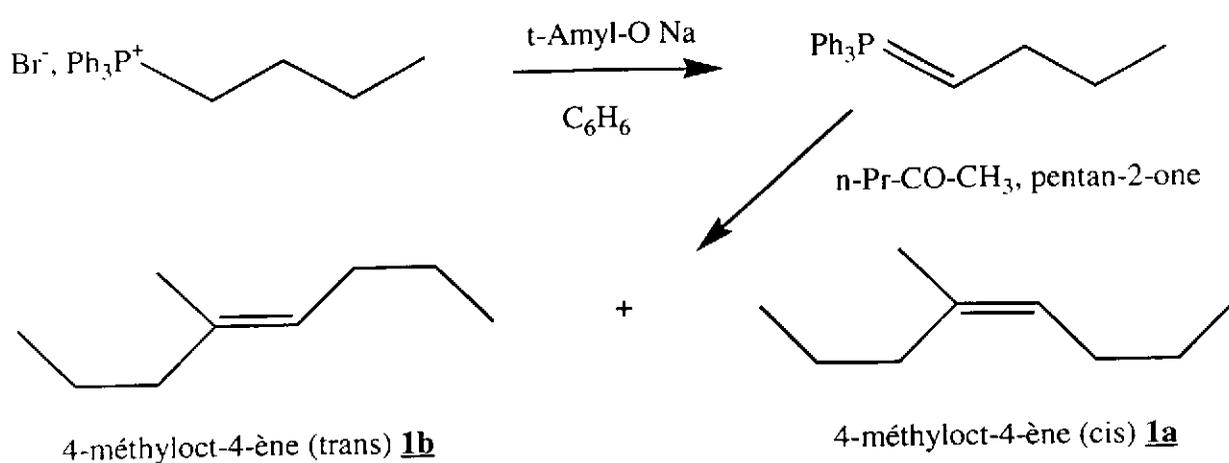


Schéma II.A.7 : Synthèse du 4-méthyloct-4-ène

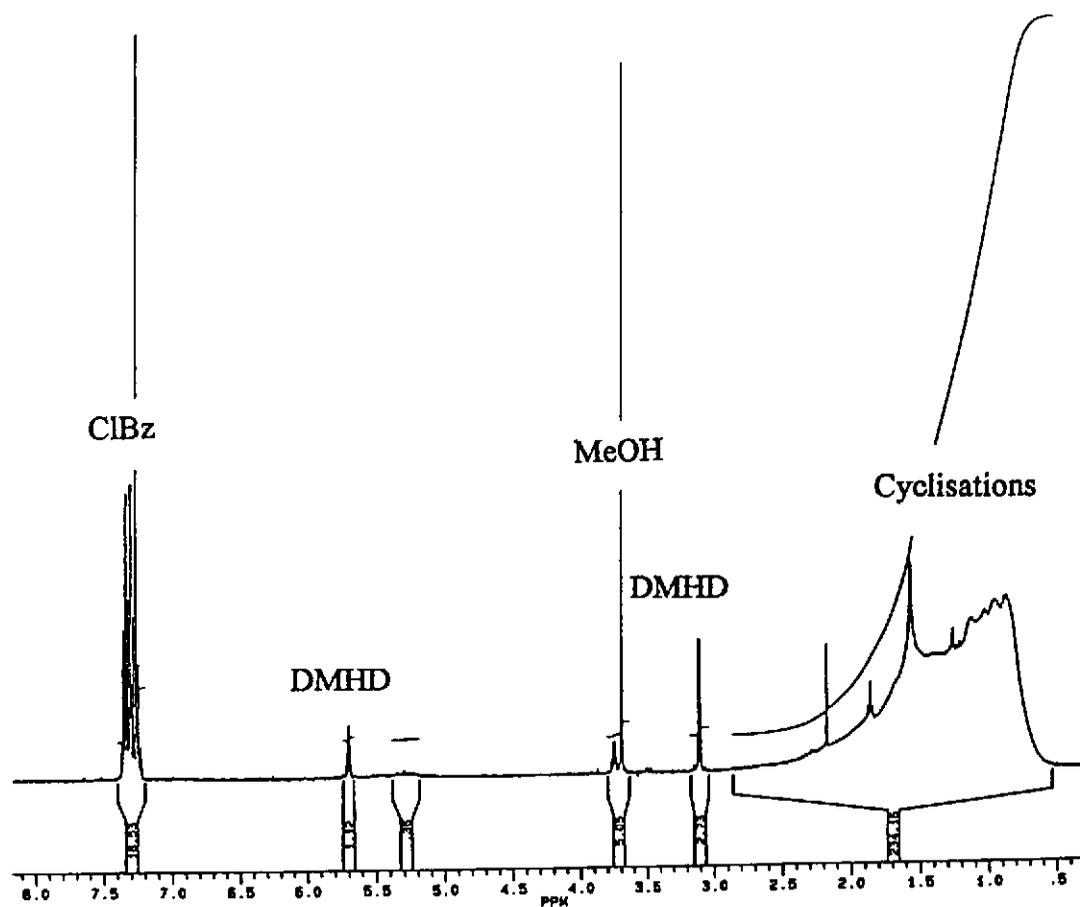


Figure II.A.2 : Spectre RMN ^1H d'un 1,4-polyisoprène cyclisé lors de la réaction de métathèse (essai d, tableau II.A.2)

A.II. Etude de la spécificité de la réaction de métathèse sur le cis-1,4-PI

La réaction de métathèse est réalisée sur le PI800, polyisoprène synthétique de haute masse molaire ($\overline{M_w} = 800000$, valeur fournisseur). L'analyse RMN ^1H montre qu'il est composé de +99% d'unités 1,4, caractérisées par un signal à 5,1 ppm des protons éthyléniques, le reste du polyisoprène étant principalement constitué d'enchaînements 3,4 caractérisés par le signal des protons éthyléniques à 4,85 ppm.

Une purification rigoureuse par dissolution/précipitation ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) est nécessaire pour éliminer l'antioxydant (2,6-di-tert-butyl-4-méthyl phénol) dont la caractérisation a été réalisée (voir partie expérimentale) afin d'en déceler les traces éventuelles dans les polymères par RMN.

Une estimation de la masse molaire de ce polymère ainsi purifié est réalisée en SEC (étalonnage polystyrène) par analyse de la fraction soluble dans le THF.

Le système catalytique utilisé est l'hexachlorure de tungstène avec le tétraméthylétain en présence d'un acétate de méthyle ou de propyle [174] permettant de réduire les réactions secondaires par neutralisation des espèces acides issues de la formation de l'espèce carbénique initiale.

Trois agents de transfert de chaîne sont utilisés : le 4-méthyl-1-octène (MO), l'oct-4-ène (O) et l'hex-3-ène dioate de diméthyle (DMHD).

Le MO est obtenu par réaction de Wittig-Schöllkopf entre le n-butyldène triphénylphosphorane et la pentan-2-one (schéma II.A.7). L'analyse RMN ^1H montre qu'un mélange des deux isomères cis et trans en proportions 60/40, déterminées à partir de l'intensité des pics du groupe méthyle en α de la double liaison, est obtenu.

L'hex-3-ène dioate de diméthyle est préparé par estérification de l'acide trans- β -dihydromuconique.

Les résultats de l'étude sont présentés dans le tableau II.A.2 et comprennent l'étude préliminaire réalisée par S.Rougel (essais a à g) [175], en vue de faciliter la compréhension des résultats. Y sont présentées les quantités de réactifs utilisées ainsi que les grandeurs moléculaires des produits dégradés et l'importance des cyclisations (τ_c) évaluée par RMN ^1H (estimation effectuée à partir de l'importance du massif entre 1 et 2 ppm caractéristique des protons méthyléniques des cyclohexanes formés, figure II.A.2).

Tableau II.A.2 : Caractéristiques SEC et RMN des produits issus de la métathèse du PI800 avec le système catalytique $WCl_6/SnMe_4/nPrOAc$

	I/ WCl_6	[WCl_6]	I/CTA	CTA	$M_{attendue}^*$	τ_e	\overline{M}_n	I_p	\overline{N}	Cyclisa ^o	τ_c (%)
PI	-	-	-	-	-	-	184 000	2,9	-	-	-
a	15	1M	-	-	1090	0,6	16 130	5,1	10,4	+++	74
b	7,5	1M	1	MO	262	0,6	16 200	5,4	10,4	++	38
c	7,5	1M	1	O	248	0,6	17 500	2,1	9,5	+++	76
d	30	1M	50	DMHD	3646	1,2	9 140	3,7	19	+++	99
e	30	1M	10	DMHD	921	6	9 470	2,9	18,4	+++	95
f	7,5	1M	10	DMHD	921	15	29 900	2,1	5,1	-	19
g	7,5	1M			579	15	32 300	3,0	4,6	-	2
PI	-	-	-	-	-	-	328 300	3,8	-	-	-
1 ^{ob}	15	1M	-	-	1090	8	46 420	2,7	6,1	-	<10
2 ^o	15	1M	-	-	1090	10	34 810	2,6	8,4	-	<10
3 ^o	15	1M	-	-	1090	12	34 160	2,4	8,6	-	<10
PI	-	-	-	-	-	-	358 400	2,5	-	-	<10
4 ^o	15	1M	10	O	861	8	93 590	2,9	2,8	-	<10
5 ^o	15	1M	10	O	861	10	71 000	2,7	4	-	<10
6 ^{o(c)}	15	1M	10	O	861	10	84 780	2,8	3	-	<10
7 ^o	15	1M	10	O	861	12	114 800	2,7	2,1	-	<10
8 ^o	30	0,1M	50	O	3586	10	8 570	5,8	41	-	<10
9 ^o	30	0,1M	10	O	861	10	9 160	5,7	38	-	<10
10 ^o	15	0,1M	10	O	861	10	9 390	4,2	37	-	19

^{a)} MeOAc est utilisé comme agent stabilisant (SA) en remplacement du nPrOAc

^{b)} WCl_6 est introduit avant $SnMe_4$

^{c)} le CTA est introduit en dernier

CTA : Agent de Transfert de Chaîne

PI : Polyisoprène

I : motif Isoprène

MO : 4-méthyl-oct-4-ène

O : oct-4-ène

DMHD : hex-3-ène-dioate de diméthyle

\overline{N} : nombre moyen de coupures par chaîne : $(\overline{M}_n / \overline{M}_0) - 1$

$\overline{M}_{attendue}^*$: $= 68.12 * (\overline{DP}_n + 1)$ avec $\overline{DP}_n = I/WCl_6$, sans CTA dans le mélange.
 $= 68.12 * (\overline{DP}_n + 1) + M_{CTA}$ avec $\overline{DP}_n = I/CTA$, avec CTA dans le mélange.

Taux d'ester (τ_e) :

- Cas où le CTA ne possède pas de fonction ester : $\tau_e = n_{ester} / n_{WCl_6} = n_{MeOAc} / n_{WCl_6}$

- Cas où le CTA possède deux fonctions esters : $\tau_e = n_{ester} / n_{WCl_6} = (n_{MeOAc} + 2n_{CTA}) / n_{WCl_6}$

Taux de cyclisation (τ_c) donné en première approximation par :

$$\tau_c = 100/(a+1) \text{ et } a=m/n$$

avec la détermination par RMN ¹H de m (nombre de motifs isoprène cyclisés, caractérisés par le massif du proton du cycle à 1-2ppm) et n (nombre de motifs isoprène non cyclisés, caractérisé par le massif du proton éthylénique à 5,1 ppm),

$$I_{5,1ppm}/I = (I_{5,1ppm} + I_{1-2ppm}) / (8n + 8m) \text{ avec } I_\delta \text{ étant l'intensité des massifs à } \delta \text{ ppm.}$$

A.II.1. Influence du taux d'esters sur les réactions secondaires de cyclisation

Lors d'essais préliminaires qui ont mis en évidence l'importance des réactions secondaires (essais a à g, tableau II.A.2), nous avons pu constater qu'une augmentation de la quantité de fonctions ester (τ_e) dans le milieu réactionnel semblait diminuer les réactions de cyclisation. En effet, pour un taux d'ester inférieur à 1,2, les cyclisations sont importantes. si τ_e est augmenté à 6 voir 15, elles diminuent, et même disparaissent. Cette observation nous a conduit à utiliser un ester jouant le rôle de base de Lewis pour neutraliser le caractère acide du catalyseur.

La structure des produits obtenus révèle une suppression quasi-totale des réactions secondaires pour un rapport molaire ester/ WCl_6 , τ_e de 10 (figure II.A.3). L'importance du taux d'ester dans ces réactions de cyclisation a été mise en évidence pour des métathèses de polyisoprène seul (essais 1-3, tableau II.A.2) et des réactions de cométathèse du polyisoprène avec l'oct-4-ène (essais 4-7, tableau II.A.2), en présence d'acétate de méthyle pour des rapports molaires τ_e ($=[\text{ester}]/[WCl_6]$) compris entre 8 et 12.

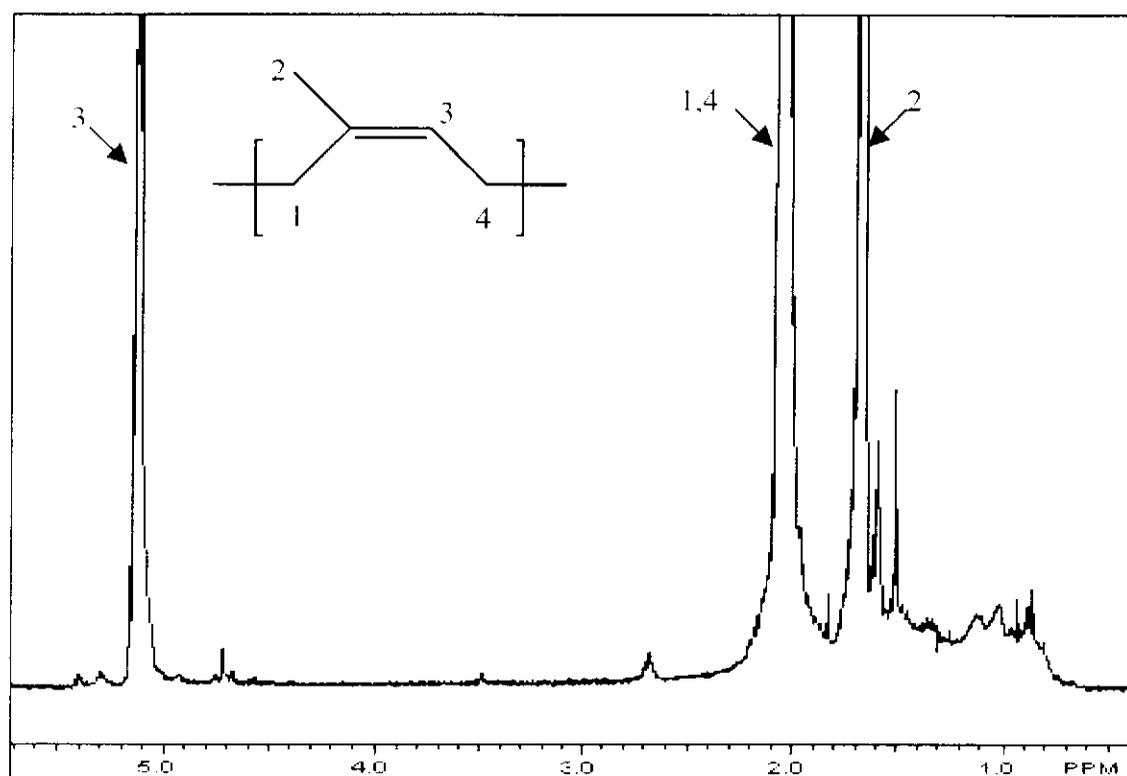


Figure II.A.3 : Spectre RMN ¹H d'un polyisoprène liquide obtenu par métathèse en présence d'oct-4-ène (essai 10)

A.II.2. Influence de l'agent de transfert sur les chutes de masses

Nous observons des chutes de masse importantes, les plus significatives étant obtenues par cométathèse du polyisoprène avec l'oct-4-ène et en utilisant une solution plus diluée de catalyseur, permettant une bonne homogénéité du mélange réactionnel (essais 8-10, tableau II.A.2). Mais les indices de polymolécularité observés par analyse en SEC (figure II.A.4) sont élevés avec une dissymétrie de la courbe vers les faibles masses.

Les essais de métathèse du polyisoprène sans agent de transfert (essais 1-3, tableau II.A.2) permettent également d'obtenir des chutes de masse cependant moins importantes qu'en présence d'agent de transfert. Les indices de polymolécularité observés sont plus proches de 2, semblant indiquer une meilleure répartition statistique des coupures le long des chaînes.

Lorsque l'agent de transfert de chaîne est un alcène fonctionnel, le DMHD (essais e-g), des oligomères télchéliques sont escomptés. Les analyses en SEC révèle des chutes de masse du même ordre de grandeur qu'avec les agents de transfert de chaîne non fonctionnels. Cependant, ces masses sont supérieures aux masses attendues compte tenu de la quantité de CTA introduite et ne permettent pas d'observer par RMN ^1H les extrémités de chaîne fonctionnelles, en proportion trop faibles. Le caractère télchélique des oligomères obtenus ne peut être confirmé.

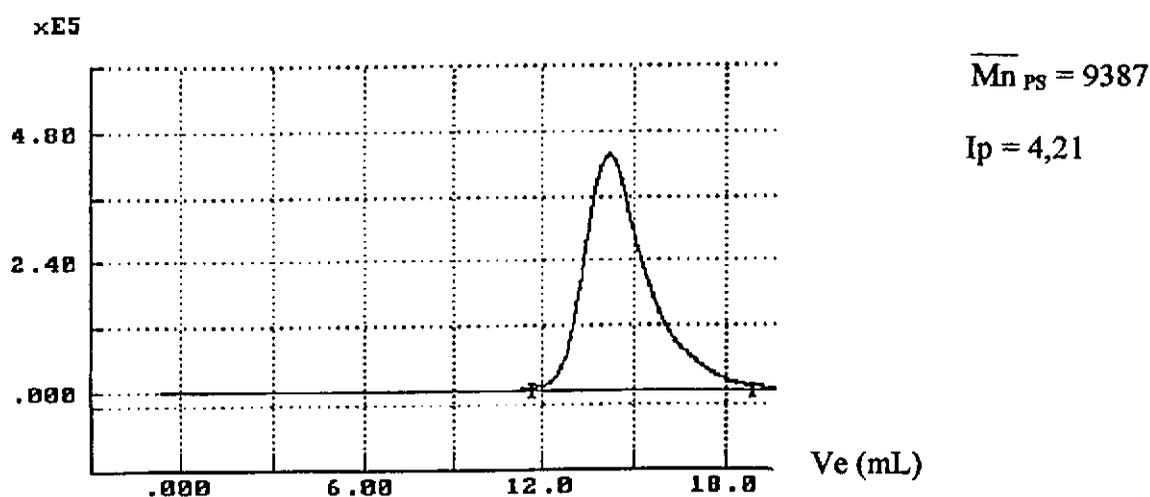


Figure II.A.4 : Chromatogramme d'un polyisoprène liquide obtenu par métathèse en présence d'oct-4-ène du PI800 (essai 10)

A.II.3. Conclusion

L'étude conduite a permis l'obtention de polymères de faible masse par métathèse d'un cis-1,4-polyisoprène synthétique avec le système catalytique $WCl_6 / Sn(Me)_4 / MeOAc$, avec ou sans alcène linéaire jouant le rôle d'agent de transfert de chaîne (CTA).

Nous avons pu montrer l'importance du taux d'ester dans le milieu réactionnel, qui permet d'éviter les réactions de cyclisations cationiques, en s'associant avec le catalyseur et réduisant son caractère acide de Lewis. Cependant, utilisé en quantité trop élevée, il réduit la réactivité du système catalytique et entraîne une réduction des chutes de masse.

Il a alors été possible, au départ de cis-1,4-polyisoprènes de \overline{Mn} comprises entre 200 000 et 300 000, d'obtenir des produits à haute teneur en motifs 1,4-cis, de \overline{Mn} comprises entre 10 000 et 35 000, les plus faibles masses étant obtenues par utilisation de l'octène comme CTA.

Les tentatives d'obtention de TPI par utilisation du DMHD comme CTA ont conduit à des polyisoprènes dont le caractère téléchélique n'a pas pu être vérifié, compte tenu d'une limitation des chutes de masses attribuable à une désactivation du catalyseur par les fonctions ester du DMHD.

Pour la suite de ce travail, notre recherche d'une méthode d'obtention d'oligomères téléchéliques à partir de polymères de haute masse s'est donc portée sur l'utilisation de réactions réputées spécifiques et sélectives en chimie organique : l'époxydation des doubles liaisons suivie du clivage oxydant par l'acide periodique des oxiranes formés.

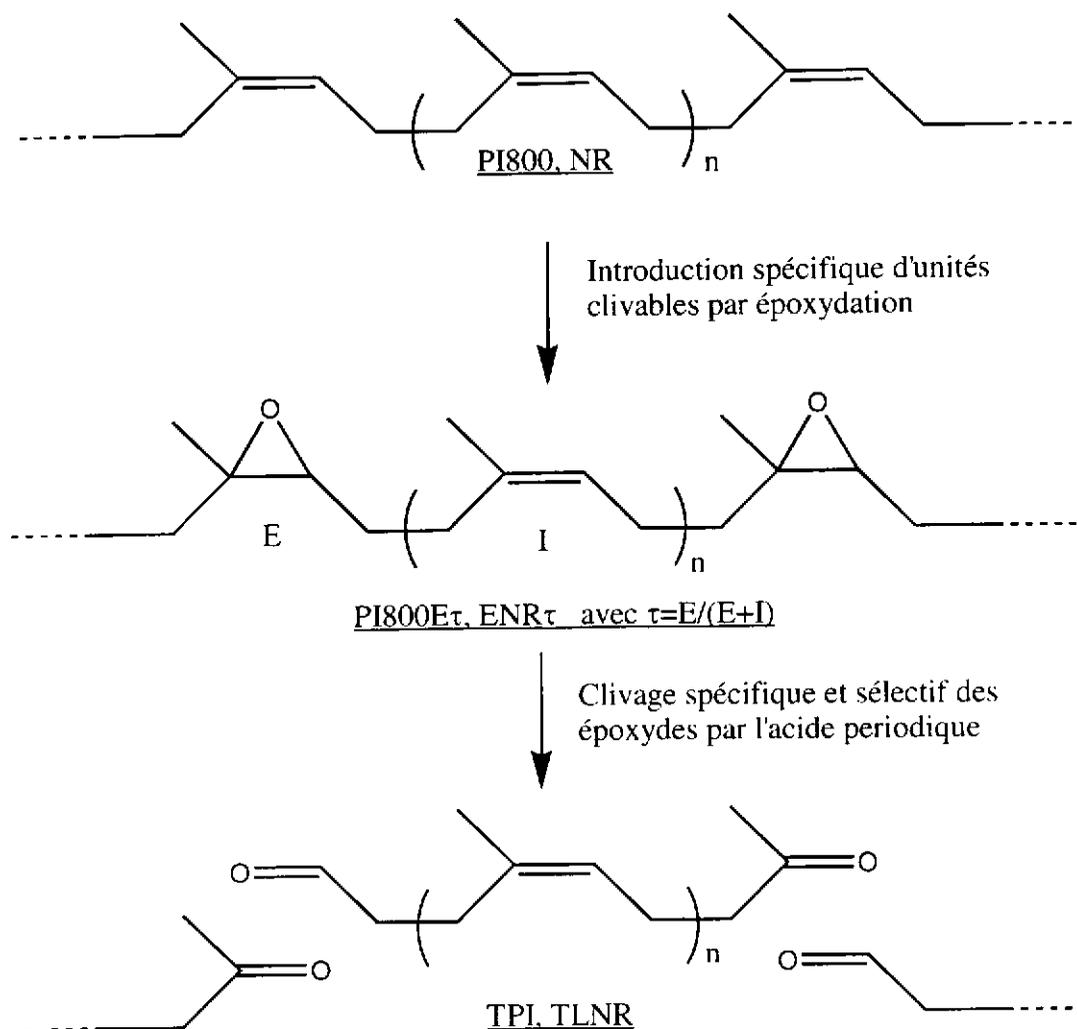


Schéma II.B.1 : Schéma réactionnel envisagé pour la transformation des cis-1,4-polyisoprènes de haute masse en cis-1,4-polyisoprène carbonyltéchélique

B. Réaction de clivage à l'acide periodique sur des modèles du caoutchouc naturel époxydé

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre précédent a permis de retenir comme méthode de dégradation de cis-1,4-polyisoprènes de synthèse (PI800) et naturel (NR) celle faisant intervenir une étape d'époxydation introduisant le long de la chaîne des unités clivables, puis une étape de clivage des oxiranes formés à l'acide periodique (schéma II.B.1).

La définition des polymères téléchéliques (TPI et TLNR) escomptés implique la caractérisation des polymères époxydés PI800E τ et ENR τ notamment au niveau de la composition en unités isopréniques (I) et époxydées (E) ($\tau=E/(E+I)$) et de la distribution des unités clivables (E). La formation de TPI et de TLNR conformes à la structure souhaitée implique que la réaction de clivage soit spécifique et quantitative et que le réactif de clivage soit sélectif des oxiranes.

Nous présentons dans une première partie de ce chapitre la synthèse et la caractérisation de mélanges organiques modèles des ENR τ ainsi que des PI800E τ obtenus par action de l'acide *m*-chloroperbenzoïque (MCPBA) sur le 4-méthyl-1-octène (MO), le squalène (SQ) et le polyisoprène de synthèse caractérisé par une haute teneur en unité 1,4-cis (>99%) et une haute masse molaire ($\overline{M}_w \sim 800\,000$).

Dans une 2^{ème} partie, la réaction de solutions (THF principalement) d'acide periodique avec des mélanges modèles des ENR τ est étudiée avec comme objectif la définition des caractéristiques spectroscopiques (RMN notamment) des structures secondaires susceptibles de se former par réaction avec les oxiranes et avec les doubles liaisons. Ce travail sur molécules organiques modèles, très largement développé au Laboratoire, permet de faciliter l'identification spectroscopique des produits de la réaction, en simplifiant les structures étudiées [176-181].

La sélectivité de l'acide periodique vis-à-vis des unités époxyde n'ayant pu être clairement mise en évidence sur les modèles des ENR τ , nous décrivons dans une 3^{ème} partie la transformation du squalène, modèle des polyisoprènes, par l'acide periodique.

Les résultats obtenus permettront la définition de procédures d'oxydation autorisant la transformation des PI800E τ ($\tau\%$ =1,2 et 4) et du PI800 lui-même en polyisoprènes de basses masses, décrites dans une 4^{ème} partie. La caractérisation sera conduite en considérant les possibilités de maîtrise de leur masse molaire et de leur caractère téléchélique par ajustement de leur teneur τ en époxydes et du temps de réaction.

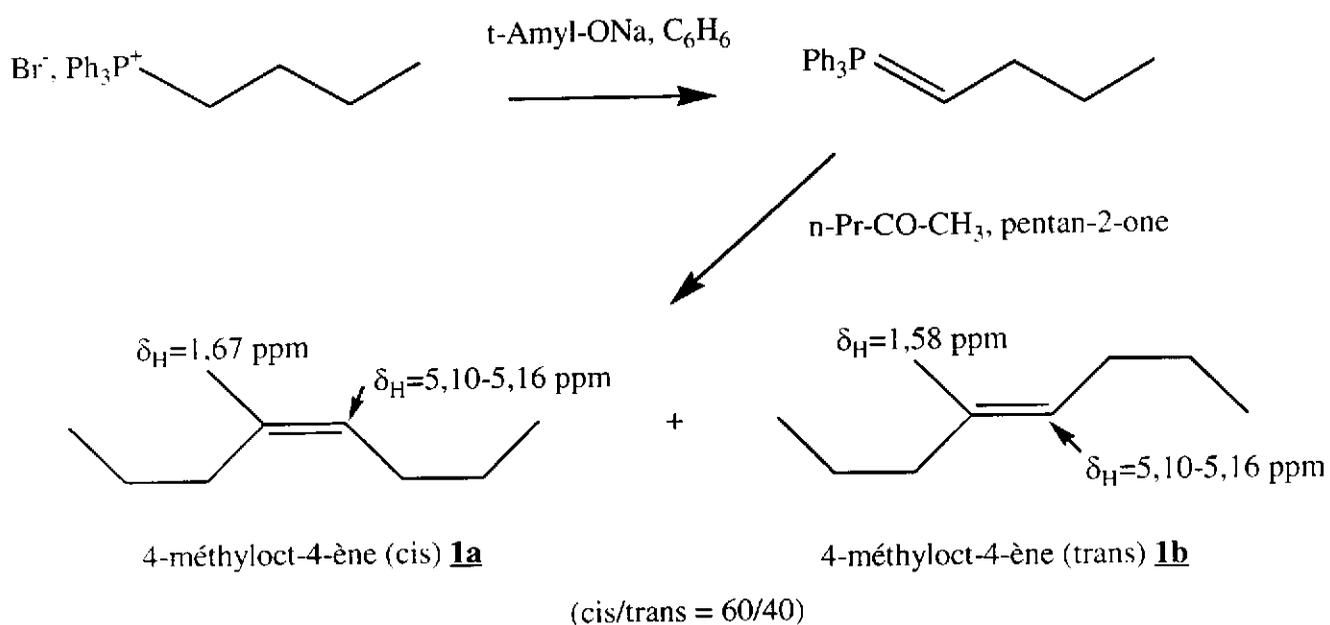


Schéma II.B.2 : Synthèse du 4-méthyloct-4-ène

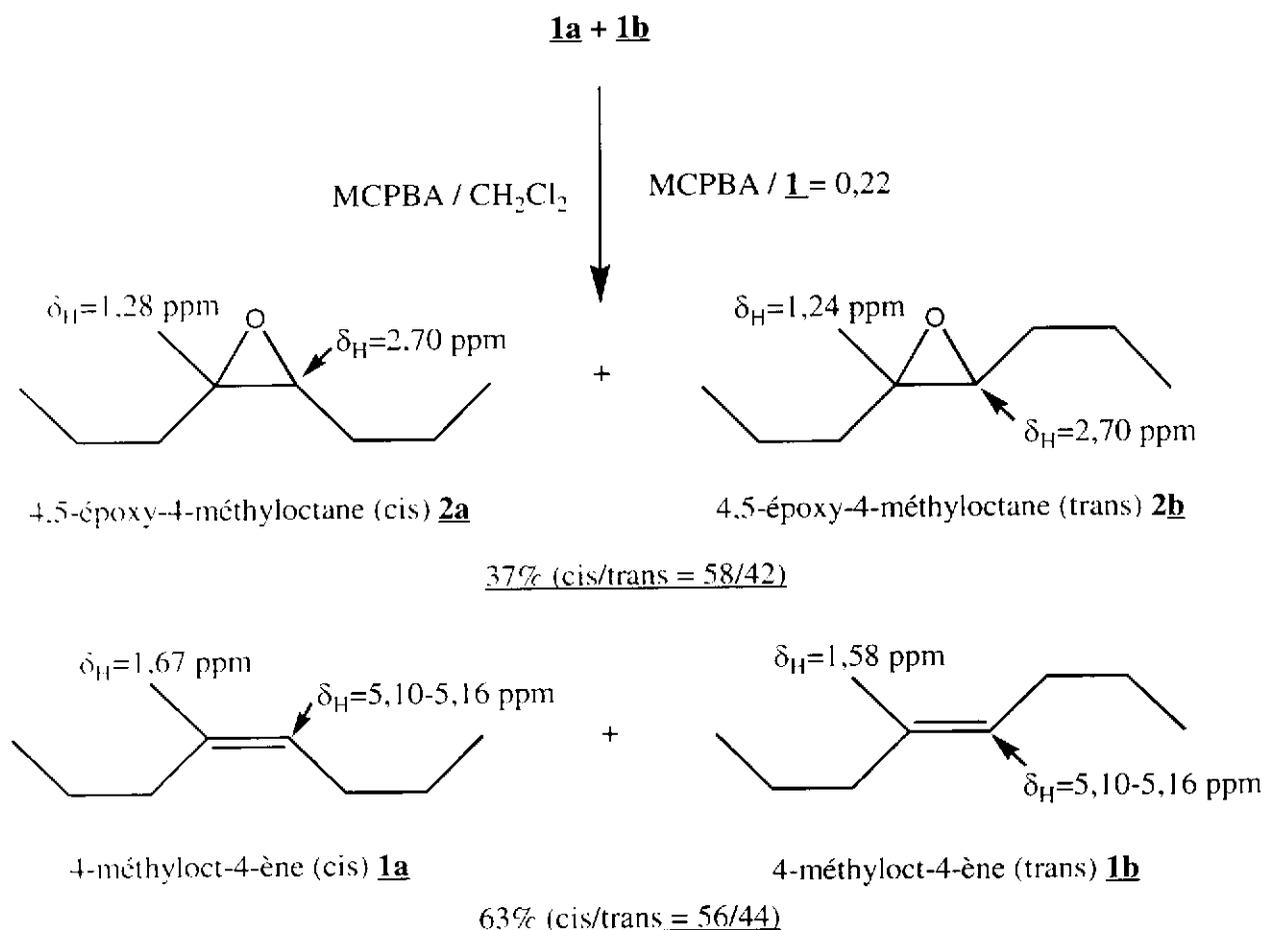


Schéma II.B.3 : Epoxydation du 4-méthyloct-4-ène

B.I. Identification des produits issus de l'époxydation et du clivage de modèles du caoutchouc naturel

Pour cette étude, différentes molécules organiques et polymères ont été utilisés comme modèles du caoutchouc naturel. Cette première partie sera consacrée à l'identification des produits de la réaction spécifiques à chacun de ces modèles.

On remarquera pour la suite de l'exposé que le suivi des réactions de coupures dans le cas des molécules modèles du NR (MO, MOE, SQ et SQE) par SEC a été réalisé sur un jeu de colonnes étalonné en n-alcane. Dans ce cas, l'expression des résultats en terme de volume hydrodynamique (V_h) par référence au nombre de méthylènes (eq-alc) du n-alcane de même volume d'élution est préféré à une expression en terme de masse molaire du n-alcane de même volume d'élution.

B.I.1. Produits issus de l'époxydation

B.I.1.1. Mélange 4-méthyl-oct-4-ène/4,5-époxy-4-méthyl-octane

Le 4-méthyl-oct-4-ène (**1**) a été choisi comme molécule modèle car il représente un motif unitaire de la molécule de caoutchouc naturel. Son utilisation est décrite dans la littérature et a notamment permis d'élucider les structures issues de la fixation d'anhydride maléique sur le caoutchouc naturel liquide en vue de la synthèse d'élastomères photoréticulables [178].

Préparé par réaction de Wittig-Schöllkopf (schéma II.B.2), il est ensuite époxydé par l'acide *m*-chloroperbenzoïque (schéma II.B.3).

Le mélange résultant est constitué pour 63% des isomères cis et trans du 4-méthyl-oct-4-ène (**1**) en proportion 56/44 et pour 37% des isomères cis et trans du 4,5-époxy-4-méthyl-octane (**2**) en proportion 58/42. Cette composition en isomères cis/trans a été établie par RMN ^1H en se référant à l'intensité des pics caractéristiques des groupes méthyle portés par les doubles liaisons et par les oxiranes. L'intensité du massif caractéristique du proton de l'oxirane (I_1) et de celle du proton des doubles liaisons (I_2) permet l'évaluation du taux de modification (τ) obtenu à l'aide de : $\tau = I_1 / (I_1 + I_2) = 0,37$.

Cette composition est en accord avec l'analyse SEC étalonnée aux n-alcane qui permet de distinguer (**1**) ($V_h=8$ eq-alc) de (**2**) ($V_h=11$ eq-alc).

En conclusion, cette étude a permis de confirmer la faible différence de réactivité des isomères cis et trans dont les proportions après époxydation partielle (58/42) ne sont que faiblement modifiées par rapport à celle du mélange de départ (60/40).

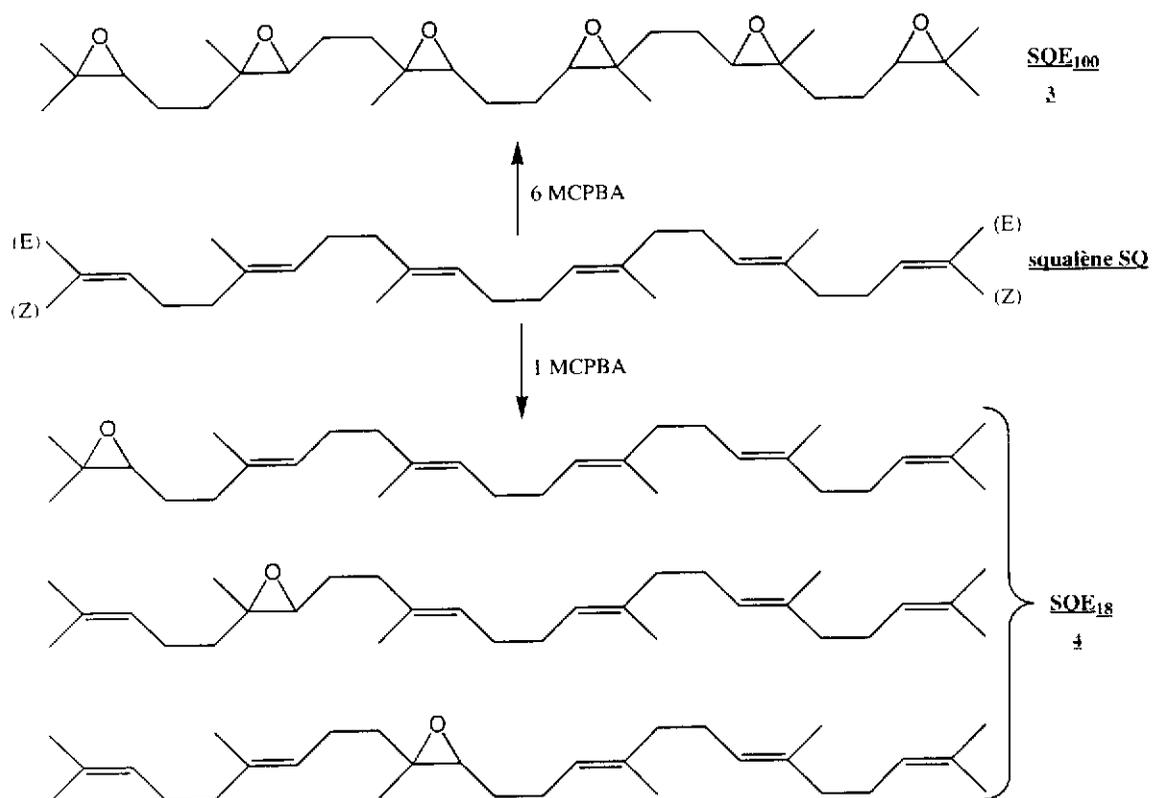


Schéma II.B.4 : Synthèse des SQE_r par époxydation du squalène (SQ)

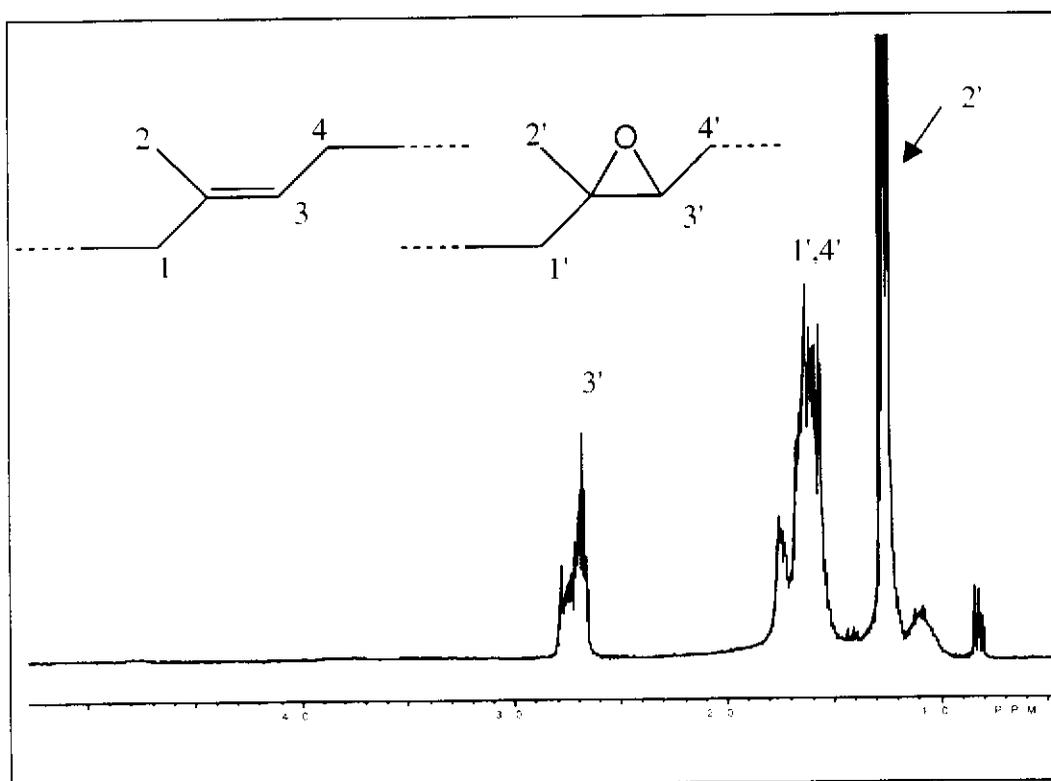


Figure II.B.1 : Spectre RMN ¹H du SQE₁₀₀

B.I.1.2. Squalènes époxydés (SQE τ)

Le squalène (SQ) est un produit naturel dont la structure présente un double enchaînement de trois motifs unitaires de trans-1,4-polyisoprène. Son utilisation comme modèle du caoutchouc naturel et des polyisoprènes de synthèse a fait l'objet de nombreux travaux, notamment concernant les réactions d'oxydation [177, 182-184].

L'époxydation du squalène a été réalisée par action de l'acide *m*-chloroperbenzoïque, introduit en proportions différentes selon le degré de modification souhaité (schéma II.B.4).

Concernant le taux de modification, la stratégie retenue est la suivante : d'une part, une modification à 100% a été réalisée afin d'identifier les structures secondaires issues de réactions faisant intervenir les diades EE et triades EEE ; d'autre part, l'époxydation d'environ 1/6 des doubles liaisons doit permettre d'apprécier la sélectivité du réactif d'époxydation face aux 3 doubles liaisons différentes du squalène et la sélectivité de l'acide periodique entre les doubles liaisons et les époxydes.

↳ SQE₁₀₀

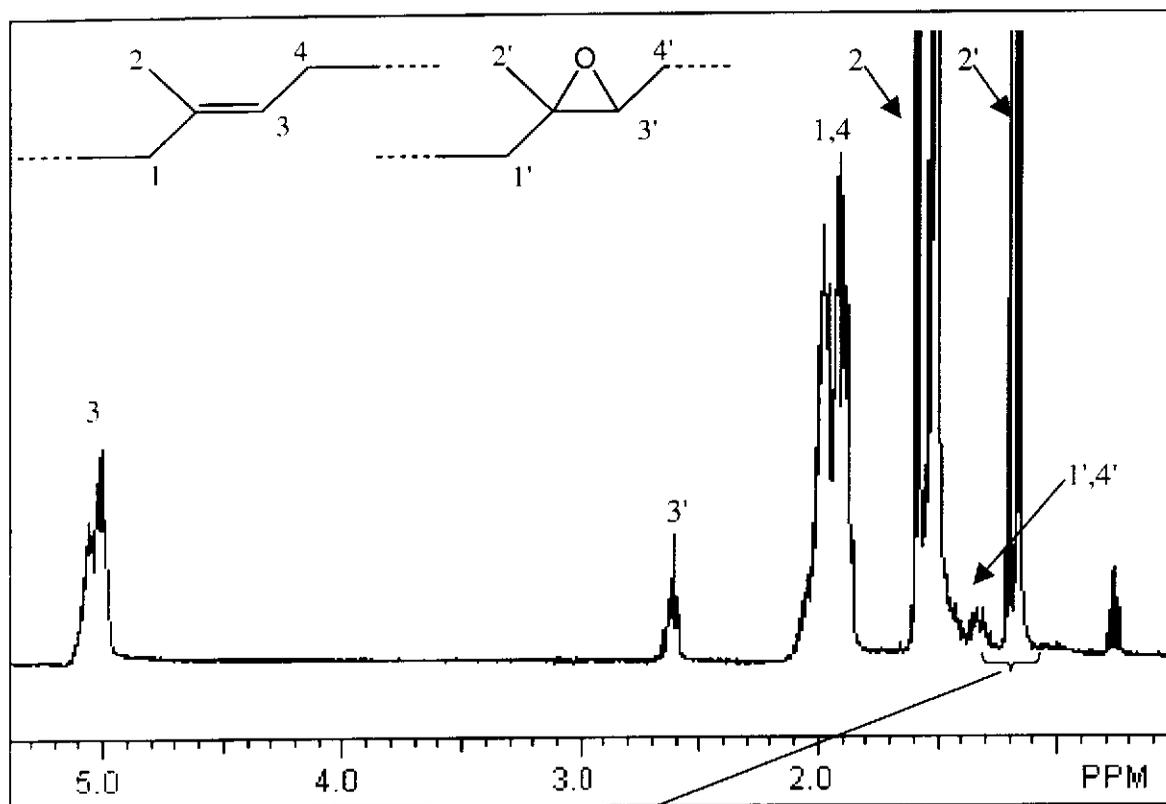
➤ La disparition en RMN ¹H (figure II.B.1) du massif à 5.01ppm, dû aux protons portés par les doubles liaisons du squalène, montre que toutes les doubles liaisons ont été consommées et ont été transformées en époxydes (protons du cycle oxirane entre 2.67 et 2.80 ppm). De plus, la présence des pics des carbones des oxiranes en RMN ¹³C confirme que les six motifs du squalène ont été époxydés.

➤ L'analyse SEC a permis de mesurer le volume hydrodynamique du squalène époxydé à 100%, égal à 24 équivalents alcanes et son indice de polymolécularité égal à 1.00.

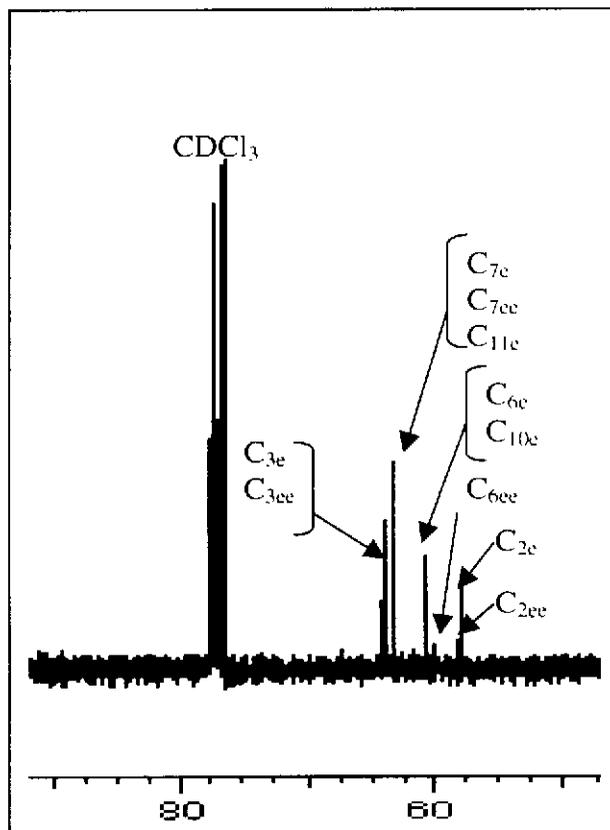
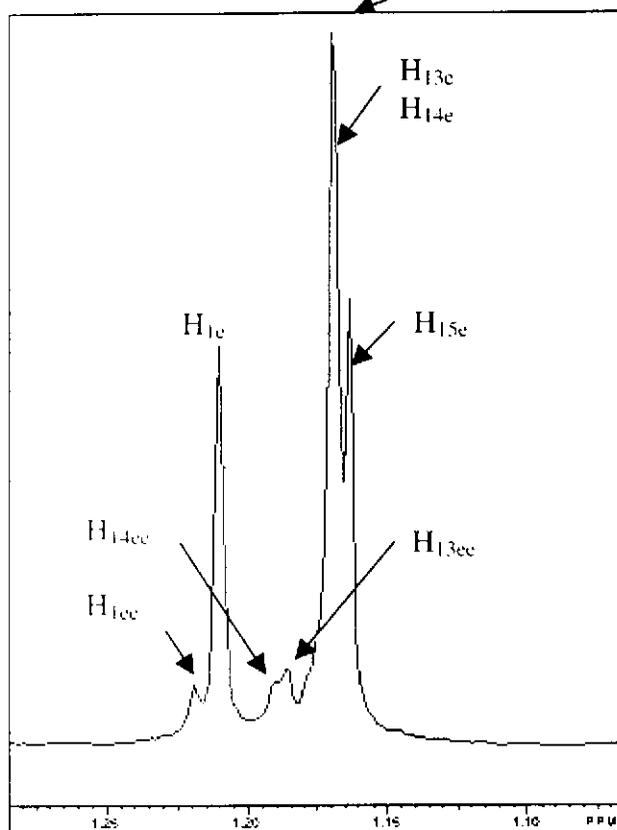
↳ SQE₁₈ et SQE₁₉

➤ Le taux de modification τ est calculé par RMN ¹H (figure II.B.2), en fonction de l'intégration I_1 du massif du proton du cycle oxirane à 2.66-2.72 ppm, et de l'intégration I_2 du massif du proton porté par la double liaison à 5-5.1 ppm : $\tau = I_1 / (I_1 + I_2) = 0,18$ et $0,19$.

➤ Dans ce cas, une analyse précise de la composition du mélange a été possible en se référant aux travaux de Abad et coll. [185] selon lesquels il est possible de distinguer les squalènes monoépoxydés en fonction de la position du motif époxy le long de la chaîne et d'identifier les diades bis (époxydées) (schéma II.B.5).



Spectre RMN



Spectre RMN ¹³C

Figure II.B.2 : Spectre RMN ¹H et ¹³C du SQE₁₈

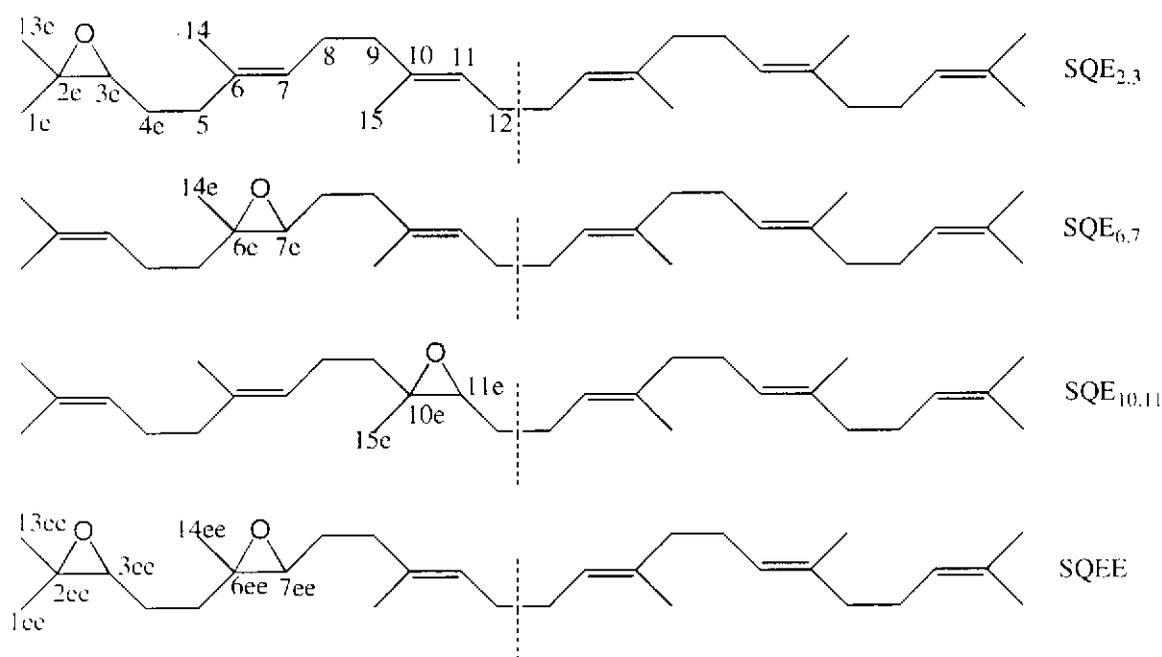


Schéma II.B.5 : Molécules constituant le SQE₁₈

➤ Le spectre de RMN ¹H du squalène époxydé SQE₁₉ (figure II.B.2) met en évidence pour les squalènes monoépoxydés une égale proportion des motifs 2,3-époxy, 6,7-époxy et 10,11-époxy caractérisée par une égale intensité des 2 signaux correspondant aux 2 méthyles 1e et 15e et par l'intensité doublée du seul signal correspondant aux 2 méthyles 13e et 14e. Le spectre met de plus en évidence une faible proportion de la diade bis-2,3-6,7-époxy caractérisée par les signaux des méthyles 1ee, 13ee, 14ee.

➤ L'analyse en RMN ¹³C (figure II.B.2) confirme ces résultats en se référant aux intensités relatives des signaux des carbones 2e et 2ee ainsi que des carbones 6e et 6ee.

➤ En SEC, le chromatogramme ne présente qu'un seul signal, ce qui est en accord avec la constitution du mélange établie par RMN si l'on admet que les 3 squalènes monoépoxydés ont le même volume hydrodynamique (V_h=22 eq-alc).

En conclusion, cette étude a permis de révéler que la réaction d'époxydation en milieu solvant organique conduit à une répartition aléatoire des oxiranes sur le squalène et montre ainsi qu'il n'y a pas d'effet de motif voisin lors de la réaction d'époxydation.

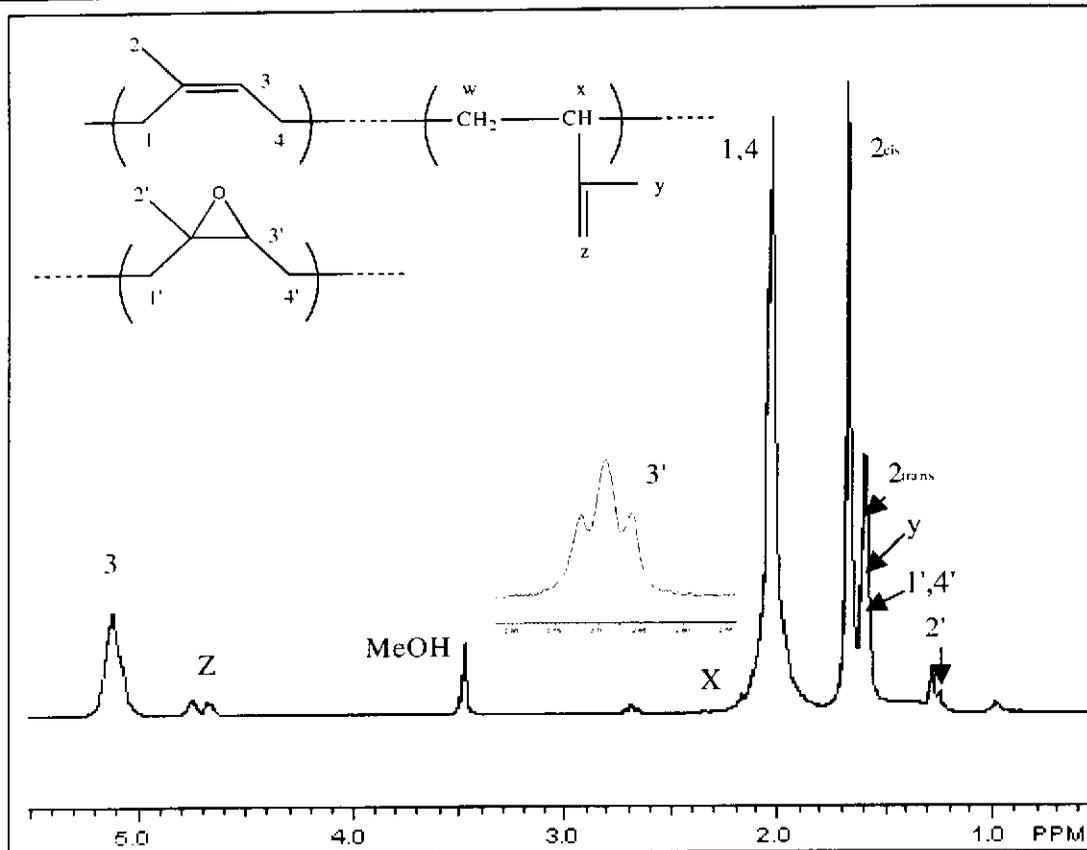


Figure II.B.3 : Spectre RMN ^1H du PI30E₄

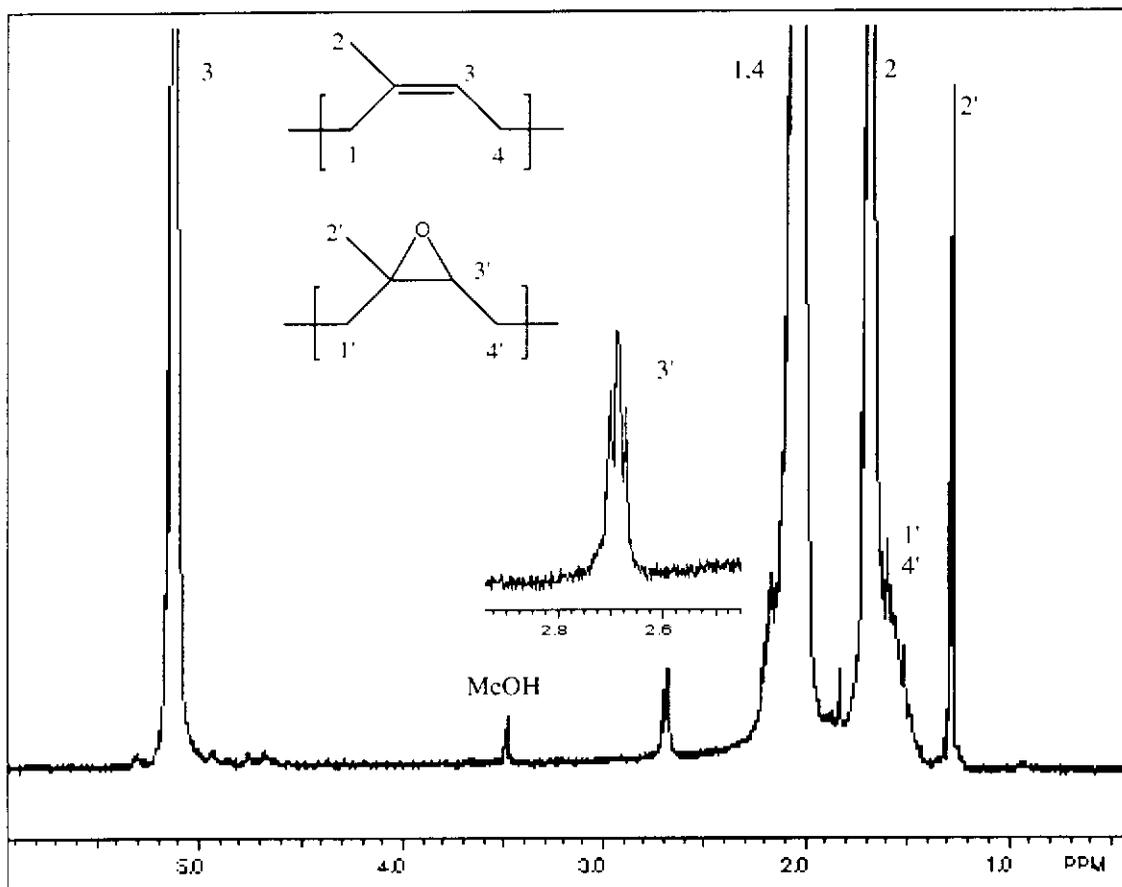


Figure II.B.4 : Spectre RMN ^1H du PI800E₄

B.1.1.3. Polyisoprènes époxydés PI30E τ et PI800E τ

Le polyisoprène synthétique PI30 de masse molaire en nombre égale à 27200 et d'indice de polymolécularité $I_p=1,2$ a été retenu car il permet des réactions en solution aisées de par sa bonne solubilité dans les solvants organiques courants.

Le polyisoprène synthétique PI800 de haute masse molaire ($\overline{M_w} = 800000$, valeur fournisseur), en grande partie insoluble dans le THF, a été choisi en raison de sa haute teneur en motif 1,4-cis qui en fait un modèle de choix du caoutchouc naturel.

L'analyse RMN 1H permet de distinguer les unités 1,4 des unités 3,4 caractérisées respectivement par des signaux des protons vinyliques à 5,1 ppm et 4,6-4,7 ppm, ainsi que les unités 1,4-cis et 1,4-trans qui sont caractérisées par les signaux des méthyles portés par les doubles liaisons à 1,67 ppm (cis) et 1,60 ppm (trans). Les compositions en motifs de ces polyisoprènes riches en unités 1,4-cis sont données dans le tableau suivant :

Tableau II.B.1 : Composition des polyisoprènes sélectionnés

PI30		PI800	
(unité 1,4)% (cis/trans)	(unités 3,4)%	(unités 1,4)%	(unités 3,4)%
93 (79/21)	7	> 99	<1

L'époxydation des PI30 et PI800 a été réalisée par action de l'acide *m*-chloroperbenzoïque, en proportions variables par rapport aux doubles liaisons, selon le degré de modification souhaité. Les différents résultats sont donnés dans le tableau II.B.2.

L'analyse RMN 1H (figures II.B.3 et II.B.4) montre une époxydation des unités constitutives 1,4 caractérisée par la présence d'un triplet à 2,68 ppm attribué au proton du cycle oxirane et par la présence des singulets situés à 1,28 ppm et 1,24 ppm (dans le PI30E τ) attribuables aux méthyles portés par les cycles oxiranes de forme cis et trans. Il est à noter que les proportions cis/trans des unités non modifiées n'évoluent pas de manière significative lorsque τ augmente.

Les taux de modification τ sont calculés en fonction de l'intégration I_1 du triplet caractéristique du proton de l'époxyde, et de l'intégration I_2 du massif caractéristique des protons portés par les doubles liaisons à 5,1 et 4,6-4,7 ppm : $\tau = I_1 / (I_1 + I_2)$.

Tableau II.B.2 : Caractéristiques des PI30E τ et PI800E τ

Essai n°	τ (%) RMN	τ (%) AE	\overline{M}_n ^{a)}	\overline{M}_w ^{a)}	Ip
PI30	-	-	27200	31680	1,16
PI30E ₄	4	4,7	25690	30550	1,19
PI30E ₉	9	9,5	26900	32400	1,20
PI30E ₁₃	13	-	24800	31300	1,26
PI30E ₁₇	17	18,8	27980	33620	1,20
PI30E ₂₁	21	-	27380	32680	1,19
PI30E ₂₆	26	-	27240	32920	1,20
PI30E ₉₇	97	-	17100*	24800*	1,45*
PI800	-	-	b)	800 000 ^{c)}	b)
PI800E ₁	1	-	b)	b)	b)
PI800E ₂	2	-	b)	b)	b)
PI800E ₄	4	-	b)	b)	b)

τ_{RMN} = taux d'époxydation déterminé par RMN $^1\text{H} \times 100$

τ_{AE} = taux d'époxydation déterminé par analyse élémentaire

a) Masses exprimées en équivalents polystyrène

b) Non mesuré car un gel insoluble est observé dans le THF

c) Masse fournisseur

* la solution d'échantillon a été filtrée avant l'analyse SEC

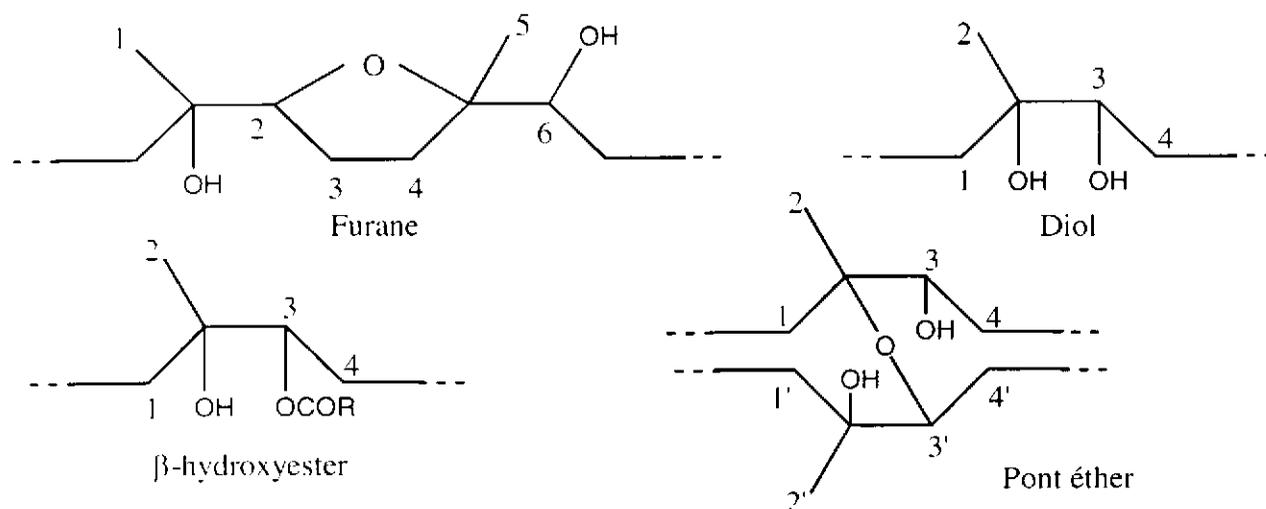


Schéma II.B.6 : Principales structures secondaires rencontrées dans les ENR τ

Par analyse élémentaire (AE) il est également possible de calculer le taux d'époxydation à partir du taux d'oxygène. En effet, en considérant que tous les oxygènes présents sont constitutifs des structures époxydes, τ est donné par : $\%O=16\tau / (68,12 + 16\tau)$. Les taux de modifications obtenus par AE ne sont que légèrement supérieurs à ceux obtenus par RMN 1H .

L'analyse en SEC montre que les PI30E τ ne subissent pas de changement d'un point de vue grandeur moléculaire lors de la réaction d'époxydation hormis PI30E $_{97}$. Dans ce dernier, le résultat donné correspond à la fraction soluble de l'échantillon qui conduit à la formation de gel. Le gel formé est probablement dû à un début de réticulation favorisée par le fort taux d'époxydation. Les dérivés du PI800, lui-même peu soluble dans le THF, n'ont pu être soumis à cette analyse en raison de leur propre insolubilité.

B.I.2. Produits issus de l'action de l'acide periodique sur les modèles d'ENR τ :

L'action de l'acide periodique sur molécules organiques époxydées est peu décrite dans la littérature en comparaison à celle sur diols. Nagarkatti [158] utilise l'acide periodique pour le clivage dans l'eau de l'époxydicyclohexane et de l'époxydicyclooctène donnant respectivement le 1,6-hexanedial et le cis-oct-4-enedial avec des rendements de 82% et 76%. Il montre que l'acide periodique, introduit en quantité stœchiométrique par rapport aux époxydes dans le cas de l'époxydicyclooctène, réagit préférentiellement avec les oxiranes sans modifier la double liaison.

Sur polymères, Burfield décrit le clivage de caoutchoucs naturels et synthétiques par l'acide periodique dans un but uniquement analytique [45].

Orozco a réalisé le clivage en solution par l'acide periodique du caoutchouc guayule préalablement époxydé en vue de l'obtention de polymères téléchéliques [46].

En parallèle à la réaction espérée de clivage par l'acide periodique sur les oxiranes, un certain nombre de réactions secondaires peuvent se produire. Ainsi, différentes structures secondaires rencontrées dans les caoutchoucs naturels époxydés (ENR), observées généralement lors de réactions en milieu acide, sont décrites dans la littérature [6.125.132.186]. Sont cités principalement, les furanes obtenus par réaction entre deux unités époxydées voisines, les diols, les β -hydroxyesters, et les ponts éther (ou réticulations) obtenus par réaction entre deux époxydes appartenant à deux molécules différentes (schéma II.B.6).



Schéma II.B.7 : Formation de cycle furanique par réaction de deux oxiranes voisins

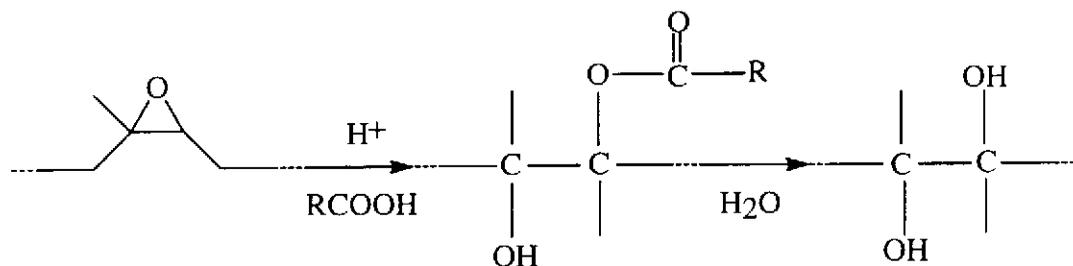


Schéma II.B.8 : Formation de β -hydroxyesters et de diols en milieu acide

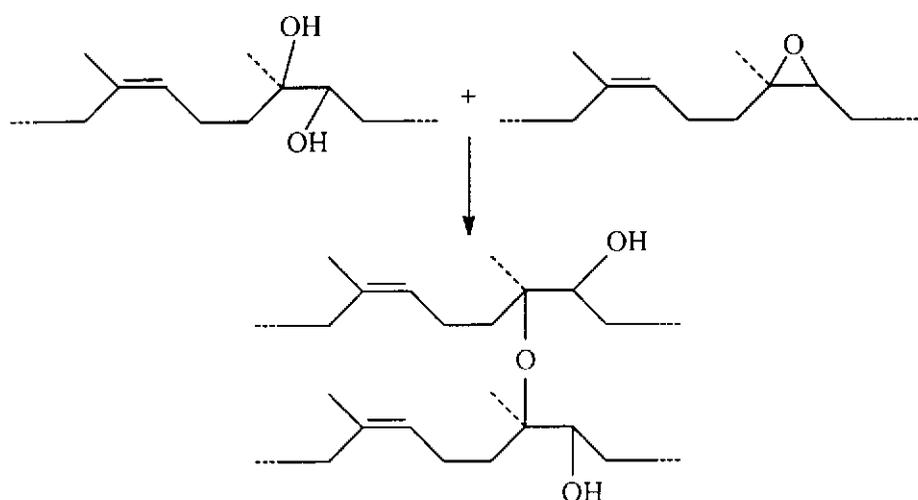


Schéma II.B.9 : Réticulation par formation de ponts éther entre chaînes

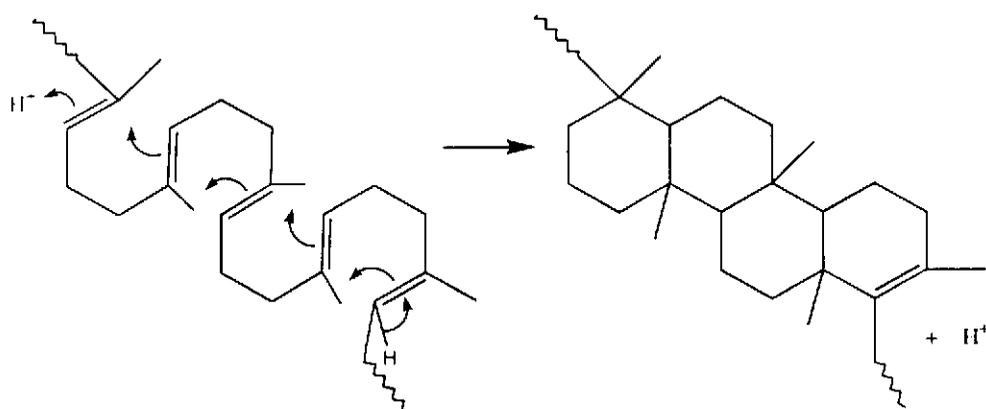


Schéma II.B.10 : Cyclisation d'une tétrade de 1,4-polyisoprènes en structure tétracyclique

La formation de ces structures secondaires s'explique par des réactions des oxiranes avec l'acide formé lors de l'époxydation ou par des réactions d'hydrolyse catalysées par le dit acide (schémas II.B.7-9).

Lors du traitement des ENR par l'acide periodique ($pK_a=1,64$), il y a lieu de prendre en compte la possibilité d'intervention de réactions de ce type dont la nature et la probabilité devraient pouvoir être approchées sur les modèles sélectionnés.

A ces réactions préalablement invoquées peuvent être ajoutées les réactions de cyclisation cationique des séquences polyisopréniques (schéma II.B.10) [80-81]. En effet, l'intervention de telles réactions peut être favorisée par la présence d'unités époxydées si l'on se réfère au processus de cyclisation de l'époxyqualène en lanestérol [187].

↪ Action de l'acide periodique sur le mélange 4-méthyl-oct-4-ène / 4,5-époxy-4-méthyl-octane (MO/MOE=63/37)

L'action de l'acide periodique en léger défaut par rapport aux oxiranes sur le mélange a été conduite dans le THF.

La réaction de clivage attendue est représentée sur le schéma suivant :

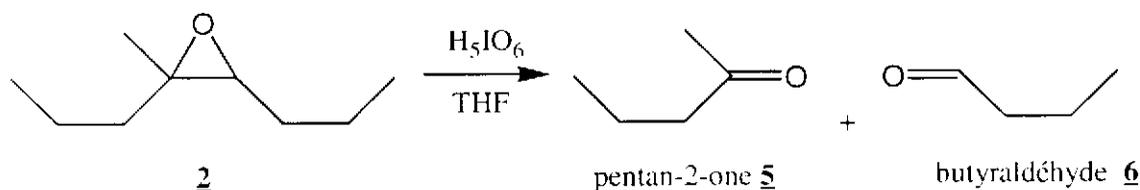


Schéma II.11 : Clivage par l'acide periodique du 4,5-époxy-4-méthyl-octane

L'analyse en RMN 1H met en évidence la conversion totale de l'époxyde 2 et la formation escomptée de la pentan-2-one et du butyraldéhyde caractérisés par les signaux à $\delta=2,11$ ppm pour le méthyle de la méthylcétone et à $\delta=9,4$ ppm pour le proton (-CHO) du butyraldéhyde (figure II.B.5).

Ces produits sont également détectés en SEC par référence à la pentan-2-one ($V_h=5,9$ eq-alc) et au butyraldéhyde ($V_h=5,05$ eq-alc), commerciaux, et au produit 1 ($V_h=8$ eq-alc).

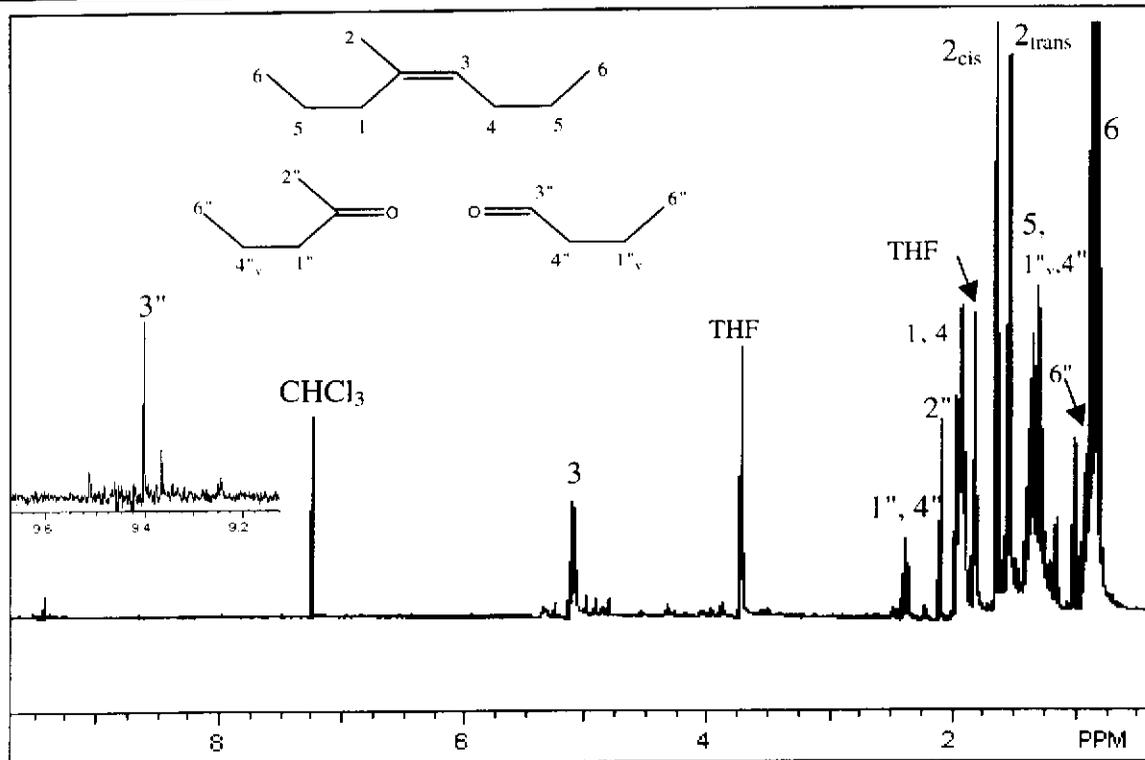


Figure II.B.5 : Spectre RMN ^1H du mélange brut issu de l'oxydation du mélange 4-méthyl-oct-4-ène / 4,5-époxy-4-méthyloctane (63/37) dans le THF

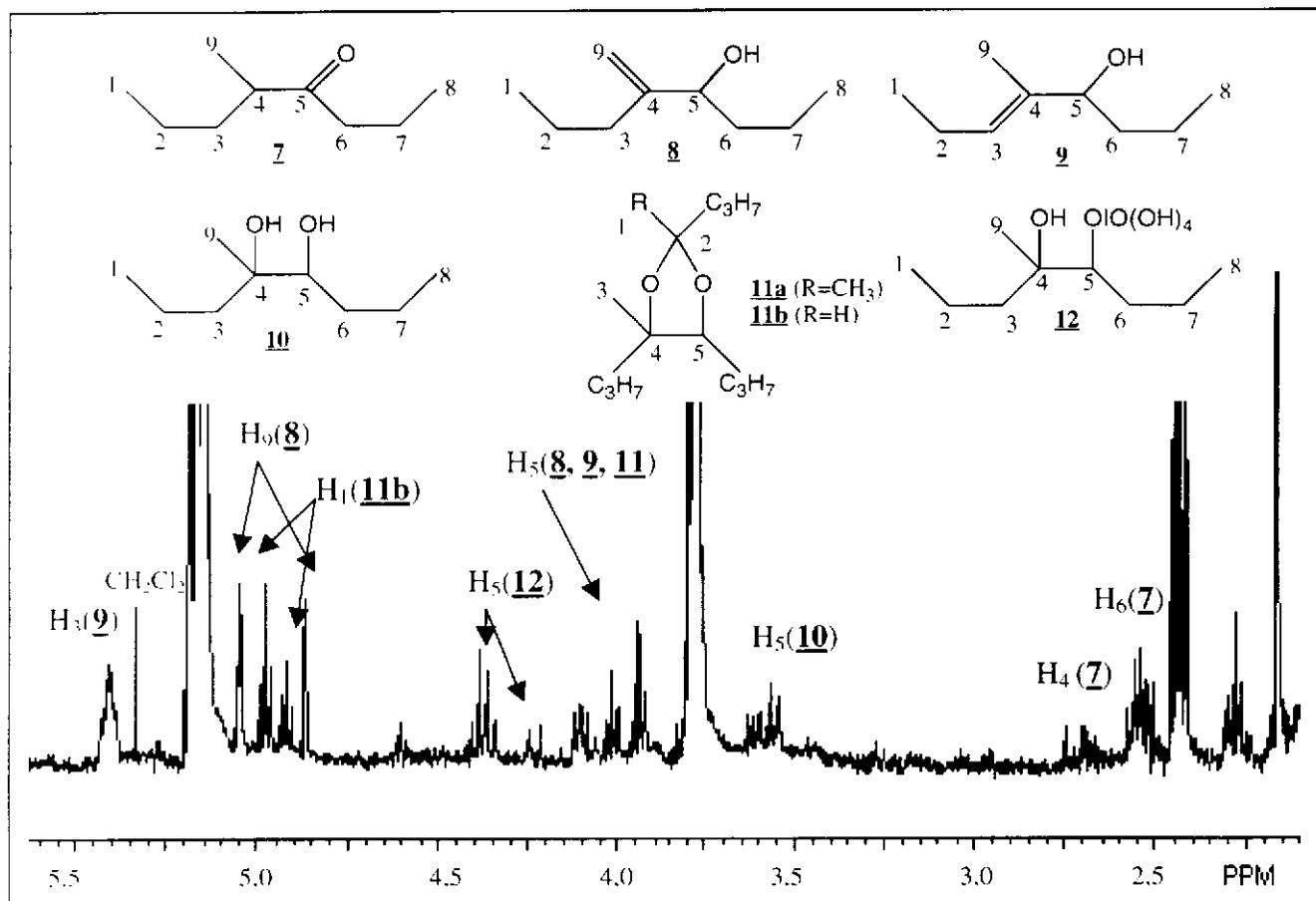


Figure II.B.6 : Agrandissement du spectre RMN ^1H des produits issus de l'oxydation du mélange 4-méthyl-oct-4-ène / 4,5-époxy-4-méthyloctane

Cependant, l'analyse fine du spectre de RMN ^1H révèle la présence de signaux dont la présence peut être attribuée à des structures secondaires résultant du réarrangement de l'oxirane [179] (schéma II.B.12). L'hypothèse de condensation de l'oxirane avec les produits de clivage (schéma II.B.13) et de formation de β -hydroxyester issus de l'addition de l'acide periodique (ou de l'acide iodique) sur le cycle oxirane ont permis une interprétation plus complète du spectre de RMN ^1H (figure II.B.5). Une analyse RMN ^1H plus précise dans la zone 2-5.5 ppm a permis la détection des produits **7-12** (figure II.B.6).

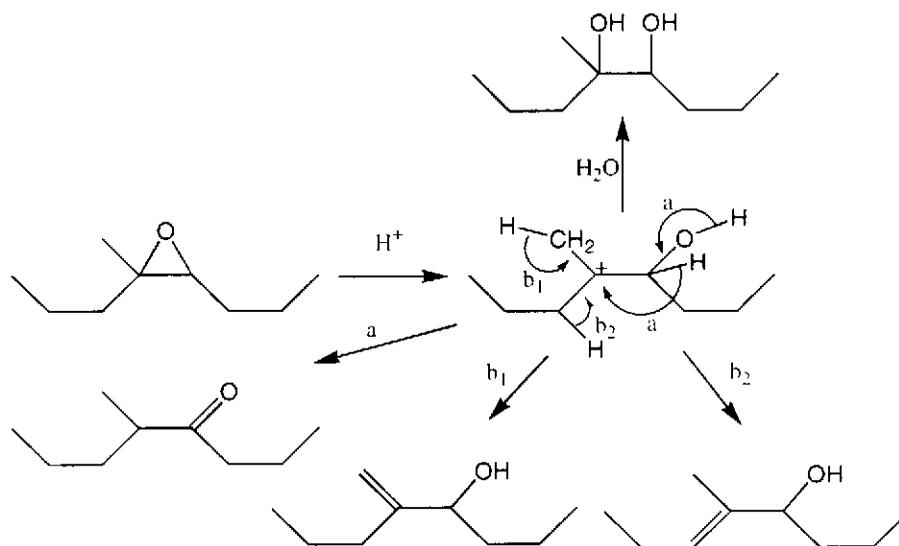


Schéma II.B.12 : Réarrangements possibles des époxydes en catalyse acide

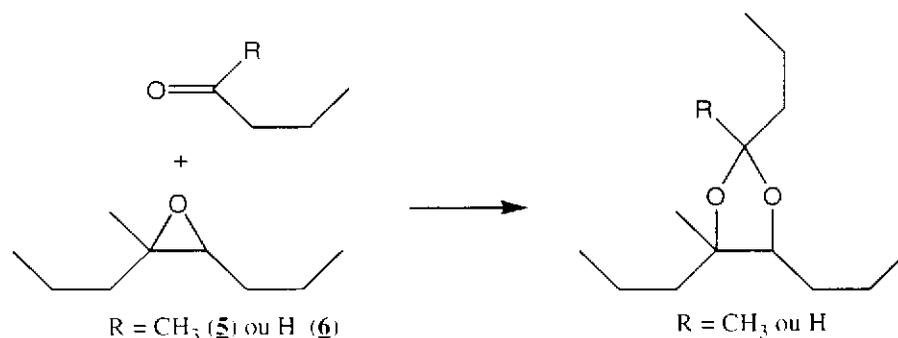


Schéma II.B.13 : Réaction d'acétalysation du 4,5-époxy-4-méthyl-octane avec une cétone

En conclusion, cette étude permet l'identification de structures secondaires causées par le réarrangement de l'oxirane MOE et met en évidence que lorsque l'acide periodique est utilisé en défaut, l'acide iodique formé lors de la rupture oxydante des oxiranes peut être à l'origine de réactions connues pour être catalysées par les acides.

Tableau II.B.3 : Analyse RMN ¹H et SEC des produits d'oxydation du mélange
4-méthyl-oct-4-ène / 4,5-époxy-4-méthyl-octane (63/37)

Produit	$\delta_{\text{signal caractéristique}}$	nbr protons n	I	A %	B %	Vh _{SEC}	Rdmt
1	5,08-5,13	1	1	-	68	7,6	-
2	-	-	0	-	-	-	-
5	2,11	3	0,24	8	5	5,9*	17%
6	9,4	1	0,02	2	1	5,05*	4%
7	2,45-2,55	1	0,09	9	6	-	19%
8	4,8 et 5,0	2	0,09	4,5	3	-	10%
9	5,35	1	0,10	10	7	-	21%
10	3,5-3,6	1	0,05	5	3	-	11%
11a	1,17	3	faible	-	traces	-	-
11b	4,8-4,9	1	0,03	3	2	-	6%
12	4,15-4,35	1	0,02	2	1	-	4%
autres	4,3-4,6	?	0,04	0-4	0-2	-	8%

Σ :

43,5-47,5 98-100

Avec A% : mole de produit pour 100 moles de **1** (100xI/n)

B% : pourcentage molaire en produits dans le mélange

Vh_{SEC} : donné en équivalents-alcanes (colonne utilisée E4)

* : produits vus uniquement sur le spectre UV

Rdmt = A% / Σ A%

B.II. Spécificité de la réaction de clivage des oxiranes

Nous donnons tout d'abord une analyse fine du spectre de RMN ^1H du produit brut obtenu par oxydation à l'acide periodique du mélange 4-méthyl-1-octène/4,5-époxy-4-méthyl-1-octane (63/37) pour une approche quantitative de la spécificité de la réaction.

Nous présentons ensuite une étude de l'action de l'acide periodique sur le squalène époxydé SQE₁₀₀ dans lequel l'environnement des unités époxydées est favorable à la formation des structures furaniques par réaction entre unités voisines et sur le squalène époxydé SQE₁₈ dans lequel les unités époxydées sont isolées.

La confrontation des résultats aux conditions expérimentales plus ou moins favorables à une ouverture des oxiranes sous catalyse acide devrait permettre de définir des conditions de spécificité de la réaction de clivage.

B.II.1. Spécificité de la réaction sur le mélange 4-méthyl-1-octène / 4,5-époxy-4-méthyl-1-octane (MO/MOE=63/37)

L'analyse quantitative du spectre de RMN ^1H du produit obtenu par oxydation du mélange 4-méthyl-1-octène / 4,5-époxy-4-méthyl-1-octane a permis d'établir la composition approximative de ce mélange en se référant à l'intégration relative d'un signal caractéristique de chacun des principaux constituants identifiés (tableau II.B.3). L'établissement de cette composition permet un certain nombre d'observations.

Dans les conditions testées, l'acide periodique réagit préférentiellement avec l'oxirane **2** qui est consommé dans sa totalité. Le 4-méthyl-1-octène est le constituant principal du mélange, il n'a pas ou peu réagi avec l'acide periodique (l'intégration des protons éthyléniques à 5,01 ppm par rapport à la totalité des protons du mélange (I~3,2%) est voisine de celle observée pour le mélange (**1,2**) de départ (I~3,8%)).

Cependant les produits de clivage ne sont pas dans la proportion attendue même en prenant en compte les produits de condensation de la pentanone et du butyraldéhyde avec l'oxirane **2**.

La proportion de produits d'ouverture des époxydes est par contre importante et peut être attribuée à une transformation des époxydes non clivés après consommation de l'acide periodique dans les réactions de clivage. Le défaut d'acide periodique utilisé dans cette réaction modèle expliquerait en effet cette prédominance des réactions secondaires.

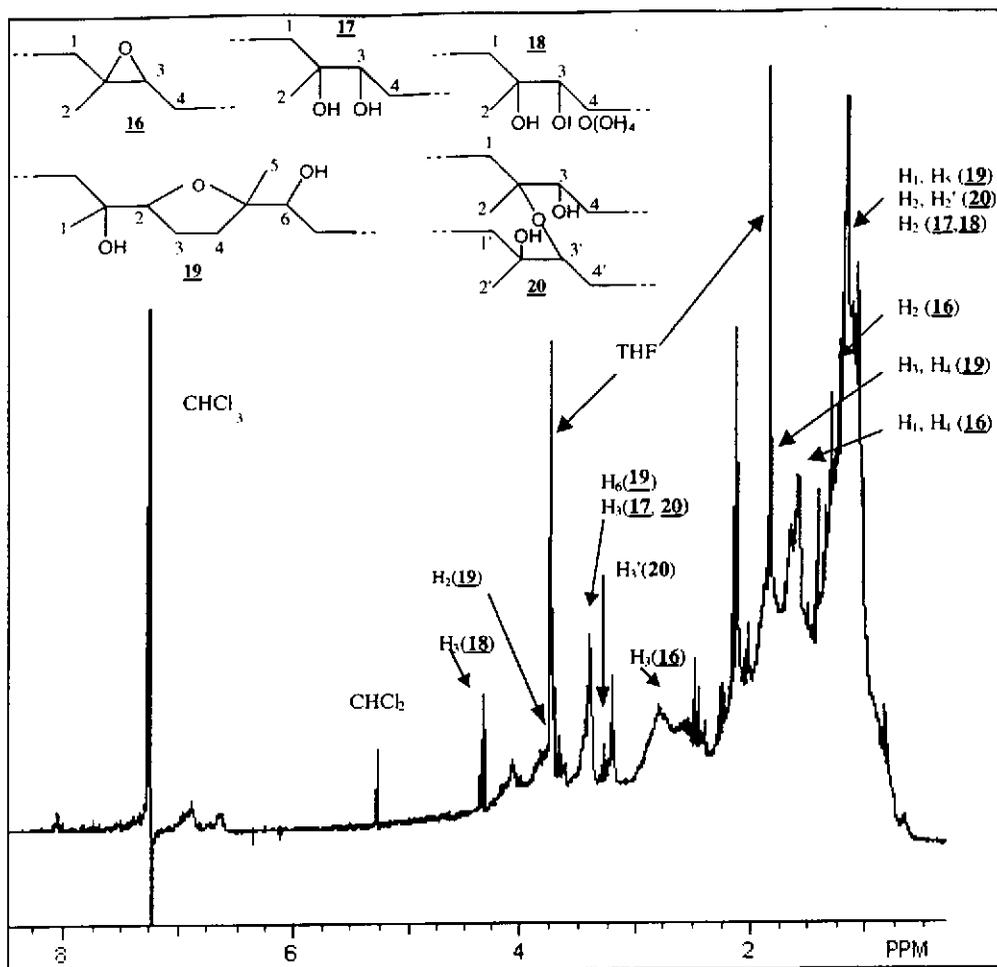


Figure II.B.7 : Spectre RMN ^1H des produits issus de l'oxydation du squalène époxydé à 100% avec l'acide periodique

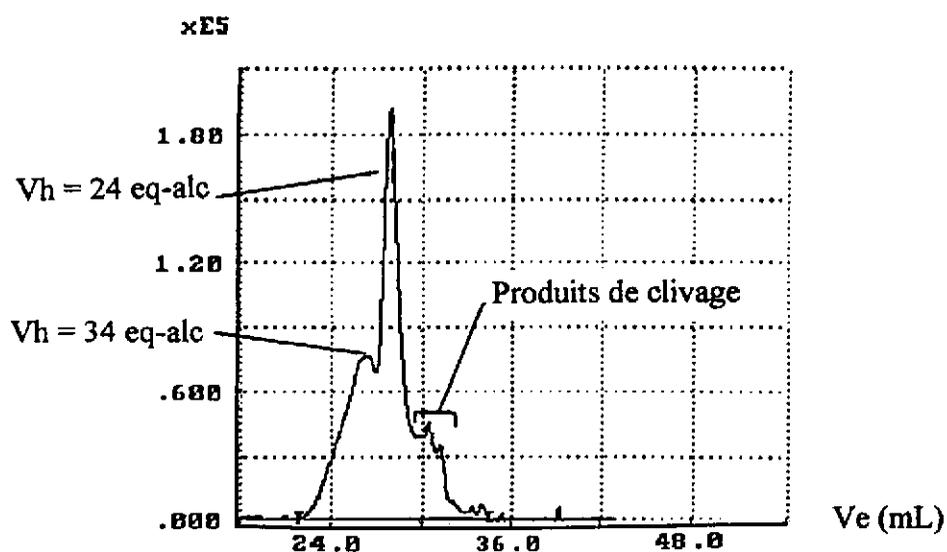


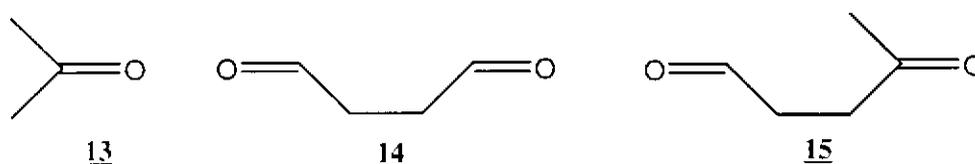
Figure II.B.8 : Chromatogramme SEC du produit d'oxydation de SQE₁₀₀ (détection réfractométrique)

On peut noter ici que le butyraldéhyde et la pentan-2-one ne sont pas en quantités équivalentes dans le mélange : le butyraldéhyde représente 1% et la pentan-2-one 5%, les acétals correspondants représentant 2% et <1%. Cela peut signifier d'une part que le butyraldéhyde se transforme plus facilement en acétal que la pentanone et d'autre part qu'il a pu être entraîné lors du traitement, en particulier lors de l'évaporation du solvant (point d'ébullition de 75°C, proche de celui du THF (67°C), la pentanone ayant un point d'ébullition de 100°C).

L'analyse en SEC confirme la présence de la cétone **5** et de l'aldéhyde **6** qui sont identifiés sur le chromatogramme UV de l'analyse. Outre ces deux produits, l'alcène **4** est identifié ainsi que 4 autres produits de volume hydrodynamique plus élevé qui peuvent correspondre aux produits les plus lourds (**11a**, **11b**, **12**, figure II.B.6) ou à des produits pontés.

B.II.2. Spécificité de la réaction sur le squalène époxydé SQE₁₀₀

Cette réaction d'oxydation est également réalisée dans le THF, par l'acide periodique introduit en quantité stœchiométrique par rapport aux époxydes de la molécule. Dans ces conditions, toutes les doubles liaisons étant époxydées, les produits attendus sont les produits **13** (2eq), **14** (1eq), **15** (4eq) :



et éventuellement des produits de réarrangement :

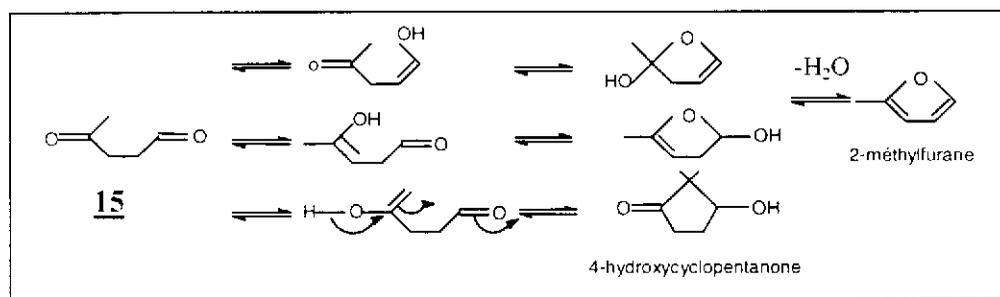


Schéma II.B.14 : Cyclisation du lévulinaldéhyde

Après élimination des constituants les plus volatils, les produits d'ouverture des époxydes en milieu acide sont décelés en RMN ¹H (figure II.B.7) dont principalement des diols (**17**), des β-hydroxyesters (**18**), des furanes (**19**) et des structures pontées (**20**).

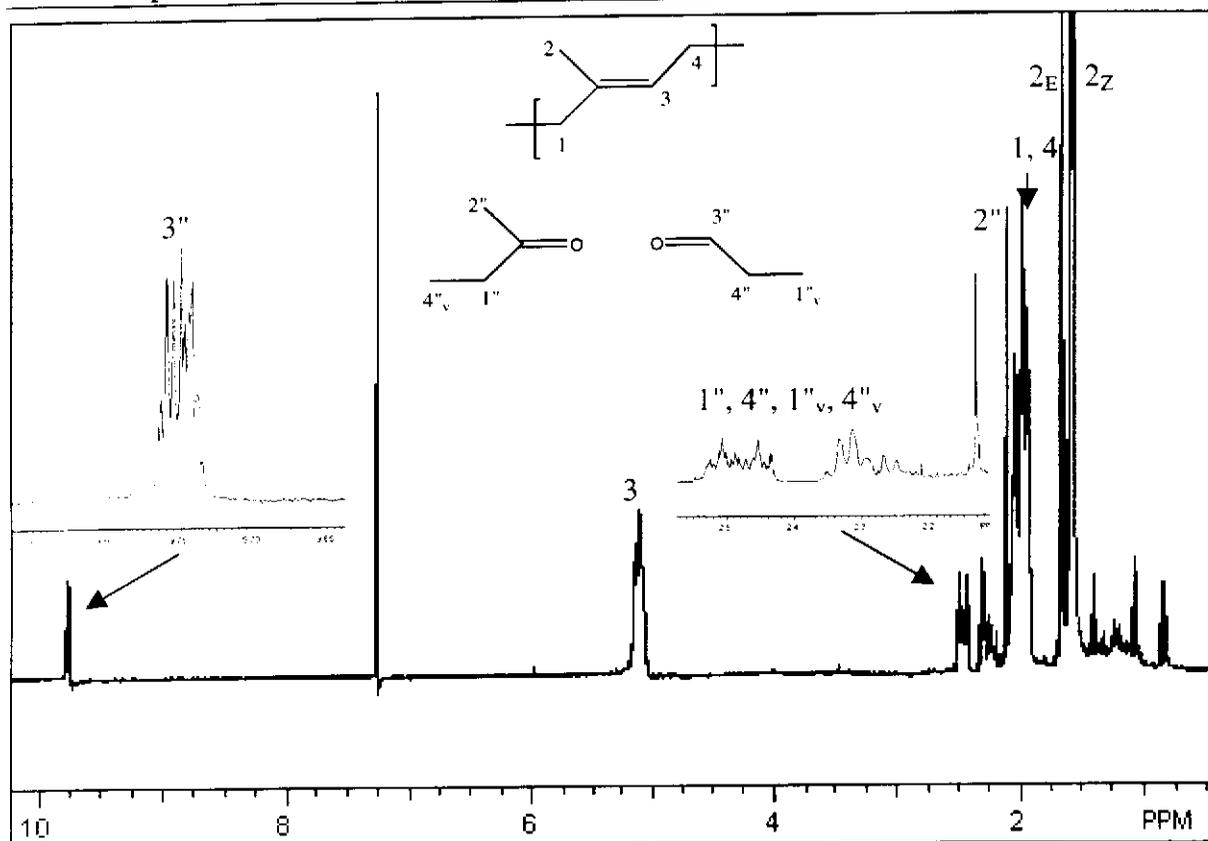


Figure II.B.9 : Spectre RMN ^1H des produits issus de l'oxydation du SQE₁₈ par H₅IO₆

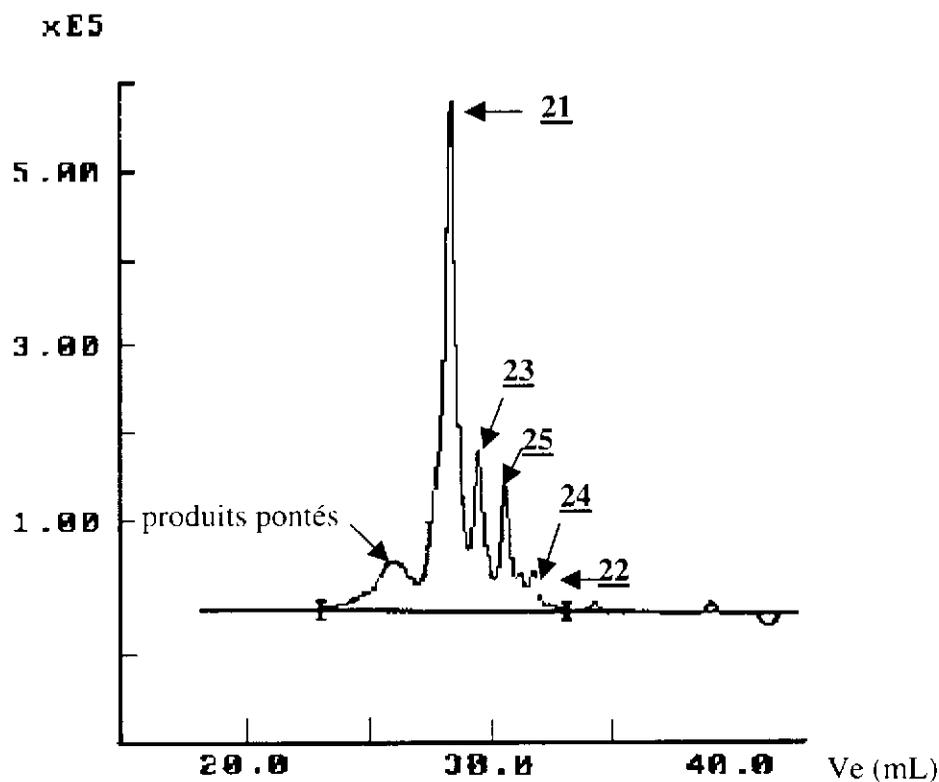


Figure II.B.10 : Chromatogramme SEC des produits issus de l'oxydation du SQE₁₈ par H₅IO₆

Dans ce cas, l'intervention de réactions d'ouverture des cycles oxiranes est particulièrement favorable à la formation des structures bis(β -hydroxy)éther furaniques **19** ou pontées **20**.

L'analyse en SEC (figure II.B.8) du produit obtenu après évaporation révèle à côté d'une faible proportion de produits de clivage la présence de produits à squelette squalane ($V_h=24$ eq-alc) et d'une fraction constituée de produits plus lourds ($V_h=34$ eq-alc).

Il convient de noter ici que le traitement du SQE₁₀₀ par l'acide formique dans les mêmes conditions notamment de concentration conduit à un produit identique au produit de départ (RMN et SEC). La prédominance des réactions d'ouverture de cycle sur la réaction de clivage lors du traitement de ces produits à haute teneur en époxydes peut donc être attribuée à une trop grande acidité du milieu réactionnel plutôt qu'à un effet de groupe voisin.

B.II.3. Spécificité de la réaction sur le squalène époxydé SQE₁₈

Cet essai sur SQE₁₈ a été conduit à une même concentration massique de squalène époxydé que l'essai précédent sur le SQE₁₀₀ et par introduction d'acide periodique en quantité stœchiométrique par rapport aux époxydes. La concentration de la solution en acide periodique s'en trouve donc considérablement réduite.

En considérant uniquement la réaction de clivage par l'acide periodique des époxydes placés en différentes positions de la molécule (schéma II.B.5 p 93), 6 produits peuvent être attendus (**13**, **21-25**) :

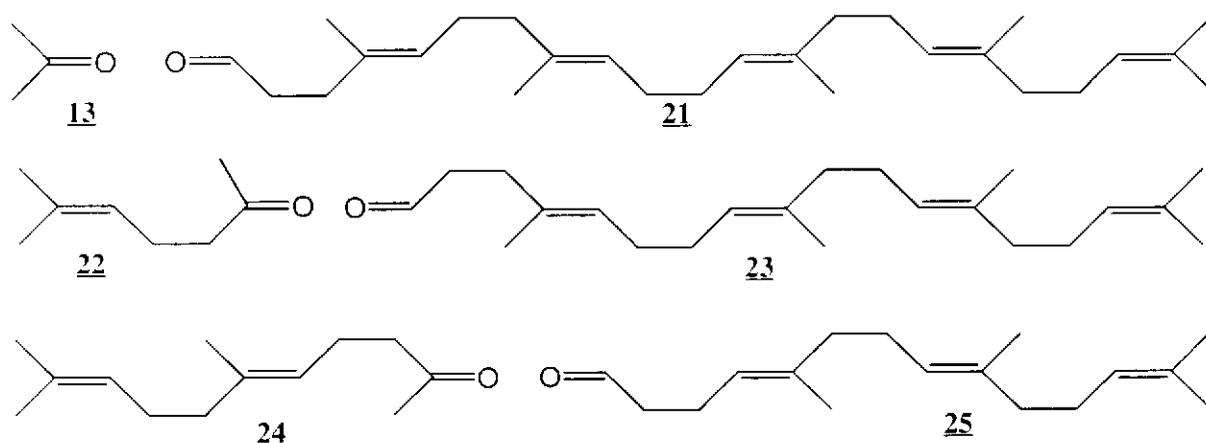


Schéma II.B.15 : Structures des produits d'oxydation des squalènes époxydés

L'analyse RMN ¹H (figure II.B.9) montre que l'intégration relative du massif des doubles liaisons à 5-5,1 ppm est la même dans le spectre du produit oxydé que dans le produit de départ. Les doubles liaisons présentes initialement dans la structure ne semblent donc pas être modifiées dans les conditions testées.

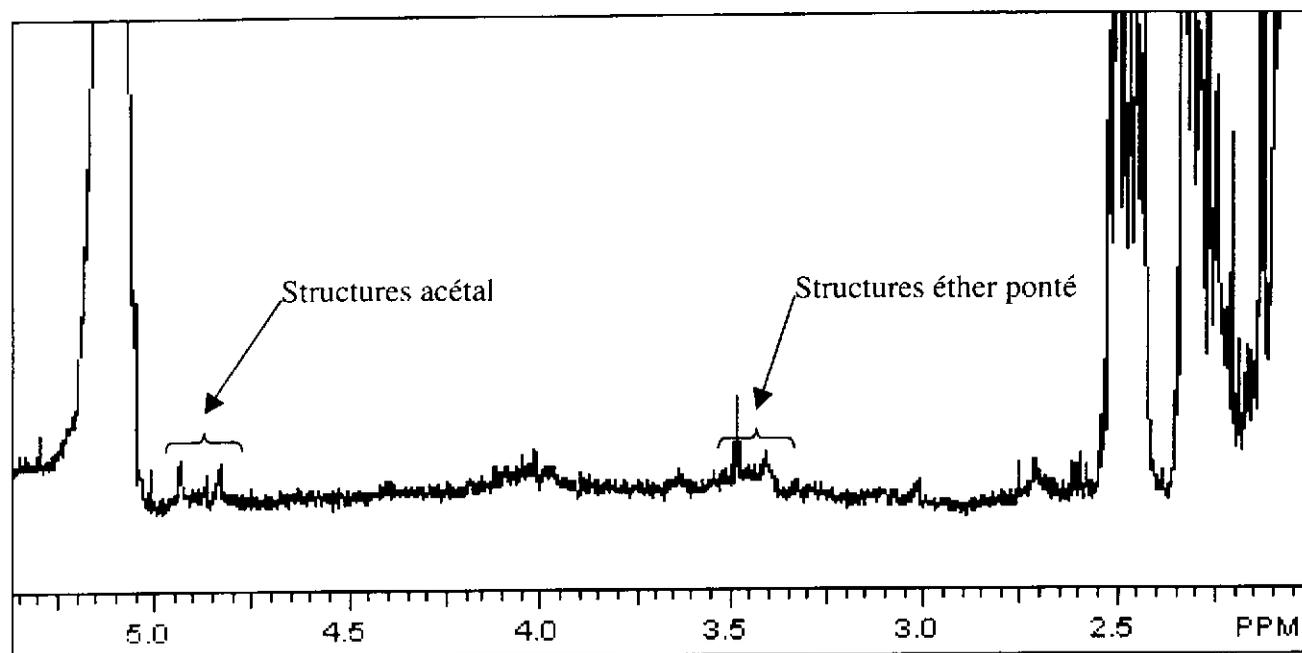


Figure II.B.11 : Spectre RMN ^1H du SQE₁₈ oxydé par H₅IO₆ (zone 2-5 ppm)

Tableau II.B.4 : Spécificité des réactions de clivage en fonction de la concentration en acide periodique et de la stœchiométrie H₅IO₆ / époxydes

	HIO ₄ (THF)	HIO ₄ / E	
MOE ₃₇	3 mmoles (40mL)	3 / 5	Réactions secondaires dues à l'action des acides sur les époxydes résiduels
SQE ₁₀₀	29 mmoles (40mL)	29 / 25	Réactions secondaires dues à la concentration trop élevée en H ⁺
SQE ₁₈	5 mmoles (40mL)	5 / 5	Pas ou peu de réactions secondaires

L'intégration du massif caractéristique du proton de l'oxirane par rapport à celui des doubles liaisons à 5-5,1 ppm montre que plus de 95% des époxydes ont été transformés lors de la réaction dont 76% en produits de coupure, identifiés en RMN ^1H (figure II.B.9) et en RMN ^{13}C où les carbones des aldéhydes et des cétones sont identifiés à 203 et 198 ppm respectivement.

L'analyse en SEC (figure II.B.10) révèle la présence de produits de Vh inférieurs à celui du produit de départ. La progression régulière des volumes d'élution conduit à une attribution des signaux aux produits attendus. On peut noter ici que l'évolution de l'intensité des signaux est plus attribuable à des écarts réguliers d'indice de réfraction qu'à des différences de quantités relatives.

Il convient toutefois de noter la détection en SEC de produits de Vh (=33 eq-alc) supérieur à celui du squalène (Vh=23 eq-alc). La présence de ces produits peut être reliée à la détection en RMN ^1H des signaux attribuables à des structures éther ponté ($\delta=3,4$ ppm) et de structures acétal ($\delta=4,8-4,9$ ppm) (figure II.B.11).

En conclusion, l'analyse fine des produits d'oxydation du mélange MO/MOE (63/37) et des squalènes époxydés SQE₁₀₀ et SQE₁₈ a montré que la réaction de clivage dans le THF peut être spécifique et que l'intervention des réactions secondaires par ouverture des oxiranes est d'autant plus favorisée que la concentration en acide est élevée ou que sa proportion est inférieure à la stœchiométrie par rapport aux oxiranes (tableau II.B.4).

Lorsqu'elles sont présentes, les doubles liaisons ne sont pas consommées de manière perceptible mais, compte tenu de la précision des mesures, leur oxydation par l'acide périodique ne peut être complètement exclue.

Tableau II.B.5 : Conditions de réaction et caractéristiques RMN ¹H des produits d'oxydation du squalène par l'acide periodique, dans le THF

Essai n°	Réactif	[réactif] (mol/L)	T (°C)	τ^0 (%)	τ (%)	τ' (%)	τ'' (%)
SQ	-	-	-	100	0	0	0
1	H ₅ IO ₆	1,2	18	82	0	3	10
2	H ₅ IO ₆	0,7	30	73	2	5	11
3 ⁴¹	H ₅ IO ₆	0,7	30	73	2	2	8
4	HCOOH	0,7	30	100	0	0	0

Avec τ^0 = taux des doubles liaisons par rapport à l'ensemble des protons = $100 \times I_{5,1} / I_{\text{totale}}$,

τ = taux d'époxydes par rapport aux doubles liaisons = $100 \times I_{2,7} / (I_{5,1} + I_{2,7})$,

τ' = taux d'aldéhydes par rapport aux doubles liaisons = $100 \times I_{9,8} / (I_{5,1} + I_{9,8})$,

τ'' = taux de CH-OH par rapport aux doubles liaisons = $100 \times I_{3,4} / (I_{5,1} + I_{3,4})$.

et ⁴¹ HCOOH présent en quantité équimolaire avec H₅IO₆

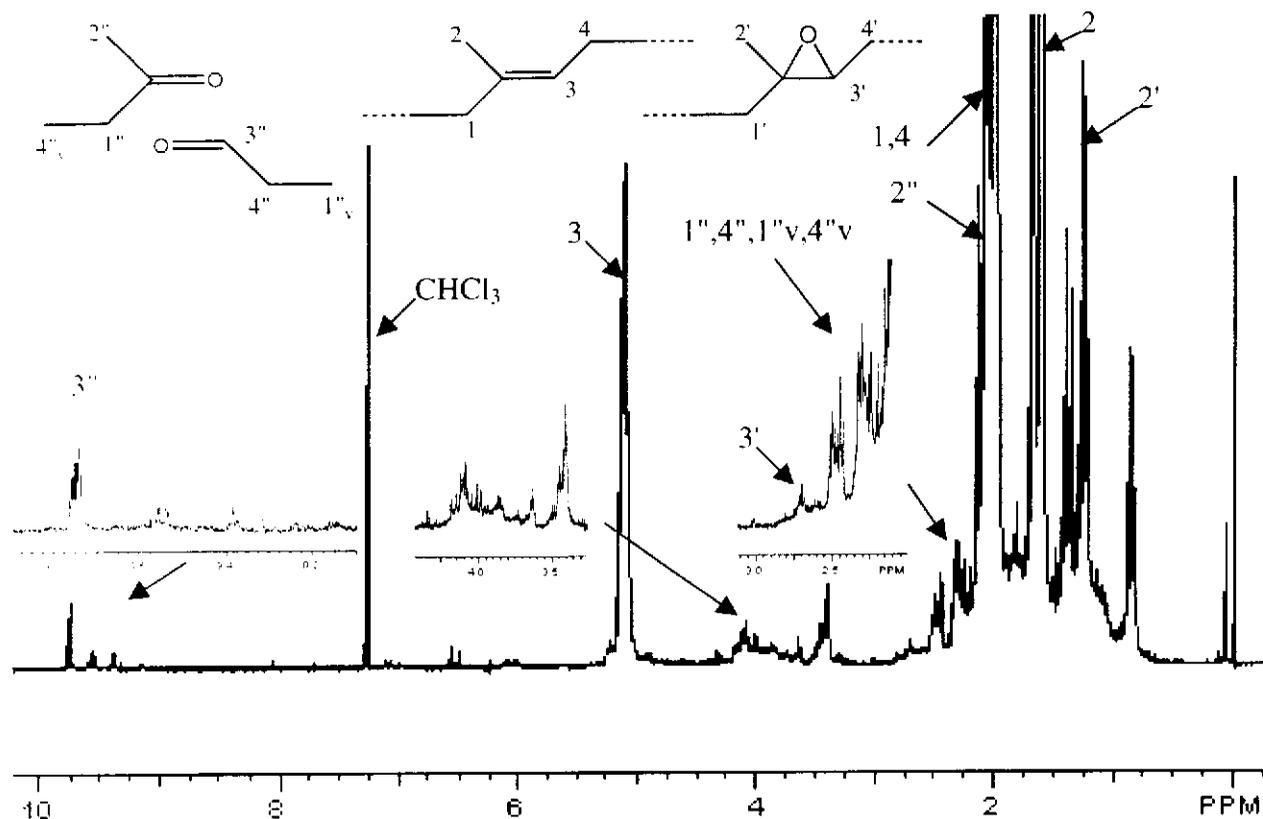


Figure II.B.12 : Spectre RMN ¹H du produit brut issu de l'oxydation du SQ par H₅IO₆ dans le THF (essai 2)

B.III. Sélectivité de la réaction vis-à-vis des oxiranes dans le THF

Cas de la réaction de l'acide periodique sur le squalène SQ

La réaction de l'acide periodique avec les doubles liaisons a été invoquée pour expliquer la dégradation du caoutchouc naturel [47-49] ; la possibilité de clivage des doubles liaisons par action directe de l'acide periodique sur les doubles liaisons des ENR ne peut donc être exclue.

Les essais précédents ayant été conduits avec des stœchiométries H_5IO_6 /oxiranes ≤ 1 tendent à montrer que les doubles liaisons sont épargnées dans ces conditions.

Il nous a cependant paru utile d'étudier le comportement des doubles liaisons cis-1,4 polyisopréniques dans les conditions de la réaction de l'acide periodique avec les oxiranes. L'essai d'action de l'acide periodique sur le squalène (SQ) a été conduit à la même concentration massique en SQ que celle en SQE₁₈ et SQE₁₀₀ dans les essais précédents. Par ailleurs, une stœchiométrie H_5IO_6 /doubles liaisons=1 a été adoptée pour optimiser l'oxydation des doubles liaisons apparaissant comme peu réactives.

De plus, ayant le projet de réaliser la synthèse de TLNR par réaction de l'acide periodique avec des ENR dispersés dans un latex contenant de l'acide formique (chapitre III), nous avons testé l'action de l'acide periodique sur le squalène en présence d'une quantité stœchiométrique d'acide formique (essai 3, tableau II.B.5).

Le spectre de RMN ¹H et le chromatogramme SEC des produits bruts issus de ces réactions présentent de nombreuses similitudes avec ceux du produit issu de la réaction de l'acide periodique avec le squalène époxydé SQE₁₈.

Sont notamment relevés en RMN (figure II.B.12) :

- le signal caractéristique des groupes aldéhyde ($\delta=9,8$ ppm) et méthylcétone ($\delta=2,1$ ppm) d'extrémités de chaîne,
- les signaux caractéristiques des méthylènes en α et β des groupes carbonyle d'extrémités de chaîne,
- et dans certains cas les signaux caractéristiques des unités époxydés ($\delta=1,24$ et $2,7$ ppm).

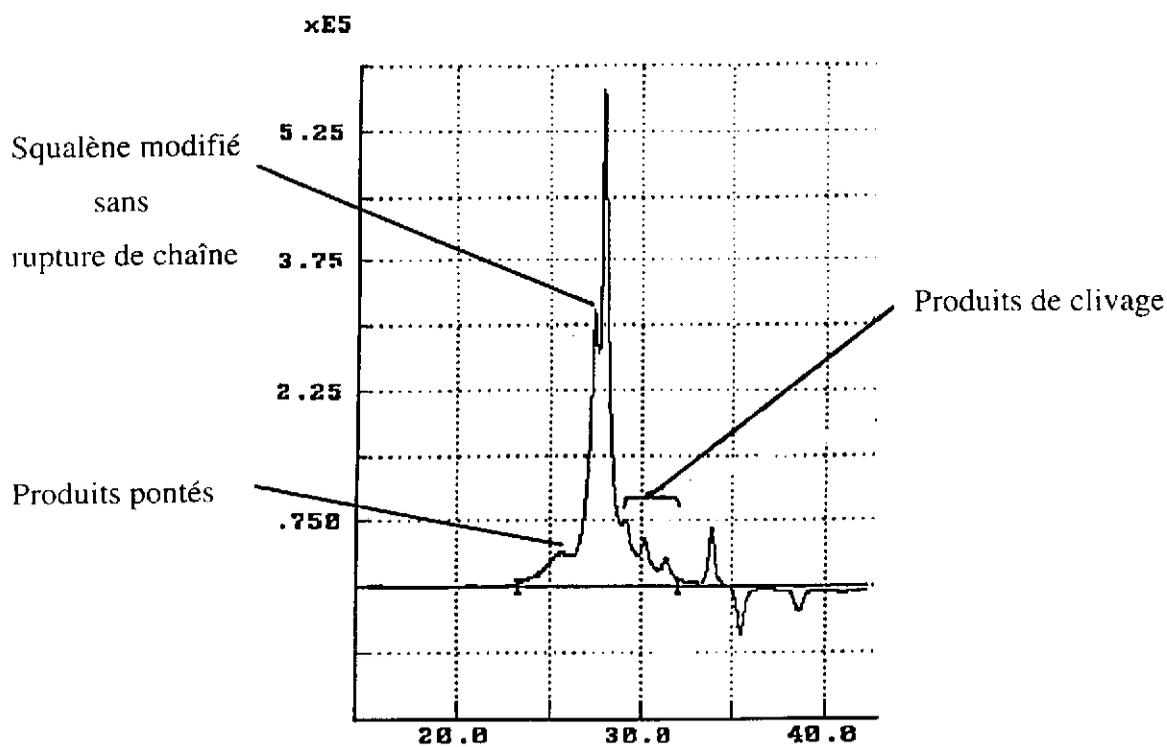


Figure II.B.13 : Chromatogramme SEC des produits issus de l'oxydation du SQ par H_5IO_6

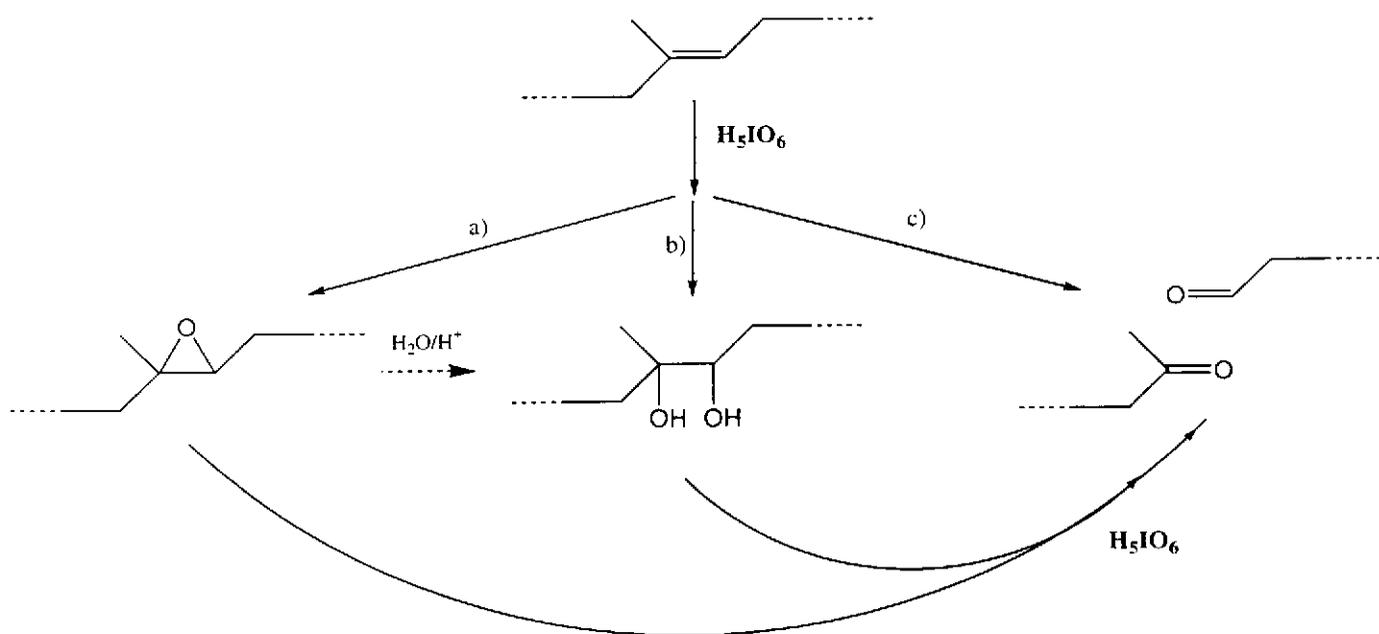


Schéma II.B.16 : Réaction de clivage du squalène par l'acide periodique

Cependant, contrairement à ce qui est observé dans le spectre du produit d'oxydation de SQE₁₈, ceux de cette série présentent des signaux de déplacements chimiques compris entre 3.3 et 4,2 ppm caractéristiques des réactions d'ouverture de cycle des oxiranes.

Le tableau II.B.5 présente les résultats d'une analyse quantitative de ces spectres destinée à déceler l'influence des paramètres expérimentaux que nous avons fait varier. Nous avons notamment suivi l'évolution de la teneur en oxiranes (τ), de la teneur en aldéhydes (τ') et de la teneur en groupements CH-OH d'oxiranes (τ'') ouverts pour donner des diols, des furanes et/ou des éthers pontés. Ces teneurs (ou taux) ont été calculés par référence à la teneur en unités isopréniques résiduelles, à partir des intégrations relatives du signal du proton tertiaire caractéristique de chaque groupement (I_g) et du signal du proton vinylique (I) :

$$\tau = I_g / (I_g + I)$$

Les résultats semblent indiquer que la présence d'acide formique ne favorise pas les ruptures de chaîne caractérisées par l'identification de l'aldéhyde ($\tau'(\%)=2$), l'acide periodique seul étant plus efficace ($\tau'(\%)=5$).

Contrairement à ce qu'on aurait pu attendre, elle ne favorise pas non plus la formation d'époxydes dont les teneurs dans les produits oxydés en présence ou non d'acide formique sont similaires ($\tau(\%)=2$).

Enfin, dans les 2 cas, la proportion des structures secondaires est relativement importante ($\tau''(\%)=8-10$).

L'intervention de réactions de clivage est confirmée par l'analyse en SEC (figure II.B.13) qui révèle la présence de produits de volumes hydrodynamiques attribuables aux produits de clivage statistique des doubles liaisons et comparables à ceux issus de l'oxydation du SQE₁₈. La présence de produits de volume hydrodynamique supérieur est compatible avec l'identification des structures secondaires ($V_h=26$ eq-alc) voire de structures pontées ($V_h=33$ eq-alc).

La formation d'oxirane et des structures issues de son ouverture de cycle incite à proposer un processus de clivage faisant intervenir la formation préalable d'époxydes (schéma II.B.16 – voie a) ou de diols (schéma II.B.16 – voie b) plutôt qu'un clivage direct des doubles liaisons (schéma II.B.16 – voie c).

Dans les 2 cas, 2 moles d'acide periodique sont donc nécessaire au clivage d'une double liaison. 1 mole pour époxyder ou dihydroxyler et une mole pour cliver. Ainsi 50% des doubles liaisons devraient être consommées pour former les produits de coupure.

Or, le fait que seules 28% des doubles liaisons ont été au mieux modifiées (essais 2 et 3), montre que la réaction n'est pas quantitative après 6 heures de réaction.

De plus, dans les conditions testées, la réaction d'époxydation est plus rapide que la réaction de clivage et consomme donc plus d'acide periodique. En effet, des époxydes et des diols sont encore présents en fin de réaction malgré leur grande réactivité vis-à-vis de l'acide periodique.

Une explication possible serait la formation d'un cycle à 6 atomes entre l'acide periodique et les oxiranes comme cela est décrit dans la littérature [158], moins favorisée sur les isomères trans des oxiranes, alors que l'époxydation par les peracides n'est pas sélective envers les isomères cis ou trans (§ B.I.1.1 p 89).

Enfin, le réarrangement des époxydes en structures secondaires (détectées en RMN ^1H à 3,5-4,2 ppm et en SEC aux masses supérieures à celle du squalène), non clivables par l'acide periodique, réduit à nouveau les possibilités de coupures.

En conclusion, cette étude sur le squalène a révélé une réactivité non négligeable des doubles liaisons vis-à-vis de l'acide periodique pour former des époxydes et/ou des diols. Ces époxydes (et/ou diols) sont clivés par l'acide periodique mais ce clivage est concurrencé par des réactions secondaires d'ouverture des cycles oxirane favorisées ici par l'acidité du milieu.

Tableau II.B.6 : Oxydation du PI30E₄ et des PI800E₁-PI800E₄ dans le THF

Essai n°	PIE	τ (%) ^{a)}	\overline{M}_{th} ^{c)}	τ (%) ^{b)}	τ' (%)	$\overline{M}_{n\ PS}$	I_p	\overline{M}_n ^{d)}	$\overline{M}_{n\ RMN}$ ^{e)}	f ^{f)}
0 ¹⁾	PI30E ₄	4	1735	3	1	8111	2,9	-	*	*
1 ¹⁾	PI800E ₄	4	1735	2	<1	6318	2,37	4233	11000	1,15
2 ²⁾	PI800E ₄	4	1735	0	2	4950	1,89	3316	3730	1,8
3 ²⁾	PI800E ₂	2	3438	0	1	7673	1,87	5141	6910	1,65
4 ²⁾	PI800E ₁	1	6844	0	1	11590	2,04	7765	7885	2

$$\tau = 100 \times I_{2,7} / (I_{2,7} + I_{5,1}) \quad \tau' = 100 \times I_{9,8} / (I_{9,8} + I_{5,1}) \quad \tau'' = 100 \times I_{3,4} / (I_{3,4} + I_{5,1})$$

¹⁾ méthode n°1 ²⁾ méthode n°2

^{a)} τ mesuré avant oxydation à l'acide periodique ^{b)} idem après oxydation

^{c)} masse calculée à l'aide du taux d'époxydation du produit de départ

^{d)} masse réelle calculée à partir de \overline{M}_n mesurée par SEC ($\overline{M}_{n\ PS}$) et du facteur de Benoit (annexe n°1)

^{e)} masse calculée par RMN¹H à l'aide de l'intégration des méthylènes en α et β des carbonyles

^{f)} fonctionnalité du polymère déterminée par RMN¹H

* non mesurables, car spectre RMN¹H mal défini

T(°C)=50 (méthode 1) ou 30 (méthode 2) t(h)=6 (méthodes 1 et 2)

Solvant= CHCl₃+EtOH+Toluène (méthode 1) ou THF (méthode 2)

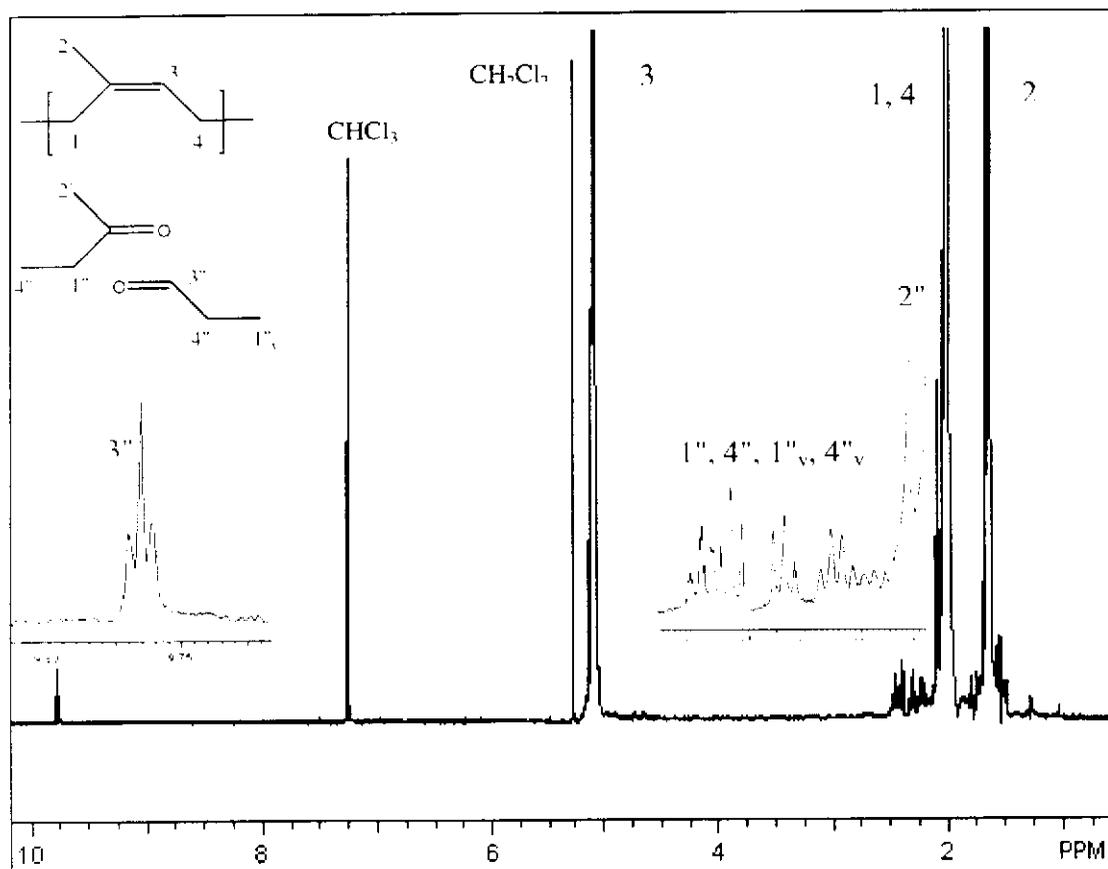


Figure II.B.14 : Spectre RMN¹H du produit issu de l'oxydation du PI800E₄ dans le THF

B.IV. Transformation du polyisoprène de synthèse PI800 en polyisoprène carbonyltéléchélique

L'étude des réactions de l'acide periodique avec le squalène époxydé SQE₁₈ et avec le squalène SQ dans le THF a permis de retenir l'utilisation de ce réactif pour transformer les cis-1,4-polyisoprènes en polymères téléchéliques à extrémités carbonyle (aldéhyde et méthylcétone).

La meilleure spécificité de la réaction de clivage observée sur SQE₁₈ conduit à retenir la méthode faisant intervenir l'époxydation préalable du polymère. Cependant, les réactions de clivage ayant été clairement mises en évidence par action de l'acide periodique sur le squalène et les réactions secondaires alors observées pouvant être attribuées à une acidité trop élevée du milieu dans les conditions testées, en plus de l'oxydation des polyisoprènes époxydés par l'acide periodique, nous avons réalisé l'oxydation des polyisoprènes par l'acide periodique.

Le suivi des réactions de clivage a été réalisé par analyse en SEC et par RMN ¹H en se référant aux signaux caractéristiques de la structure isoprénique ($\delta=5.1\text{ppm}$), de la structure oxirane ($\delta=2.7\text{ppm}$) et de la structure aldéhyde d'extrémité de chaîne ($\delta=9.7\text{ppm}$).

Par ailleurs, ayant pu vérifier la bonne résolution des signaux ($\delta=2.2-2.5\text{ppm}$) correspondant aux groupements méthylène en α et en β des groupements carbonyle d'extrémités de chaîne (figure II.B.14), il a été possible d'évaluer les masses molaires moyennes en nombre par RMN à partir du \overline{DPn} , en admettant une fonctionnalité de 2 pour les polymères :

$$\overline{DPn} = I_1 / I_{2.2-2.5}$$

avec I_1 : intégration de l'ensemble du spectre
 $I_{2.2-2.5}$: intégration des signaux des méthylènes en α et β des aldéhydes et cétones
ou $\overline{DPn} = 8 / I_{2.2-2.5}$, par référence aux protons vinyliques si $I_t = 8 \times I_{\text{Chvinyliques}}$

Le caractère téléchélique des polymères caractérisés par une fonctionnalité 2 a ainsi pu être approché en comparant les \overline{Mn} évaluées par RMN avec celles mesurées en SEC par référence à des polystyrènes étalons et corrigées par le facteur de Benoit (annexe n°1 p 223). L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau II.B.6.

Enfin la polymolécularité (I_p) des produits a été examinée pour apprécier le caractère statistique des réactions de coupure de chaîne qui est vérifié quand $I_p=2$.

B.IV.1. Action de l'acide periodique sur des polymères époxydés

En se référant à la littérature (voir chapitre I), deux méthodes d'oxydation par cet acide sont envisageables.

La première méthode s'inspire des travaux de Mauler [47]. Le polymère est mis en solution dans le chloroforme, en concentration 12 g.L^{-1} , à 50°C , l'acide periodique est ajouté en proportion stœchiométrique par rapport aux époxydes sous forme d'une solution dans l'éthanol et le toluène et la réaction est prolongée 6 heures.

La deuxième méthode utilisée s'inspire des travaux de Orozko [46] et se rapproche des conditions testées sur modèles. Le polymère est mis en solution dans le THF, à 30°C , en concentration 33 g.L^{-1} , l'acide periodique en solution dans le THF est ajouté et la réaction est ensuite prolongée 6 heures.

Nous avons, dans un premier temps, testé les 2 méthodes sur des PIE₄ et sélectionné la deuxième méthode sur la base des résultats obtenus. Nous avons alors vérifié la possibilité de contrôler la masse molaire des polyisoprènes téléchéliques par ajustement du taux d'époxydes dans les PIE de départ.

B.IV.1.1. Efficacité comparée des oxydations dans le chloroforme et dans le THF pour la formation de polyisoprènes téléchéliques (essais 0-2, tableau II.B.6)

Ces oxydations ont été appliquées au PI30E₄ et PI800E₄ qui laissent escompter, dans l'hypothèse de coupure sélective et quantitative des époxydes, la formation de polyisoprènes téléchéliques de $\overline{Mn} \sim 1735$ et de polymolécularité $I_p=2$.

Dans le chloroforme (essais 0 et 1), la réaction conduit à des polyisoprènes dont les masses molaires, évaluées par SEC, sont supérieures à celles attendues. Ces résultats sont en accord avec la présence d'unités époxydées résiduelles et s'expliquent par un rendement non quantitatif de la réaction de clivage.

Par ailleurs, les \overline{Mn} évaluées par RMN sont supérieures à celles mesurées par SEC. La fonctionnalité 2 n'est pas vérifiée, ce qui peut s'expliquer par l'intervention de réactions de greffage ou de pontage interchaîne compatibles avec les polymolécularités supérieures à 2 observées. Le caractère téléchélique des polyisoprènes n'est donc pas vérifié.

A l'opposé, la réaction sur le PI800E₄ dans le THF (essai 2) conduit à des polyisoprènes téléchéliques dont la \overline{Mn} évaluée par RMN, bien que supérieure à celle attendue est très proche de celle mesurée par SEC, ce qui confirme sa fonctionnalité voisine de 2.

L'écart entre la \overline{Mn} observée et celle attendue n'a pas pu être attribué à un rendement non quantitatif de la réaction, la quasi totalité des oxiranes étant convertis ($\tau\% \sim 0$). La formation de structures secondaires dont les signaux caractéristiques ne sont pas détectés dans les conditions de l'analyse RMN, ne peut être complètement exclue. On peut souligner ici la haute teneur en structures cis-1,4 du TPI ainsi identifié.

B.IV.1.2. Ajustement des masses molaires des TPI par ajustement des taux d'époxydes τ dans les PI $\epsilon\tau$ (essais 2-4, tableau II.B.6)

L'application de l'oxydation aux PI800E₂ et PI800E₁ qui laisse escompter des polyisoprènes téléchéliques de \overline{Mn} 3400 et 6800, a également conduit à des TPI dont les masses molaires évaluées par RMN sont proches de celles évaluées par SEC mais supérieures à celles attendues. La fonctionnalité 2 est donc vérifiée. Dans ces cas, les faibles teneurs en époxydes confèrent à l'évaluation des époxydes résiduels une imprécision qui ne permet pas de conclure valablement à une conversion totale des époxydes, ce qui explique les écarts observés entre les masses attendues et les masses observées.

Enfin la polymolécularité des TPI est très proche de 2 (figure II.B.15), ce qui tend à montrer que les réactions de clivage interviennent au hasard le long des chaînes, ce qui est en accord avec l'hypothèse de clivage sélectif des motifs époxydés distribués au hasard le long des chaînes des PI800E τ . Le caractère statistique de l'époxydation par l'acide métachloroperbenzoïque dans le chloroforme se confirme donc pour les réactions sur polymères.

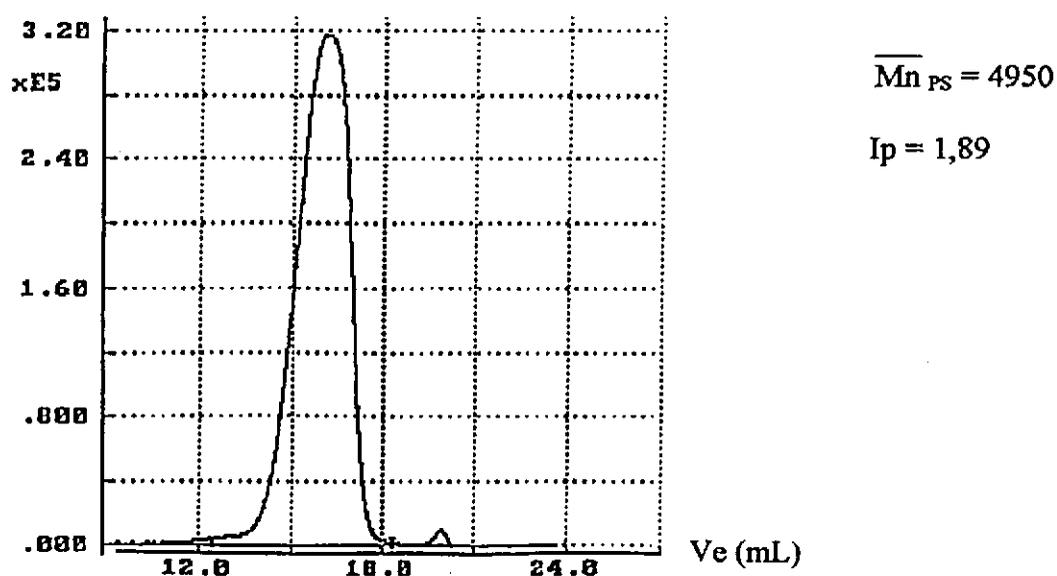


Figure II.B.15 : Chromatogramme SEC du TPI obtenu par oxydation du PI800E₄ dans le THF

Tableau II.B.7 : Caractéristiques des produits d'oxydation du polyisoprène PI800 par l'acide periodique dans le THF

Essai n°	τ_3 (%)	τ (%)	τ' (%)	$M_{attendue}^a)$	\overline{Mn}_{PS}	I_p	$\overline{Mn}^{b)}$	\overline{Mn}_{RMN}	f
1	8	<1	<1	1735	6171	1,74	4135	4640	1,85
2	4	0	<1	3440	8467	1,74	5673	6900	1,8
3	2	0	<1	6840	13480	2,02	9032	13700	1,32

τ_3 = rapport molaire acide periodique / doubles liaisons

$\tau = 100 \times I_{2,7} / (I_{2,7} + I_{5,1})$ $\tau' = 100 \times I_{9,8} / (I_{9,8} + I_{5,1})$

^{a)} masse calculée à l'aide de la quantité d'acide introduite au départ en considérant que 50% sert à l'époxydation et 50% sert au clivage

^{b)} masse réelle calculée à partir de \overline{Mn} mesurée par SEC et du facteur de Benoit (annexe n°1)

B.IV.2. Action de l'acide periodique sur le polyisoprène PI800 dans le THF

Les réactions ont été conduites en utilisant l'acide periodique à des concentrations $[H_5IO_6] < 0.02 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le THF. Dans ces conditions, nous avons pu observer une diminution importante des masses molaires (tableau II.B.7).

Les valeurs des \overline{Mn} sont cependant supérieures à celles attendues en se référant à un mécanisme impliquant l'intervention de 2 équivalents d'acide par clivage.

On peut noter ici que les polymères téléchéliques issus de l'oxydation des polyisoprènes époxydés PI800E₄ à des taux laissant escompter les mêmes masses molaires que dans cette série, présentaient des caractéristiques comparables au niveau des masses molaires (tableau II.B.6 p 116).

Cependant la comparaison des \overline{Mn}_{RMN} avec les \overline{Mn}_{SEC} fait apparaître des écarts plus importants correspondant à un moindre respect de la fonctionnalité 2, qui peut être attribué à une consommation des carbonyles d'extrémité de chaîne.

En conclusion, comme sur le squalène, l'acide periodique agit sur le PI800 simultanément comme agent d'époxydation et agent de clivage, permettant la dégradation du polymère sans étape préalable d'époxydation.

La chute de masse est fonction de la quantité d'acide introduite et un contrôle de la dégradation est possible en choisissant la quantité de réactif adéquate.

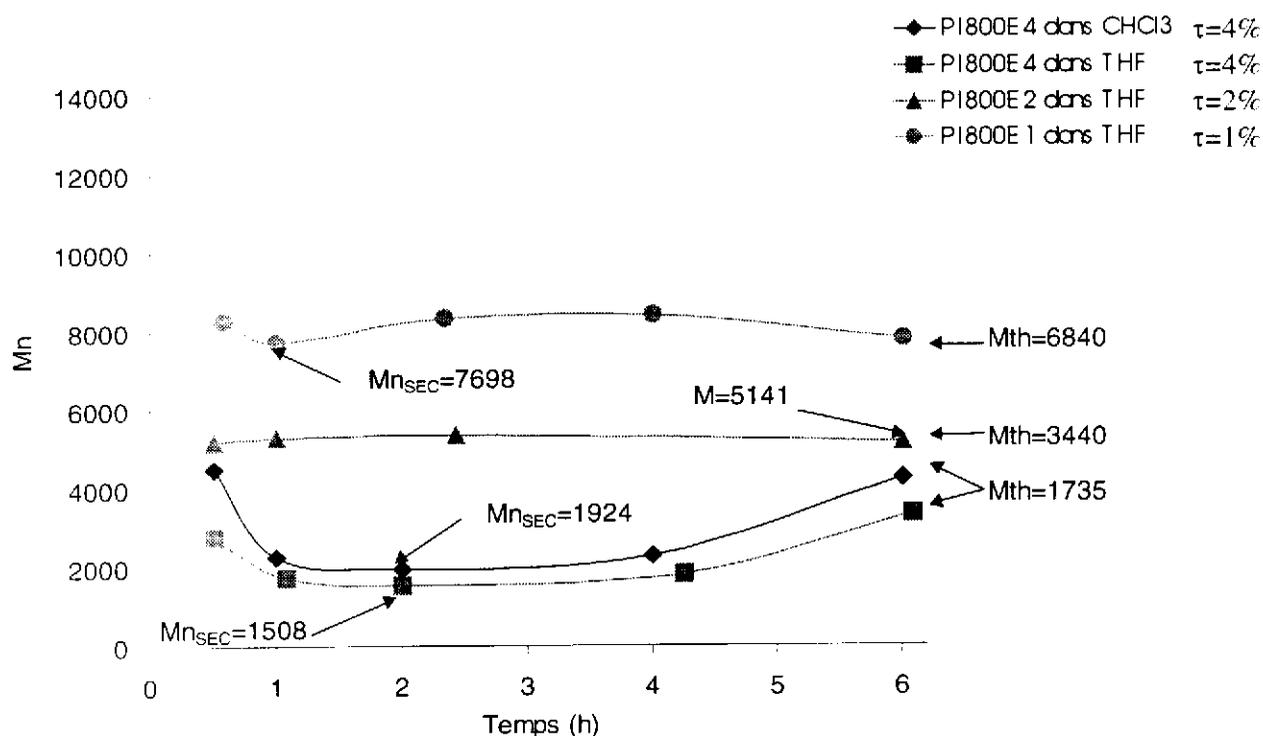


Figure II.B.16 : Réaction en solution de l'acide periodique sur les PI800Eτ : évolution avec le temps des masses moyennes en nombre des TPI au cours de l'oxydation

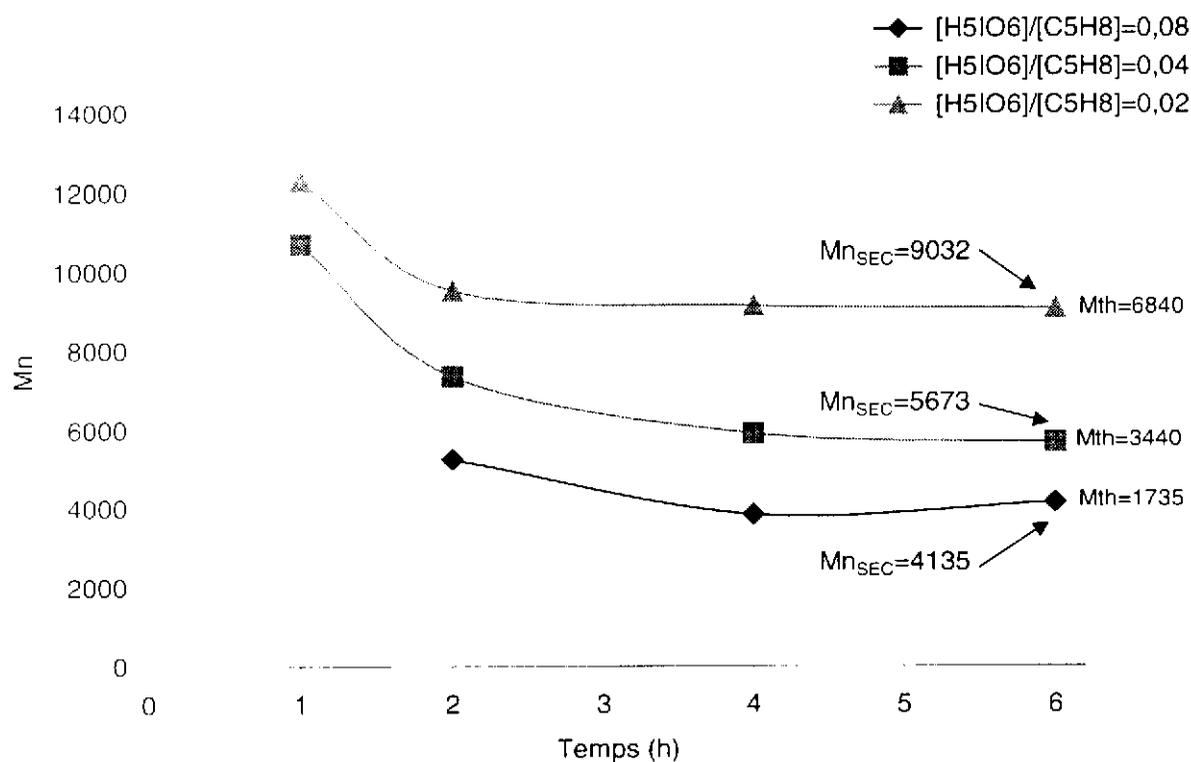


Figure II.B.17 : Réaction en solution de l'acide periodique en différentes proportions sur le PI800 : évolution avec le temps des masses moyennes en nombre des TPI obtenus

B.IV.3. Etudes cinétiques comparées de l'oxydation des PI ϵ et du PI dans le THF

Les prélèvements de solution réalisés au cours des réactions et l'analyse des polymères en SEC a permis de suivre l'évolution des masses molaires des TPI avec le temps. Les courbes correspondantes sont présentées sur la figure II.B.16 pour les réactions sur les PI800 ϵ et sur la figure II.B.17 pour les réactions sur le PI800. On relèvera que dans l'hypothèse de clivage sélectif et quantitatif des époxydes des PI800 ϵ et du clivage quantitatif d'une double liaison du PI800 pour 2 équivalents d'acide periodique, les TPI attendus devraient présenter des $\overline{M}_n = 1735, 3340$ et 6840 selon τ décroissant pour les PI800 ϵ ou selon une quantité d'acide periodique décroissante pour le PI800.

↳ Les courbes mettent en évidence que les TPI formés dans la première heure de réaction évoluent peu avec le temps pour les plus faibles concentrations en motifs clivables et/ou en agent de clivage : dans ce cas, les écarts entre les \overline{M}_n observées et les \overline{M}_n attendues (ou \overline{M}_{th}) peuvent être attribués à une limitation de l'évaluation des teneurs en structures secondaires dans les conditions de l'analyse RMN.

↳ Pour les fortes concentrations en motifs clivables et/ou en agent de clivage, les 2 procédures conduisent à des résultats différents :

- En cas de clivage des PI800 ϵ , des TPI de \overline{M}_n proches de celle attendue sont formés et la prolongation du temps de réaction entraîne une augmentation des \overline{M}_n_{SEC} : les écarts entre les \overline{M}_n observées et les \overline{M}_n attendues peuvent donc être attribués à des réactions secondaires intervenant après le clivage et avec consommation d'extrémités de chaînes telle que la condensation intermoléculaire d'un carbonyle d'extrémité avec des époxydes résiduels.

- En cas de clivage des PI800, il semble que les TPI formés en début de réaction n'évoluent pas avec le temps.

En conclusion, nous avons montré la possibilité par clivage sélectif et spécifique de structure oxirane, préalablement introduite par époxydation, d'une transformation de cis-1,4-polyisoprènes en polyisoprènes téléchéliques :

- à haute teneur (>99%) en motif cis-1,4,
- de masse molaire modulable,
- et de fonctionnalité très proche de 2.

L'action directe de l'acide periodique sur les polyisoprènes permet également d'accéder à des polyisoprènes téléchéliques de qualité légèrement différente mais dont le caractère téléchélique est cependant acceptable.

B.V. Conclusion

L'identification précise des époxydes, des aldéhydes et des cétones issus de la coupure, et des produits issus des réactions secondaires, a permis une étude de la sélectivité de la méthode. Les résultats obtenus sur modèles ont notamment montré que l'époxydation du squalène se fait sans effet du groupe voisin et conduit à une répartition aléatoire des oxiranes.

La rupture spécifique de ces oxiranes a pu être obtenue par conduite de la réaction avec l'acide periodique dans le THF.

Par application de la réaction au cis-1,4-polyisoprène, il a ainsi été possible d'obtenir des polyisoprènes carbonyltélechéliques, à haute teneur en unités cis-1,4 (>98%), de masse molaire maîtrisée par ajustement du taux d'époxydation, et de polymolécularité voisine de 2.

Nous avons par ailleurs montré que l'action directe de l'acide periodique sur le cis-1,4 polyisoprène (PI800) permet l'obtention de polymères télechéliques du même type que ceux issus de l'action de l'acide periodique sur les cis-1,4-polyisoprènes préalablement époxydés.

Les résultats d'une étude de cette réaction sur le squalène incitent à proposer que dans ces conditions, l'acide periodique agit à la fois comme agent d'époxydation et comme agent de clivage, ce qui permet d'expliquer les observations de Mauler qui a montré la possibilité de coupure du caoutchouc naturel en solvant par l'acide periodique, mais sans proposer de mécanisme [47-49].

On peut souligner que, dans la littérature, l'utilisation des periodates comme co-oxydants autorise l'époxydation d'oléfines, ainsi Mohajer a utilisé le periodate de tétrabutylammonium avec une porphyrine de manganèse en présence d'imidazole [188,189], de même Bailey a utilisé un complexe de ruthénium avec le periodate de sodium ou le periodate de tétrabutylammonium comme co-oxydant [190,191]. Enfin Coker et coll. [192] proposent une méthode d'époxydation d'oléfines (éthylène, propylène, cyclohexène, etc.) par utilisation de periodates alcalins à haute température (ex : NaIO_4 à 170-350°C, KIO_4 à 220-300 °C).

Selon nos résultats, l'acide periodique permet aussi l'époxydation des oléfines mais les époxydes formés sont immédiatement consommés car, en présence d'époxydes, l'acide periodique est très clairement sélectif envers ceux-ci et permet d'obtenir les produits de la coupure de ces oxiranes.

Chapitre III

Réaction en latex pour
la transformation
du NR en TLNR

Introduction

L'intérêt de la méthode sélectionnée pour le clivage des cis-1,4 polyisoprènes est qu'elle permet d'envisager son application à la transformation du NR en TLNR par traitement des latex naturels sur les lieux de récolte. En effet, l'utilisation du système $H_2O_2/HCOOH$ comme agent d'époxydation (chap. I) autorise l'obtention de caoutchoucs naturels époxydés ENR τ dispersés dans des latex stabilisés par un tensioactif non ionique.

Nous avons pu vérifier (tableau n°13, Pexp) que l'adjonction d'acide periodique dans ces latex conduit bien à l'obtention de caoutchoucs liquides naturels (LNR) en traitant des latex de teneur en caoutchouc sec DRC=20%, stabilisés par 3 phr de bérol, par le système $H_2O_2/HCOOH$ en proportion de 20 pour 100 unités isoprène (ou C_5H_8) pendant 24h puis par l'acide periodique en proportion $H_5IO_6/C_5H_8=20/100$.

Il convient de noter que, dans ces conditions, le caractère colloïdal du latex est conservé tout au long de la procédure si la température ne dépasse pas 30°C. Au-delà de cette température, le caoutchouc coagule lorsqu'on ajoute l'acide periodique. Prenant en compte le double effet de la température et de l'acidité du milieu, il est également possible de réaliser la réaction à 60°C, température adéquate pour conduire l'époxydation, la stabilité colloïdale du latex pouvant être obtenue tout au long de la procédure, en substituant le periodate de potassium à l'acide periodique. Cependant le caractère téléchélique des LNR ainsi obtenus n'a pu être vérifié et la maîtrise des masses molaires par ajustement des proportions de réactif n'a pu être acquise de manière satisfaisante. L'hypothèse de l'intervention de l'acide periodique comme agent de clivage des époxydes et comme agent d'oxydation des doubles liaisons avec formation d'époxyde ou de diol pouvant être à l'origine de ces résultats, il nous a paru utile de comparer les comportements d'un modèle des ENR τ , le squalène époxydé SQE $_{18}$, et d'un modèle du NR, le squalène, lorsqu'ils sont soumis à l'action de solutions aqueuses d'acide periodique ou de periodate alcalin contenant ou non de l'acide formique.

Ainsi, pour améliorer la compréhension de ces phénomènes de stabilité colloïdale des latex de NR, nous décrirons dans la première partie de ce chapitre l'étude des conditions de stabilité du latex de caoutchouc naturel dans les conditions de réaction.

Puis l'étape d'époxydation du NR dans son latex et son suivi cinétique seront étudiés en deuxième partie. Enfin, nous réaliserons le clivage de ces NR époxydés (ENR τ) par le periodate de potassium ou l'acide periodique en vue de l'obtention de LNR de masse contrôlable par le taux d'époxydation obtenu en première étape de réaction mais également à caractère téléchélique.

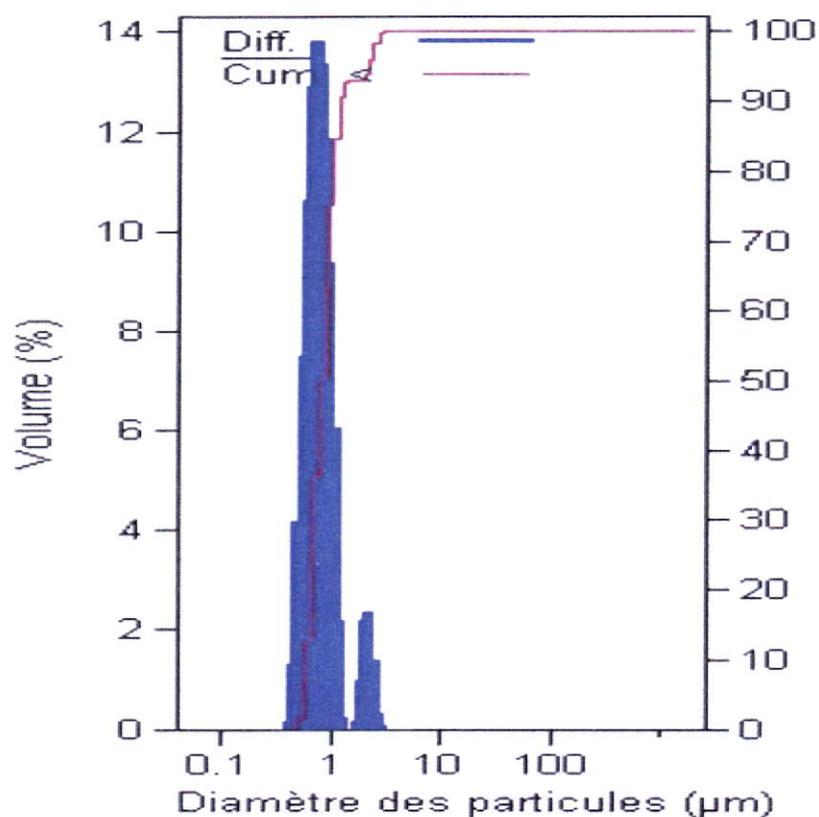


Figure III.1 : Distribution granulométrique d'un latex de caoutchouc naturel mesurée au granulomètre laser

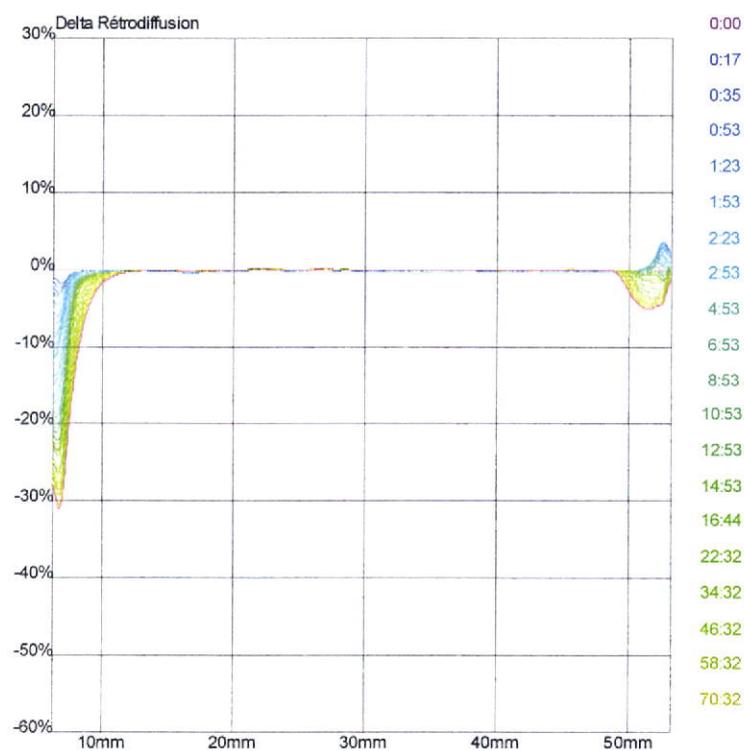


Figure III.2 : Variation avec le temps des courbes de rétrodiffusion obtenues par balayage dans la hauteur d'un latex de caoutchouc naturel observé au turbiscan

I. Le latex de caoutchouc naturel

I.1. Le latex

➤ Définition :

Le latex est une suspension colloïdale de polyisoprène dans l'eau qui est stabilisée grâce à la couche phospholipoprotéique qui est à l'interface caoutchouc-eau des particules de caoutchouc. La taille des particules est très variable selon l'origine et les conditions de récolte du latex, cependant des observations au microscope électronique ont permis de voir que 90% des particules de caoutchouc ont un diamètre $<0,5\mu\text{m}$ et que 1g de latex à 40% contient environ $7,4 \cdot 10^{12}$ particules [2, 193,194].

En plus de la stabilisation naturelle de la suspension par les phospholipides, un tensioactif non ionique, le bérol (schéma III.2), est ajouté et améliore la stabilité grâce à son caractère amphiphile.

Un latex se définit par sa teneur en caoutchouc sec ou DRC (Dry Rubber Content). Celle-ci varie suivant l'origine clonale, l'âge des cultures, ou encore suivant les conditions de récoltes. Généralement, elle est de l'ordre de 30 à 40%. Dans le cadre de nos expériences nous avons utilisé principalement un latex stabilisé à l'ammoniaque, n'ayant subi aucune modification après récolte, qui possède une teneur en caoutchouc sec de 29,5%, et un latex ultracentrifugé et stabilisé à l'ammoniaque après récolte, qui possède une teneur en caoutchouc sec de 55%.

Ces latex ont été utilisés après dilution (DRC=20%) et ajout de 3 phr (3g pour 100g de caoutchouc) de tensioactif non ionique (bérol), conditions favorables à la stabilité du latex lors de la réaction d'époxydation, décrites dans la littérature [130,131,133,135,136].

➤ Caractérisation :

Une étude granulométrique de ces latex dilués et stabilisés au bérol, montre qu'ils sont composés d'une population principale de petite taille ($\sim 0,7 \mu\text{m}$), et d'une population de plus grande taille ($\sim 2-3 \mu\text{m}$) qui représente environ 5% en volume du total (figure III.1). La taille moyenne résultante est de $0,8 \mu\text{m}$ (écart type=1,4).

Une étude de turbidimétrie réalisée à l'aide d'un turbiscan (voir partie expérimentale) de ces latex permet de s'assurer de leur stabilité. L'évolution des courbes de rétrodiffusion avec le temps met en évidence un phénomène de clarification en bas du tube et de formation d'une couche plus opaque en haut du tube. Ce phénomène ne concerne que 15-25% du volume total de latex au bout de 4 jours d'évolution (figure III.2).

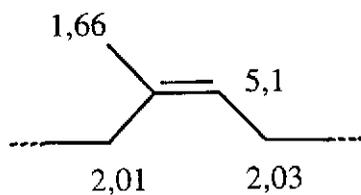


Schéma III.1 : Caractéristiques RMN¹H du caoutchouc naturel (δ en ppm)

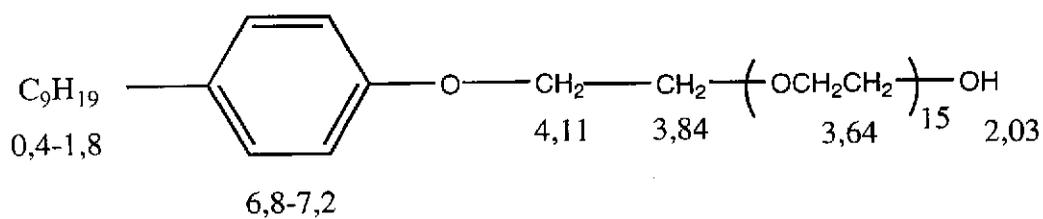


Schéma III.2 : Caractéristiques RMN¹H du bérol (δ en ppm)

I.2. Composition chimique

I.2.1. Le caoutchouc

a) Analyse RMN¹H :

L'intégration du massif à 5,1 ppm des protons éthyléniques des motifs cis-1,4 (I_1) et l'intégration du massif à 4,85 ppm des protons éthyléniques des motifs 3,4 (I_2) donne une composition du polyisoprène de 99%+ en motifs cis-1,4 ($\% = 100 \times I_1 / (I_1 + I_2)$) (schéma III.1).

b) Analyse SEC :

La masse moyenne en nombre du caoutchouc de départ ne peut pas être déterminée du fait de l'insolubilité dans le THF d'une fraction non négligeable de ce polymère. La mesure de la masse en nombre de la fraction soluble conduit à des valeurs estimées [2, 195,196] qui sont comprises entre : - 200 000 et 800 000 g.mol⁻¹ pour la masse moyenne en nombre (\overline{M}_n),
- 1 800 000 et 2 300 000 g.mol⁻¹ pour la masse moyenne en poids (\overline{M}_w), avec un indice de polymolécularité de l'ordre de 9.

I.2.2. Le tensioactif

Lors de l'analyse (RMN et SEC) du caoutchouc naturel, isolé par coagulation dans le méthanol, des pics attribuables au bérol apparaissent.

Ce tensioactif est un polyéther de nonylphénol (annexe n°2).

➤ Son analyse par RMN¹H (schéma III.2) permet de calculer \overline{n} , le nombre de motifs éthoxylés, à l'aide de l'intégration I_1 du massif des protons éthoxylés à 3,64 ppm et de l'intégration I_2 des protons du cycle phénolique à 6,7-7,3 ppm : $\overline{n} = (I_1 / I_2) + 1 = 16$.
Sur les spectres du caoutchouc naturel, le bérol est souvent visible à 3,64 ppm, massif caractéristique des protons éthoxylés.

➤ Son analyse SEC permet également de calculer \overline{n} en fonction de la masse moyenne en nombre déterminée ($\overline{M}_n \sim 1000$ en équivalents polystyrène et $\overline{M}_n \sim 43$ en équivalents alcanes) avec :

$$\overline{M}_n = 220,35 \text{ (masse du nonyl phénol)} + \overline{n} \times 44,05 \text{ (masse d'un motif)}, \text{ soit } \overline{n} = 17-18.$$

➤ La spectrométrie de masse montre également un maximum pour les molécules possédant 17 motifs.

Ces résultats sont proches de la valeur annoncée par le fournisseur (16), et pour $n=16$, la masse molaire du bérol est égale à 924 g/mol.

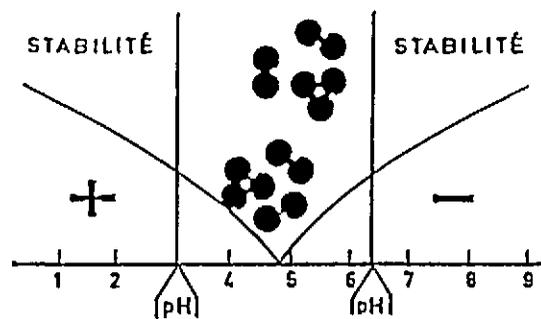


Schéma III.3 : Zone de stabilité électrostatique de latex de caoutchouc naturel en fonction du pH

I.3. Etude des conditions de stabilité du latex de caoutchouc naturel

Introduction :

Une étude préliminaire sur la dégradation par époxydation/clivage du latex de caoutchouc naturel a montré que dans certaines conditions le latex coagulait, rendant la réaction difficile en raison de l'hétérogénéité du milieu.

Comme cela a été décrit dans le chapitre I, c'est la couche protidique, entourant les particules de caoutchouc et symbolisée par $\text{NH}_2\text{-Pr-COOH}$, qui détermine la stabilité et le comportement colloïdal du latex. Ce comportement est directement relié au pH du milieu.

En effet, lors de la saignée le pH du latex est proche de 7, les globules de caoutchouc, chargés négativement se repoussent et cette émulsion naturelle est alors stable. De plus, l'eau de solvatation résultant de l'hydrophilie élevée des protéines, constitue une enveloppe supplémentaire contribuant aussi à la stabilité du latex.

Toute action tendant soit à modifier la charge en la neutralisant, soit à détruire l'enveloppe protidique de chaque particule de caoutchouc provoquera la coagulation.

Dans le cas du caoutchouc naturel, la chaîne protidique est caractérisée par son point isoélectrique (pH=4,7). A cette valeur du pH, la neutralisation totale des charges en surface des particules est effective, provoquant la coagulation du latex.

Sachant que le pH est un facteur déterminant en termes de stabilité pour le latex (schéma III.3), une première étude a consisté à observer les variations de pH et la stabilité du latex lors de l'ajout d'acide (acide formique ou periodique), dans différentes conditions de température, de concentrations en bérol et en acide, et pour des temps de réaction différents [126,127,131].

On rappelle que l'acide formique est utilisé dans la première étape d'époxydation, l'acide periodique constituant le réactif de clivage des latex de caoutchouc naturel époxydé.

La stabilité du latex est déterminée visuellement et on définira :

- par coagulation franche, la prise en masse de la totalité du latex conduisant à une liqueur transparente et à une masse,
- par coagulation partielle, la formation d'une masse dans le latex, que l'on peut isoler.

Le latex est stable si aucun de ces deux phénomènes n'est observé, dans ce cas une étude plus précise peut être réalisée au turbiscan, pour observer des phénomènes de coalescence ou de crémage du latex au repos.

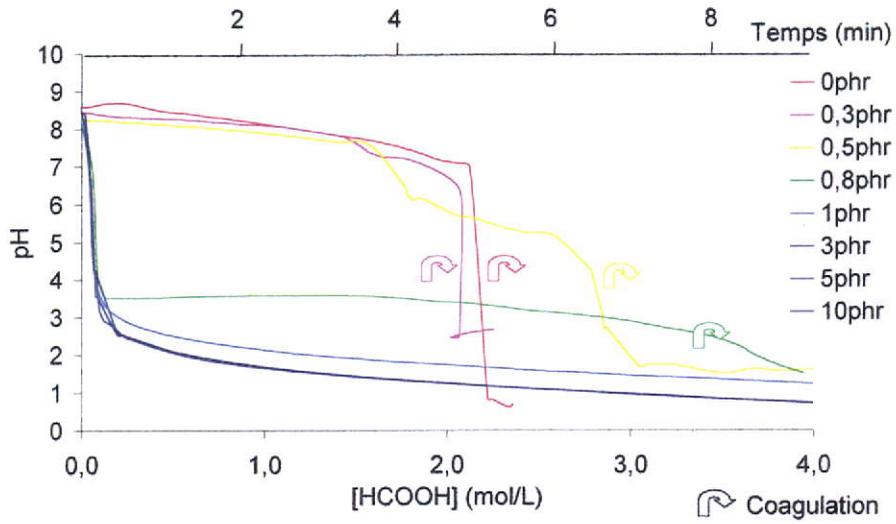


Figure III.3 : Suivi du pH de la phase aqueuse et de la coagulation de la phase caoutchouc en fonction de la concentration en acide formique, pour différentes concentrations en bérol

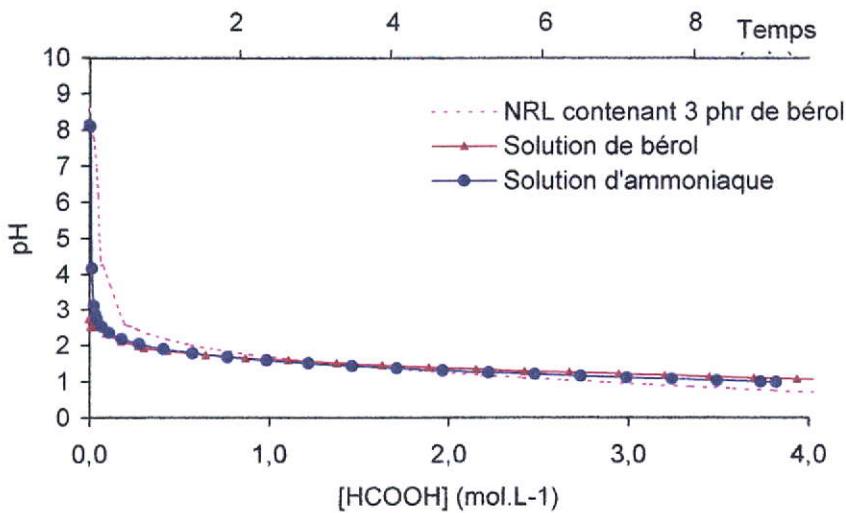


Figure III.4 : Suivi du pH de solutions aqueuses de bérol et d'ammoniaque en fonction de la concentration en acide formique

I.3.1. Etude de la stabilité du latex de NR en présence d'acide formique

I.3.1.1. Influence de la concentration en bérol

L'évolution du pH est suivie pour des latex de DRC égale à 20%, stabilisés par différentes quantités de bérol, à 60°C, sous agitation magnétique constante, en fonction de la concentration en acide formique, ajouté à une vitesse de 0,5 mL.min⁻¹ (figure III.3) :

↳ Le latex coagule pour des concentrations en bérol inférieures à 0,8 phr. Au-dessus de 1 phr, le latex est stable pour une concentration en acide pouvant atteindre 4 mol.L⁻¹.

- Pour les latex de concentration en bérol allant de 0 à 0,5 phr, le pH évolue d'abord très lentement (0,7 unités pH par mol.L⁻¹ d'acide) jusqu'à atteindre un pH proche de 8, pH où la coagulation, accompagnée de la chute du pH est observée pour une concentration en acide formique voisine de 2 mol.L⁻¹.

- Pour les latex stabilisés par plus d'1 phr de bérol, le pH chute dès le début de l'ajout d'acide, sans qu'il y ait coagulation. Il atteint très vite un pH de 2-2,5 puis diminue lentement et linéairement (0,2-0,3 unité pH/mol.L⁻¹ d'acide). Le latex reste stable malgré la forte acidité du milieu (pH~1). Au-delà de 3 phr de tensioactif, le comportement des latex est identique.

Hypothèses :

- Le premier comportement, décrit dans le cas d'un latex contenant moins de 0,5 phr de bérol, pourrait s'expliquer par une première étape de neutralisation par l'acide des charges des protéines en surface des particules (fonctions acide des protéines sous forme -COO⁻ au pH~8,5-9 des latex initiaux). Cette neutralisation se traduit sur la courbe par un palier où le pH varie peu et qui dépend du nombre de fonctions -COO⁻ en surface des particules. La vitesse de neutralisation dépend de l'accessibilité de ces fonctions et de la diffusion de l'acide formique dans le milieu. Le point d'équivalence de cette neutralisation correspond au point isoélectrique du latex. La stabilité n'est plus assurée et la coagulation intervient.

- Dans le deuxième cas, le bérol en quantité suffisante, forme une couche autour des particules masquant les protéines et les rendant inaccessibles à l'acide. A la stabilité électrostatique ainsi conservée, s'ajoute une stabilité stérique engendrée par les molécules de bérol amphiphiles qui se positionnent autour des particules, les chaînes de polyoxyde d'éthylène hydrophile se plaçant vers l'extérieur des particules. L'acide neutralise uniquement l'ammoniaque présent dans le latex de départ et servant à sa conservation. Ceci est vérifié en réalisant le suivi du pH par rapport à la concentration en acide formique, d'une solution aqueuse de bérol en quantité équivalente à celle de l'essai contenant 3 phr de tensioactif, et d'une solution d'ammoniaque de pH de départ proche de 8,5-9 (figure III.4).

Les courbes de neutralisation sont identiques à celles décrites en figure III.3 pour des proportions de bérol supérieures ou égales à 3 phr.

I.3.1.2. Influence de la température

Un suivi du pH a été réalisé sur un latex de caoutchouc naturel, de DRC égale à 20%, stabilisé par 3 phr de bérol, ou non, sous agitation constante, auquel est ajouté de l'acide formique ($0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à différentes températures :

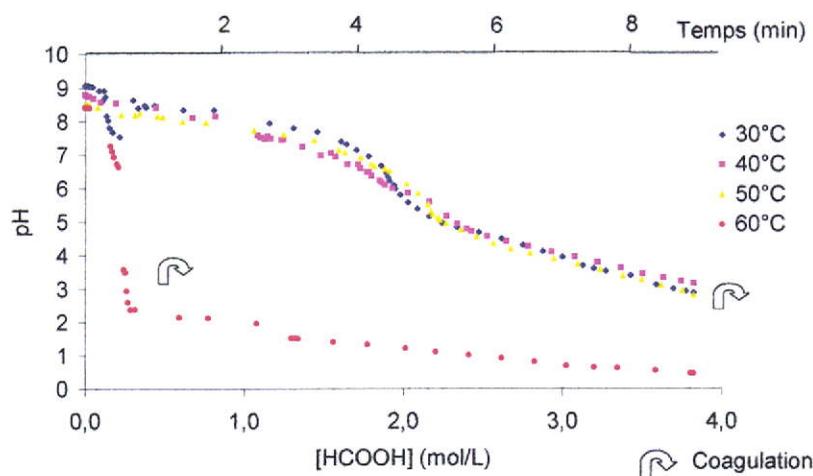


Figure III.5 : Influence de la température sur la stabilité du latex de caoutchouc naturel en fonction de la concentration en acide formique

➤ Pour un latex ne contenant pas de tensioactif (figure III.5), la coagulation du latex intervient quelle que soit la température : cette coagulation est observée plus rapidement à 60°C et se fait plus progressivement lorsque l'on abaisse la température.

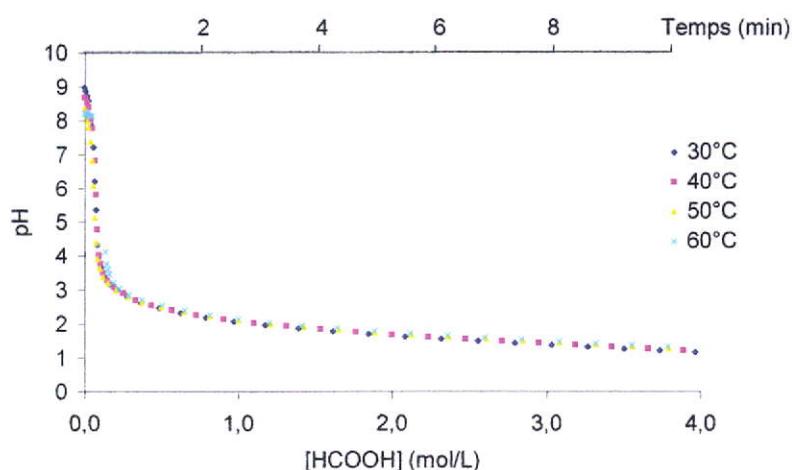


Figure III.6 : Influence de la température sur la stabilité de latex de NR contenant 3 phr de bérol en fonction de la concentration en acide formique

➤ Si 3 phr de tensioactif sont ajoutés au latex (figure III.6), aucune coagulation n'est observée pour des températures allant de 30°C à 60°C .

I.3.1.3. Influence de la vitesse d'addition de l'acide

Les essais précédents ont été repris pour une température de 30°C et pour des vitesses d'addition de l'acide différentes (0,5 et 0,1 mL.min⁻¹). Les graphes présentés donnent le pH en fonction du temps d'addition de l'acide.

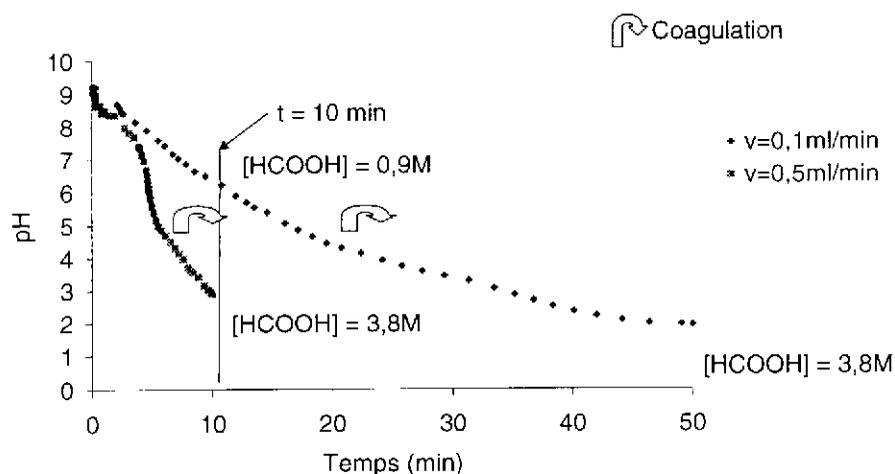


Figure III.7 : Influence de la vitesse d'addition de l'acide sur la stabilité de latex de NR en fonction de la concentration en acide formique

➤ Pour un latex sans tensioactif (figure III.7), la coagulation du latex intervient quelle que soit la vitesse d'addition. On peut noter que l'addition lente ne permet pas de visualiser le point isoélectrique.

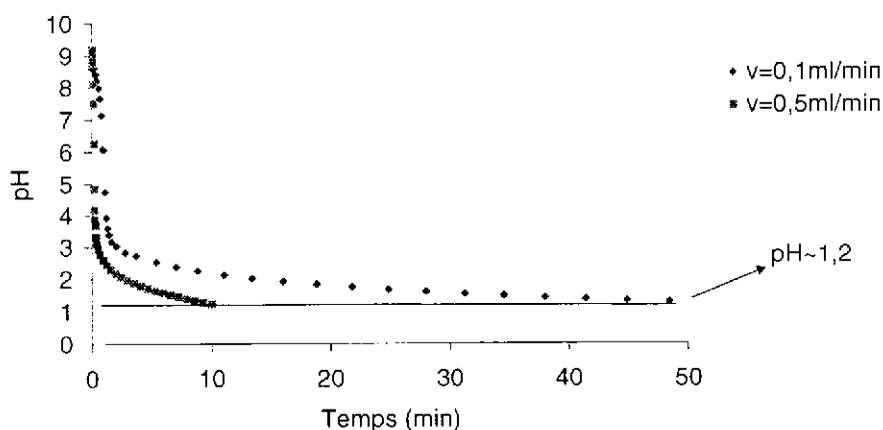


Figure III.8 : Influence de la vitesse d'addition de l'acide sur la stabilité de latex de NR contenant 3 phr de bérol en fonction de la concentration en acide formique

➤ En présence de 3 phr de bérol (figure III.8), aucune coagulation n'est observée malgré une diminution de pH plus rapide à vitesse d'addition plus grande.

I.3.1.4. Influence de la durée de réaction

Lors de l'addition de l'acide formique sur un latex de caoutchouc contenant 3phr de bérol, nous avons vu qu'aucune coagulation n'est observée même pour des concentrations en acide proches de 4 mol.L⁻¹ (§ I.3.1.1 p 135). Cependant, des essais préliminaires montrent qu'une coagulation partielle peut avoir lieu lorsque la réaction d'époxydation est menée sur plus de 24 heures. Pour vérifier ce comportement, nous avons suivi pendant 24 heures, le pH de latex (DRC=20%, [bérol]=3phr), auxquels a été ajouté une certaine quantité d'acide formique (figure III.9) :

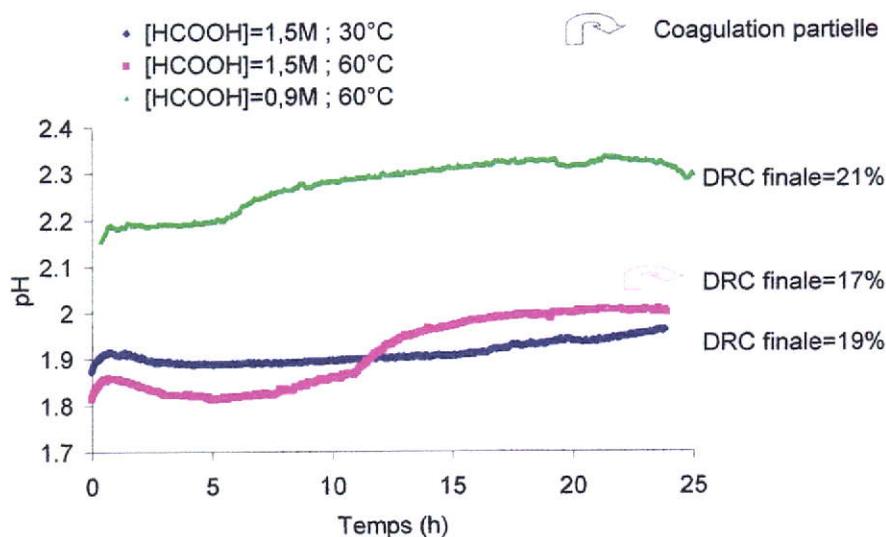


Figure III.9 : Influence du temps sur le pH d'un latex de NR contenant du bérol et acidifié par différentes concentrations en acide formique

↳ Pour une concentration d'acide égale à 1,5M, le latex est stable à 30°C mais à 60°C, une coagulation partielle apparaît après 24 heures de réaction (DRC=17% au lieu de 20% initialement).

↳ En diminuant la concentration en acide à 0,9M, le latex est stable pendant 24 heures à 60°C.

Conclusions :

Pour que la réaction d'époxydation d'un latex de caoutchouc naturel se fasse en présence d'acide formique, à 60°C, pendant 24 heures, sans coagulation, le latex doit être stabilisé par au moins 3 phr de bérol et dans ces conditions une concentration de 0,9M en acide formique peut être utilisée.

I.3.2. Etude de la stabilité du latex de NR en présence de l'acide periodique

Il a été montré que l'ajout d'acide periodique au latex époxydé provoque la coagulation à 60°C (tableau n°13, Pexp). Cependant à une température de 30°C, par ajout d'acide periodique (tableau III.2 p 160) ou à 60°C par ajout de periodate de potassium, il est possible de réaliser la réaction sans coagulation du latex (tableau III.1 p 158). Afin de compléter et comprendre ces résultats, une étude pHmétrique a été réalisée pour des conditions de réaction proches de celles de la réaction de clivage, c'est à dire en présence d'acide formique, acide régénéré tout au long de l'étape d'époxydation et restant dans le milieu au moment du clivage et également en présence d'acide periodique, réactif de clivage. On considère que le peroxyde d'hydrogène a lui été consommé soit par époxydation soit par décomposition (§ II.3.3) pendant la 1^{ère} étape de réaction.

I.3.2.1. Influence de la concentration en bérol

Différentes quantités de bérol ont été ajoutées au latex (3, 5, 10 phr), contenant 0,3 mol.L⁻¹ d'acides formique et periodique. Le suivi du pH des différents latex obtenus est assuré pendant 24 heures, à 60°C (figure III.10) :

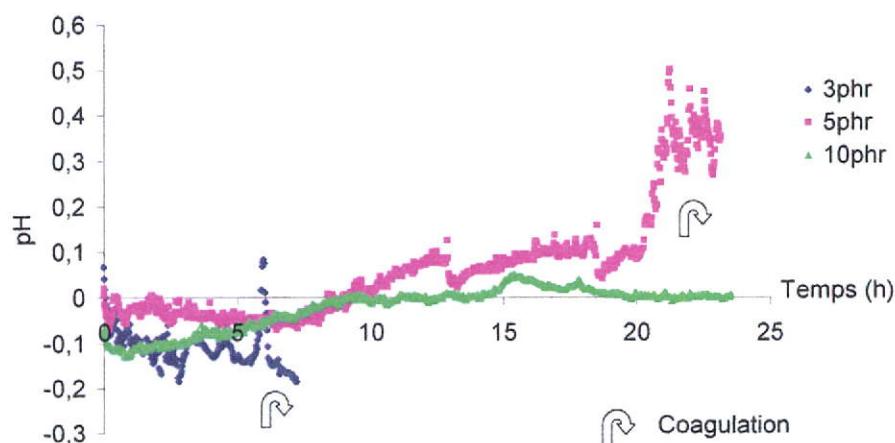


Figure III.10 : Influence des proportions de bérol sur la stabilité d'un latex de NR contenant 0,3 M d'acide formique et d'acide periodique, à 60°C et pendant 24 heures

↳ Plus la quantité de bérol est importante, moins le latex coagule rapidement. 5 phr de bérol ne suffisent pas à la stabilité du latex qui coagule après 22 heures de réaction, il faut 10 phr de bérol pour que la stabilité soit assurée pendant 24 heures, à 60°C en présence de 0,3 mol.L⁻¹ d'acides formique et periodique.

Une explication possible de ce phénomène serait la décomposition du bérol dans de telles conditions de réaction. Pour le vérifier, le bérol a été mis en solution en concentration équivalente à celle d'un latex de caoutchouc naturel contenant 3 phr de bérol, dans les conditions suivantes :

- sans ajout d'acide,
- avec acide formique ($0,47 \text{ mol.L}^{-1}$),
- avec acide periodique ($0,42 \text{ mol.L}^{-1}$).

↳ En présence ou non d'acide formique, aucun changement n'est observé dans la structure du bérol en RMN ^1H et en SEC.

↳ En présence d'acide periodique, le bérol subit des changements dans sa structure qui peuvent expliquer en partie la déstabilisation du latex à 60°C . De nouveaux pics en plus de ceux du bérol, attribuables entre autres au nonylphénol ($M=250 \text{ eq-PS}$, $\delta \text{ OH}_{\text{RMNIH}} = 4,8 \text{ ppm}$), au phénol ($M=100 \text{ eq-PS}$, $\delta \text{ OH}_{\text{RMNIH}} = 5,35 \text{ ppm}$) et à des polyethers ($M=550 \text{ et } 2050 \text{ eq-PS}$) apparaissent en SEC et en RMN ^1H (annexe n°2 p 225).

Ces changements montrent que le bérol a subit des dégradations, ce qui lui enlève son caractère amphiphile et réduit son aptitude à stabiliser le latex de caoutchouc naturel à 60°C .

I.3.2.2. Influence de la température de réaction

L'étude a été réalisée sur 24 heures, pour un latex contenant 3 phr de bérol, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide formique et d'acide periodique, pour différentes températures de réaction (figure III.11) :

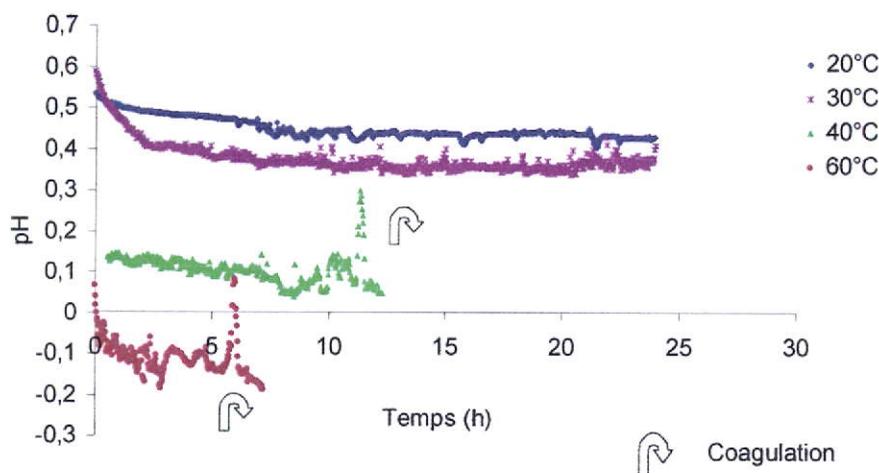


Figure III.11 : Evolution du pH avec le temps d'un latex de NR contenant 3 phr de bérol et $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide formique et d'acide periodique à différentes températures

↳ Pour des températures supérieures à 30°C, le latex coagule avant 24 heures de réaction, malgré la présence de 3 phr de bérol dans le latex, ce qui est en accord avec les essais préliminaires.

↳ Le latex reste stable à des températures inférieures ou égales à 30°C.

Conclusion :

- L'acide formique doit être introduit en concentration inférieure à 0,9 M lors de l'époxydation pour permettre au latex de rester stable pendant 24 heures de réaction.

- Le clivage par l'acide periodique doit se faire à 30°C si le latex contient 3phr de bérol, ou à 60°C si le latex contient au moins 10 phr de bérol.

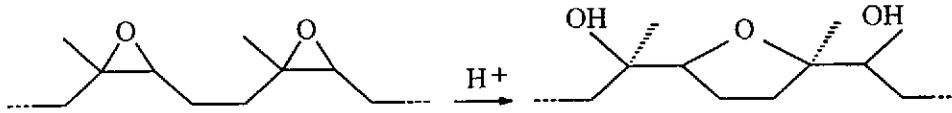


Schéma III.5 : Furanisation en milieu acide de deux époxydes voisins

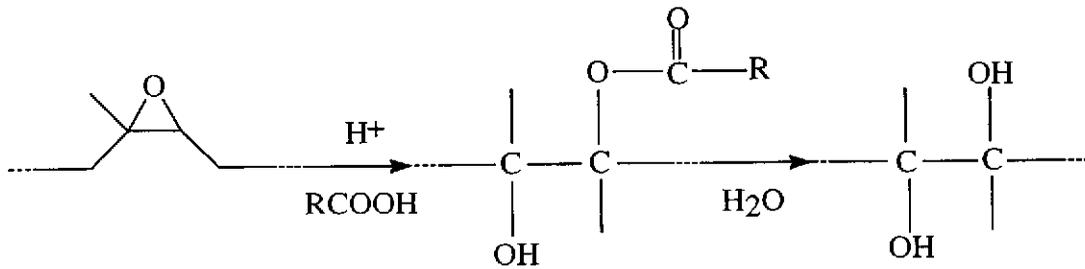


Schéma III.6 : Formation de β -hydroxyesters et de diols

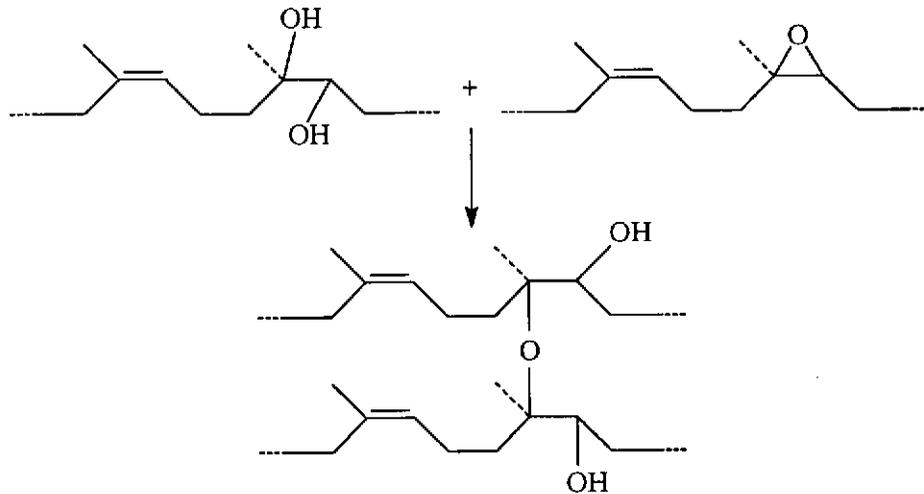


Schéma III.7 : Formation de ponts éther entre chaînes

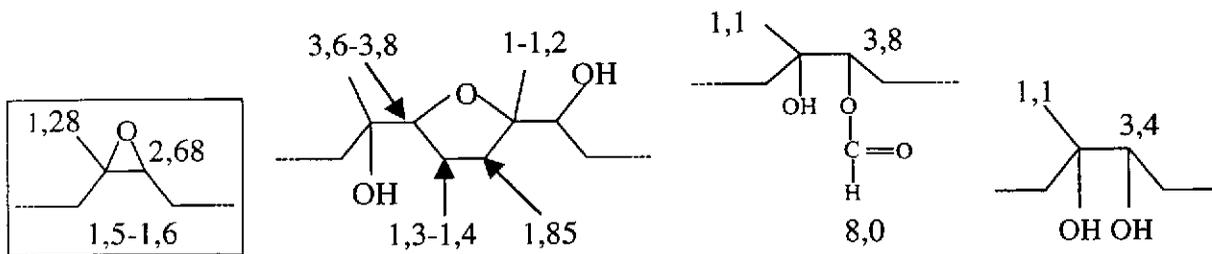


Schéma III.8 : Caractéristiques RMN ^1H des époxydes et des produits de réactions secondaires

II. La réaction d'époxydation en phase latex

Introduction :

La réaction d'époxydation a pour but d'introduire le long de la chaîne de polymère des unités clivables qui, par réaction avec l'acide periodique, permettront l'obtention de caoutchouc liquide. L'étude bibliographique a montré que cette réaction a fait l'objet de nombreuses études et est bien maîtrisée en milieu latex (voir chapitre I).

Suite à cette étude, ainsi qu'aux études de stabilité décrites précédemment, les conditions opératoires choisies sont les suivantes :

La réaction d'époxydation est réalisée par l'acide performique, formé in situ par réaction de l'acide formique sur le peroxyde d'hydrogène. Les réactifs sont ajoutés goutte à goutte au latex de caoutchouc naturel de DRC 20%, stabilisé par 3 phr de bérol et mis sous agitation à 60°C. Une durée de 24 heures permet de mener la réaction en limitant les réactions secondaires quel que soit le taux de réactifs. La concentration en acide formique ne doit pas excéder 0,9M pour maintenir la stabilité du latex pendant la durée de réaction.

II.1. Mécanisme et principales réactions secondaires

L'époxydation est assurée par l'acide performique généré in situ par action de l'eau oxygénée sur l'acide formique utilisé en quantité stœchiométrique :

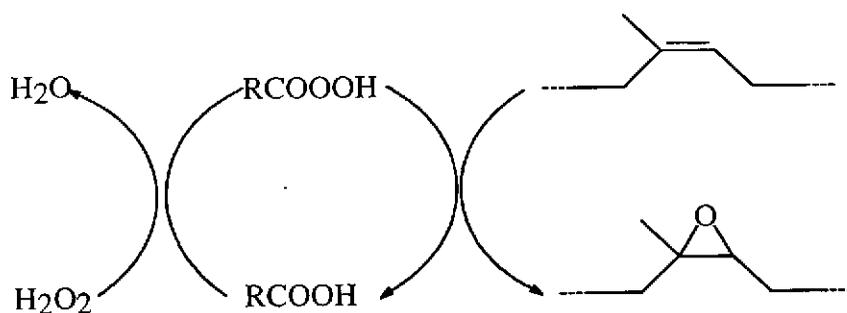


Schéma III.4 : Réaction d'époxydation par l'acide performique formé in situ

A forts taux d'époxydes ou/et en milieu acide apparaissent des produits de réactions secondaires, tels les furanes, les diols, les β -hydroxyesters et les ponts éther, formés selon les schémas III.5 à III.7.

II.2. Suivi de la réaction

Le suivi de la réaction a été réalisé à l'aide de la RMN ^1H de différents prélèvements, qui permet de calculer le taux d'époxydation à différents temps de réaction. L'estimation du degré d'avancement de la réaction a été effectué par dosage des réactifs d'époxydation.

II.2.1. Analyse RMN ^1H

L'intégration du massif du proton de l'époxyde à 2,68 ppm (I_1) et celle du massif du proton éthylénique à 5,1 ppm (I_2) (schéma III.8) permettent de calculer le taux de modification du polymère, soit :

$$\tau = I_1 / (I_1 + I_2)$$

La présence de structures secondaires est difficilement détectée en RMN ^1H (faible intensité et recouvrement des pics des protons tertiaires entre 3,5 et 4 ppm), les déplacements chimiques donnés sur le schéma III.8 sont pour la plupart extraits de la littérature [6,125,132]. Toutefois, en se référant aux intégrations relatives des pics des protons éthyléniques à 5,1 ppm (I_1) et des protons des oxiranes à 2,68 ppm (I_2), il est possible de déceler une consommation de ces protons par des réactions secondaires ($I_1+I_2 < 1/8$ de l'intégration totale).

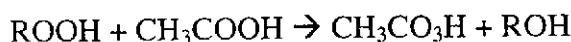
II.2.2. Dosage des réactifs d'époxydation

Afin de mettre au point une méthode simple et rapide pour connaître le taux d'avancement de la réaction d'époxydation, deux dosages permettant de connaître les quantités de peroxyde d'hydrogène et de peracide consommées au cours du temps ont été utilisés.

Le dosage des peroxydes organiques est abondamment décrit dans la littérature et la procédure la plus employée est l'iodométrie. Le travail de Mair [197] détaille et compare différentes méthodes adaptées aux différents peroxydes. Plus récemment, Swern [198] a décrit de manière très détaillée les propriétés ainsi que les méthodes de préparation et de dosage d'un grand nombre de peroxydes organiques. Ces dosages ont également été utilisés pour la détermination de la quantité d'hydroperoxydes dans des polymères [199-204].

Le principe de ce dosage est donné sur le schéma III.9 : la libération de l'iode implique un chauffage préalable en présence d'acide acétique. En réalité, l'iode se forme par réaction de l'iodure de potassium non pas avec les hydroperoxydes mais avec le peracide issu de leur réaction avec l'acide acétique.

1- Libération de l'iode



2- Dosage de l'iode

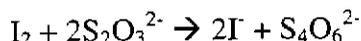


Schéma III.9 : Réactions mises en jeu lors du dosage des hydroperoxydes par iodométrie

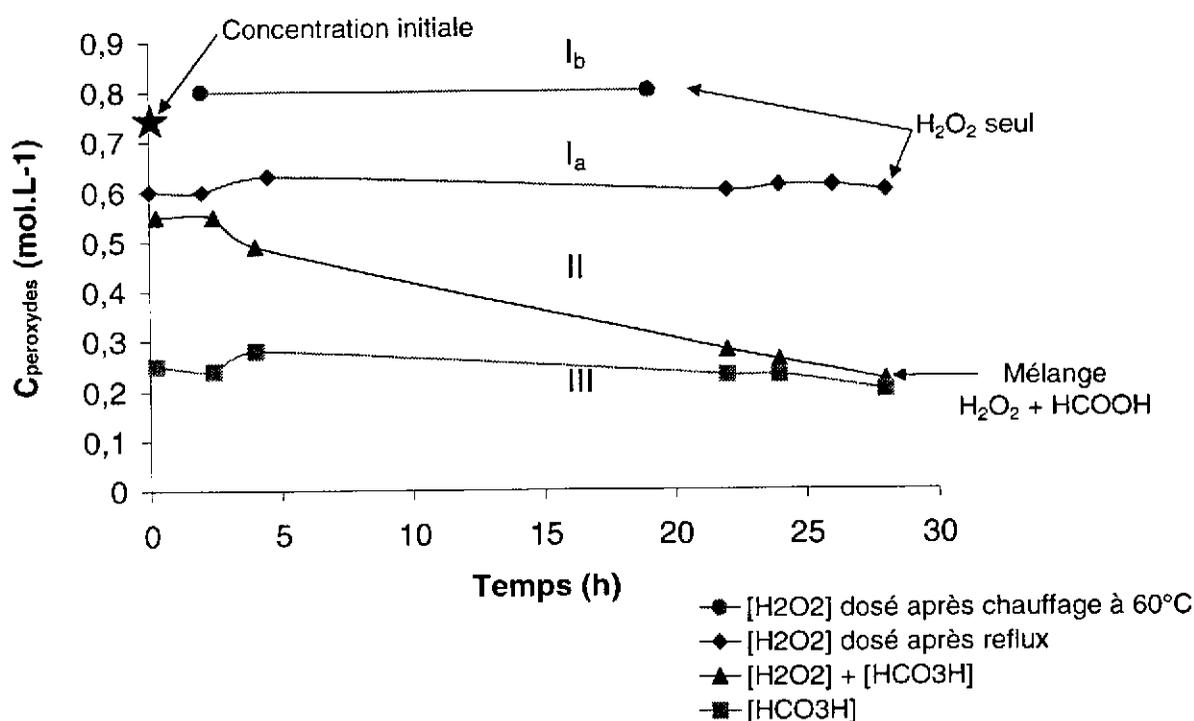


Figure III.12 : Evolution avec le temps des concentrations en peroxyde dans les solutions à $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ en peroxyde d'hydrogène

Dosage par iodométrie :

I) du peracide acétique formé par chauffage des prélèvements d'une solution d' H_2O_2 en présence d'acide acétique Ia) au reflux de la solution et Ib) à 60°C ;

II) du peracide acétique et/ou du peracide formique formés par chauffage des prélèvements à 60°C en présence d'acide acétique, de la solution d' H_2O_2 contenant $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide formique ;

III) du peracide formique par chauffage des prélèvements à 60°C de la solution d' H_2O_2 contenant $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide formique.

NB : les dosages sont réalisés sur des prélèvements de solutions maintenues à 60°C pendant 24h.

Lors de la réaction d'époxydation par l'acide performique, formé in situ par action du peroxyde d'hydrogène sur l'acide formique (schéma III.4 p 143), nous avons considéré la possibilité de doser séparément le peroxyde d'hydrogène et le peracide formique.

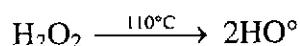
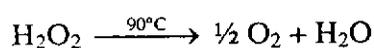
Nous avons tout d'abord vérifié qu'aucune libération d'iode n'est observée lors du chauffage préalable d'une solution de peroxyde d'hydrogène en l'absence d'acide acétique. Le dosage de l'iode libéré par chauffage de solution de peroxyde d'hydrogène et d'acide formique aux températures de réaction doit donc permettre d'évaluer la concentration en peracide formique. Le dosage de l'iode libéré par chauffage de la même solution en présence d'acide acétique doit permettre d'évaluer la concentration globale en peroxyde (peroxyde d'hydrogène + peracide formique + peracide acétique)

Afin de vérifier leur fiabilité, ces dosages (avec ou sans acide acétique) ont été réalisés sur des prélèvements de solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène, et également d'un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'acide formique (figure III.12), maintenues à 60°C pendant 24 heures, afin de suivre l'évolution des réactifs pendant un temps équivalent à celui de la réaction d'époxydation.

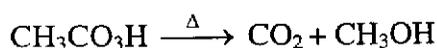
↳ Dosage de solutions de peroxyde d'hydrogène :

Le dosage de l'iode libéré en présence d'acide acétique conduit à des concentrations en iode inférieures (-20%) à la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la solution d'origine lorsque le dosage est réalisé après un chauffage de la solution au reflux (figure III.12, courbe Ia). Lorsque le dosage est réalisé à 60°C sans reflux préalable, les concentrations en iode sont alors très proches de la concentration en peroxyde d'hydrogène (figure III.12, courbe Ib).

Ces résultats s'expliquent par la décomposition thermique lors du traitement du prélèvement au reflux de la solution du peroxyde d'hydrogène [205,206] :



et du peracide acétique [198, 207] :



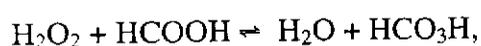
Les dosages à 60°C conduisent aux valeurs de concentrations escomptées et mettent en évidence que dans les conditions testées, le peroxyde d'hydrogène ne se décompose pas au cours du temps.

↳ Dosages de solutions d'H₂O₂ et d'HCOOH en quantités stœchiométriques et en concentrations équivalentes à celles mises en œuvre pour l'époxydation du caoutchouc naturel dans un latex :

- Dosage de l'iode libéré par l'acide performique après réaction avec KI, à 60°C, sans ajout d'acide acétique : la concentration en acide performique ainsi évaluée à différents intervalles de temps reste constante pendant 24 heures et représente ~30-40% de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène. Après 24 heures, cette concentration commence à diminuer lentement (figure III.12, courbe III).

- Dosage de l'iode libéré par les peroxydes (peracides formique, acétique et peroxyde d'hydrogène) après réaction avec KI dans l'acide acétique à 60°C : la concentration globale en peroxydes ainsi évaluée à différents intervalles de temps diminue progressivement avec le temps et rejoint au bout de 24 heures la valeur de la concentration en peracide (figure III.12, courbe II).

Ces résultats s'expliquent par une bonne stabilité du peroxyde d'hydrogène en solution 0,8 mol.L⁻¹ à 60°C et par un mécanisme de décomposition faisant intervenir la formation réversible du peracide formique :



puis sa thermolyse par un mécanisme monomoléculaire :



ou par un mécanisme bimoléculaire :



Ainsi, au cours du temps, le peracide formique se décompose lentement et est régénéré progressivement (état stationnaire) entraînant la consommation du peroxyde d'hydrogène et de l'acide formique (schéma III.4 p 143). Nous avons pu vérifier une augmentation concomitante du pH de la solution au cours du temps. Enfin, lorsqu'il n'y a plus de peroxyde d'hydrogène et d'acide pour assurer sa régénération, la concentration en peracide diminue.

Conclusion :

Cette décomposition du peracide formique laisse prévoir des rendements non quantitatifs lors des réaction d'époxydation sur des latex de caoutchouc naturel.

II.3 Cinétique d'époxydation d'un latex de caoutchouc naturel

II.3.1. Epoxydation par des proportions variables du système HCOOH/H₂O₂ 1/1

La figure III.143 présente 3 exemples de cinétique d'époxydation, suivis par RMN ¹H, où le peroxyde d'hydrogène et l'acide formique ont été introduits en quantité équimolaire et en pourcentages molaires variables (15, 25 et 30%) par rapport aux unités isopréniques de la phase caoutchouc. Un 4^{ème} exemple est donné où le peroxyde d'hydrogène est introduit en quantité égale à 15% des doubles liaisons et l'acide formique en quantité égale à 30% des doubles liaisons ($r=H_2O_2/HCOOH=0,5$) :

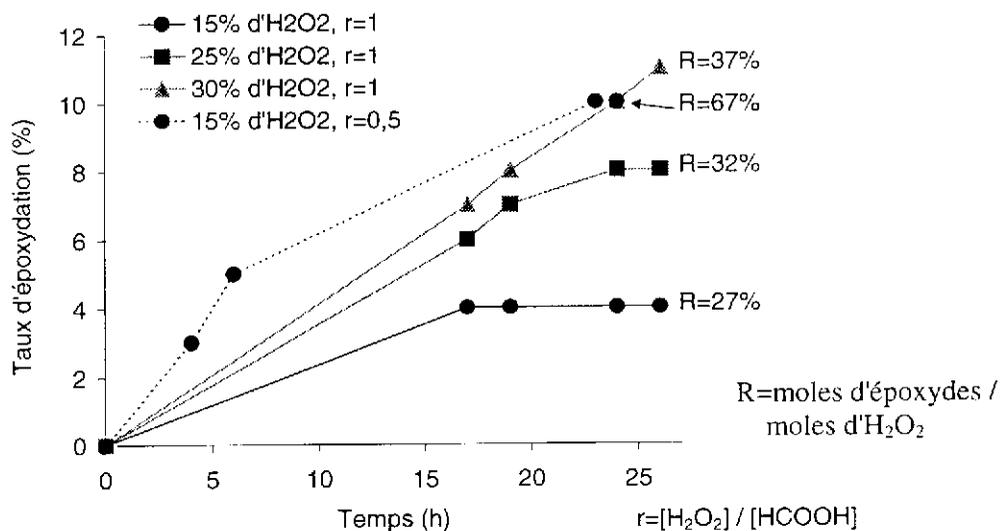
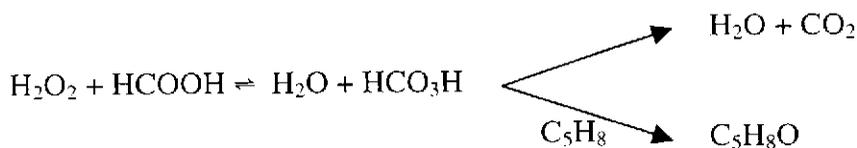


Figure III.13 : Suivi du taux d'époxydation avec le temps de latex contenant différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène et acide formique

Pour la plus faible stœchiométrie H₂O₂/C₅H₈=15/100, la réaction est très lente et le taux d'époxydation atteint un palier ($\tau\%=4$) qui correspond à un rendement de seulement 27% par rapport à H₂O₂. En augmentant la stœchiométrie H₂O₂/C₅H₈ à 25/100 et 30/100, la vitesse augmente proportionnellement : ainsi le rendement de réaction à 15 heures est de 20% et passe après 24 heures de 27% à 32% et 37%. Ces résultats peuvent s'expliquer par un processus réactionnel prenant en compte la compétition entre époxydation et décomposition thermique de peracide :



Ce schéma permet en effet d'expliquer qu'en début de réaction, la vitesse est proportionnelle à la concentration en peracide qui reste quasi constante et proportionnelle à la concentration en peroxyde d'hydrogène (état stationnaire). La consommation du peracide formique par thermolyse explique les faibles rendements d'époxydation en fin de réaction.

L'utilisation d'un excès d'acide formique $r=H_2O_2/HCOOH=0,5$ a permis, à concentration égale en peroxyde d'hydrogène (15%) d'augmenter la vitesse de la réaction d'époxydation et d'obtenir un rendement final de 67%.

II.3.2. Epoxydation par des proportions variables d' H_2O_2 à concentration constante en HCOOH

L'étude précédente montre qu'un excès d'acide formique accélère la réaction d'époxydation. Par ailleurs, l'étude de stabilité nous a permis de définir une concentration en acide maximum permettant de conserver le latex (DRC=20%, [bérol]=3 phr) stable pendant 24 heures de réaction, à 60°C. Cette concentration a été fixée à 0,9 M.

Nous avons donc, dans le but de maîtriser les masses molaires des caoutchoucs téléchéliques recherchés par ajustement du taux d'époxydation dans les ENR τ intermédiaires, préparé des latex d'ENR τ par ajout de proportions variables de peroxyde d'hydrogène dans des latex de NR à teneur constante et maximum en acide formique. Les cinétiques ainsi obtenues sont présentées sur la figure suivante :

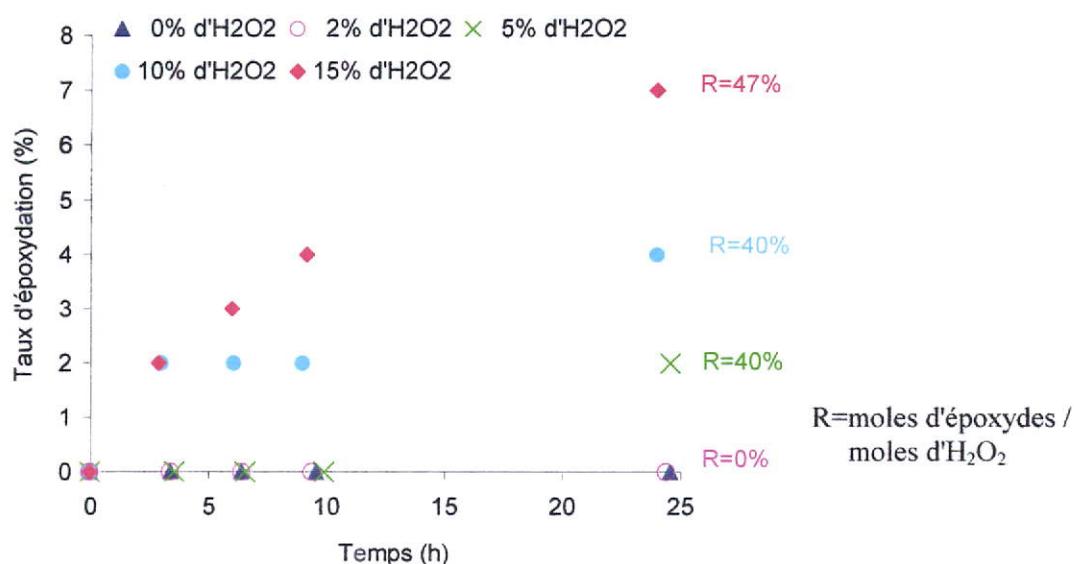


Figure III.14 : Suivi du taux d'époxydation avec le temps de latex contenant différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène

Elles sont en accord avec le schéma réactionnel présenté plus haut :

➤ Plus la concentration en H_2O_2 est importante, plus la cinétique d'époxydation est rapide et plus le taux d'époxydation, atteint après 24 heures de réaction, est important.

➤ L'accélération de la réaction par l'excès d'acide formique par rapport au peroxyde d'hydrogène est confirmé. A titre comparatif, le rendement (47%) de l'essai conduit avec des proportions molaires $H_2O_2/HCOOH/C_5H_8$ de 15/25/100 est bien supérieur à celui (27%) obtenu précédemment pour $H_2O_2/HCOOH/C_5H_8$ égal à 15/15/100 (figure III.13).

II.3.3. Cinétiques comparées de la consommation du peroxyde d'hydrogène et de la formation des époxydes.

Le dosage des peroxydes (oxygène actif : H_2O_2 et HCO_3H) dans les prélèvements réalisés aux mêmes intervalles de temps que pour le suivi de l'époxydation a permis de suivre l'évolution de leurs concentrations et par conséquent de leur consommation, comme le montre la figure III.15 pour l'essai de réaction utilisant une proportion $H_2O_2/HCOOH/C_5H_8$ de 15/25/100 :

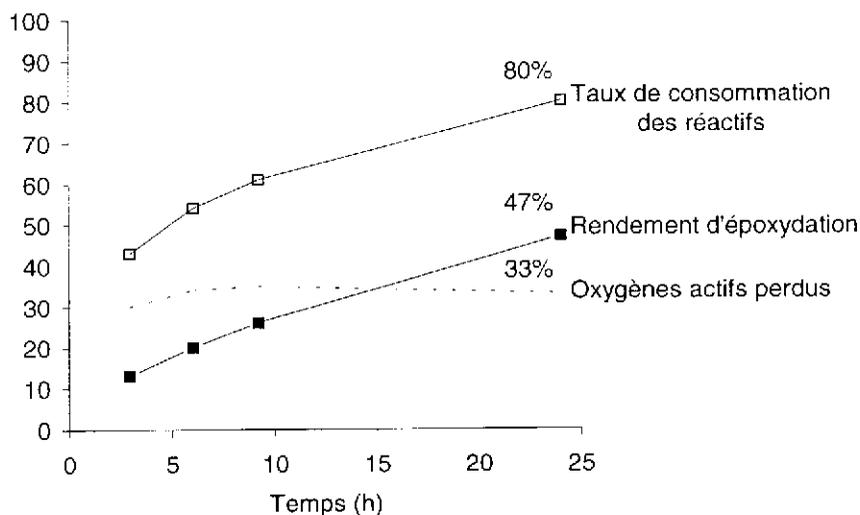


Figure III.15 : Cinétique d'époxydation pour $H_2O_2/HCOOH/C_5H_8 = 15/25/100$

Les résultats montrent que la limitation du rendement est bien due en partie à une consommation des peracides par décomposition, 80% des réactifs ayant été consommés pour 47% en époxydes, le reste par décomposition (33%). Il convient toutefois de souligner qu'il reste environ 20% de peracide après 24 heures de réaction, dont 17% de peracide et 3% de peroxyde d'hydrogène. Des résultats comparables ont été obtenus pour les essais de réactions utilisant les proportions H_2O_2/C_5H_8 de 2 à 15/100.

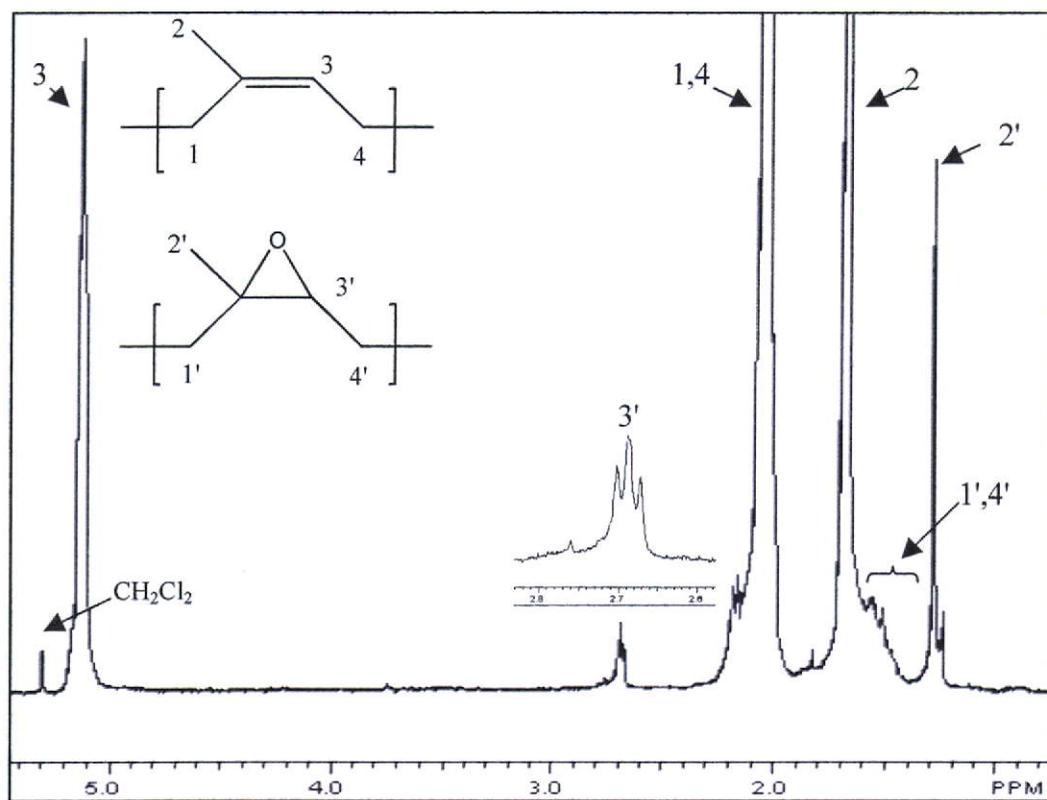


Figure III.16 : Spectre de RMN ^1H du ENR₇ issu d'une époxydation par la proportion $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}/\text{C}_5\text{H}_8 = 25/25/100$ d'un latex de caoutchouc naturel

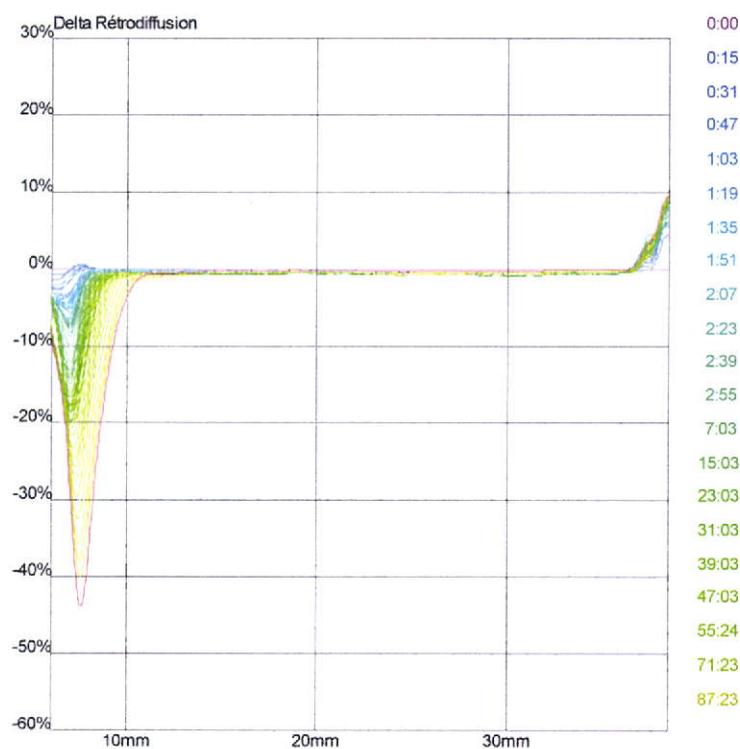


Figure III.17 : Variation avec le temps des courbes de rétrodiffusion obtenues par balayage dans la hauteur d'un latex d'ENR₇ observé au turbiscan

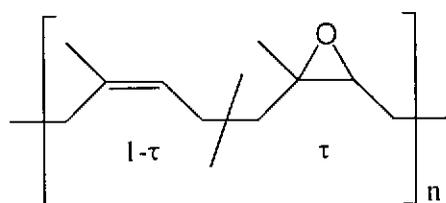
Remarque :

La réaction d'époxydation peut être arrêtée par simple neutralisation de l'acide formique par une solution d'hydrogénocarbonate, c'est ainsi que les prélèvements ont été traités lors de l'époxydation. De la même façon, il est possible de relancer l'époxydation par ajout d'une nouvelle quantité de peroxyde d'hydrogène, bien que l'acide ne soit pas régénéré entièrement car le peracide se décompose progressivement (annexe n°3 p 227).

II.4. Caractérisation des latex d'ENR τ

II.4.1. Structure des constituants ENR τ

L'identification par RMN ^1H des produits époxydés correspond bien à la structure attendue (figure III.16) :



Les structures secondaires résultant de l'ouverture des oxiranes qui se manifestent en RMN ^1H par des signaux de déplacements chimiques compris entre $\delta=3$ ppm et $\delta=4$ ppm ne sont pas détectés dans toutes les conditions testées.

On doit cependant souligner que les ENR τ ne sont que partiellement solubles dans le THF, ce qui peut résulter de la présence de gel dans les latex de NR de départ, éventuellement augmentée par des pontages β -hydroxyéther qui peuvent être déterminants même en très faibles proportions.

II.4.2. Stabilité et taille de particules des latex d'ENR τ

↳ De manière similaire aux latex de départ, les latex d'ENR τ observés au turbiscan montrent uniquement une clarification de la solution en bas du tube ainsi que la formation d'une crème en haut du tube, ces phénomènes ne concernant que 20-30% du volume total de latex. Ils sont donc aussi stables que les latex de départ et ceci après 3 à 4 jours d'observation (figure III.17).

↳ La taille des particules déterminée par granulométrie laser est plus importante et plus polydisperse que celle des latex de départ. Pour des latex époxydés de 1 à 7%, le diamètre moyen des particules est compris entre 1 et 3 μm et l'écart type moyen entre 2 et 3.

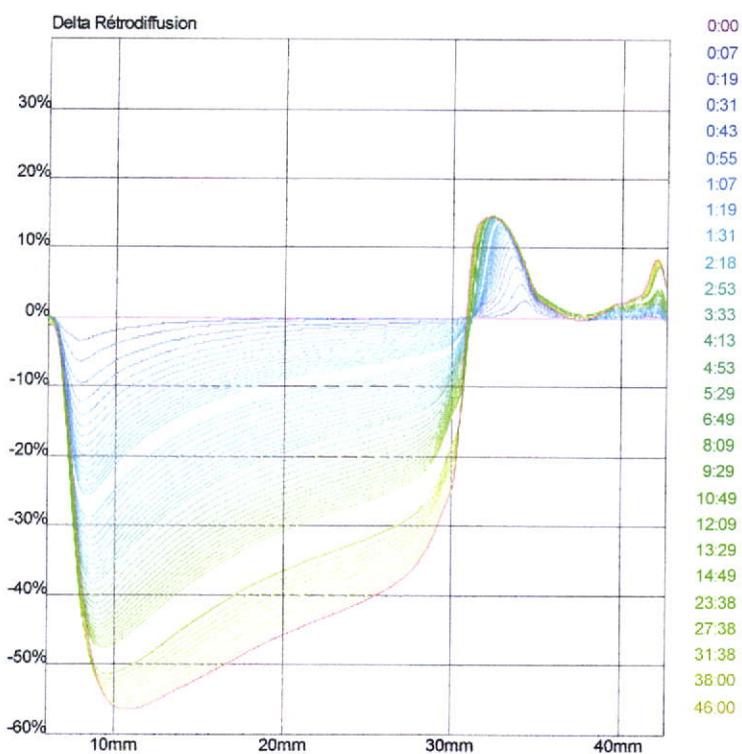


Figure II.18 : Variation avec le temps des courbes de rétrodiffusion obtenues par balayage dans la hauteur d'une émulsion de squalène observée au turbiscan

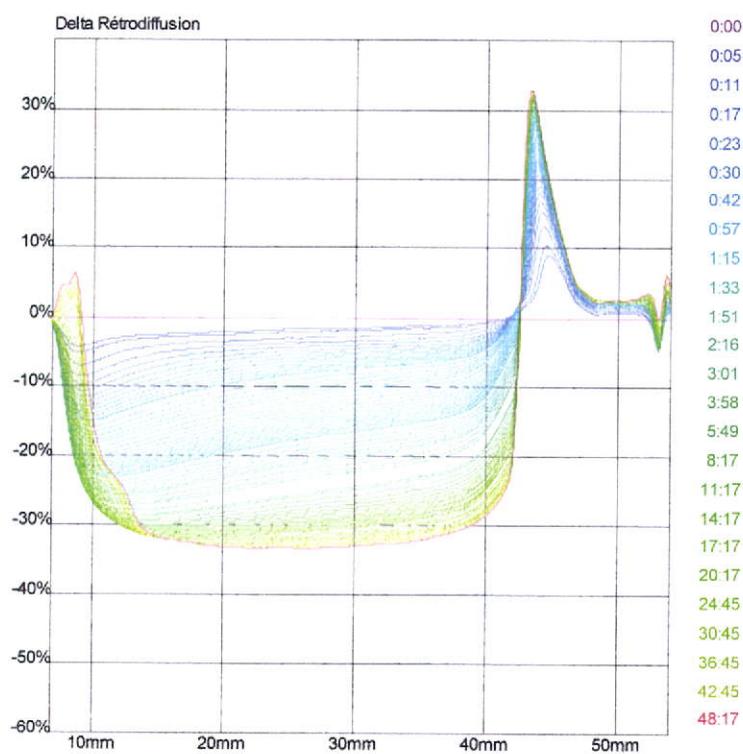


Figure II.19 : Variation avec le temps des courbes de rétrodiffusion obtenues par balayage dans la hauteur d'une émulsion de squalène époxydé observée au turbiscan

II.5. Préparation et caractérisation des émulsions de squalène SQ et de squalène époxydé SQE₁₉

Les conditions de réaction s'inspirent des essais réalisés sur les latex de caoutchouc naturel. Pour cela, des émulsions de squalène et squalène époxydé de DRC comprise entre 3 et 19% et contenant 3 phr de surfactant sont préparées.

Ces émulsions sont instables et démixent dès l'arrêt de l'agitation. Caractérisée par turbidimétrie (voir principe en partie expérimentale), cette démixtion se traduit sur les courbes de rétrodiffusion (figures II.18 et II.19) par une diminution au cours du temps de la rétrodiffusion dans la partie basse de l'échantillon (à gauche sur la figure) et une augmentation de celle-ci dans la partie haute de l'échantillon (à droite sur la figure). L'intersection de toutes les courbes en un "point isobestique" est caractéristique d'une migration des particules de squalène et de squalène époxydé de densité inférieure à 1 sans modification de la taille des particules (crémage).

La taille des particules mesurée au granulomètre laser est proche de 10 μm pour les émulsions de squalène et de 20-25 μm pour les émulsions de squalène époxydé avec, dans les 2 cas, une distribution en tailles généralement assez large (écart type de 4-5).

II.6. Conclusion

La réaction d'époxydation est réalisée sur le latex de caoutchouc naturel par action de l'acide performique, formé in situ par réaction du peroxyde d'hydrogène et de l'acide formique.

Nous avons pu observer de faibles rendements de réaction lorsque des proportions $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}/\text{C}_5\text{H}_8$ comprises entre 15/100/100 et 30/100/100 sont utilisées, pour 24h de réaction, qui sont attribués non seulement à un effet latex lié à la diffusion du réactif dans les particules de caoutchouc mais également à une décomposition de l'acide performique entrant en compétition avec l'époxydation. Une amélioration de ces rendements est possible par utilisation d'un excès d'acide formique par rapport au peroxyde d'hydrogène.

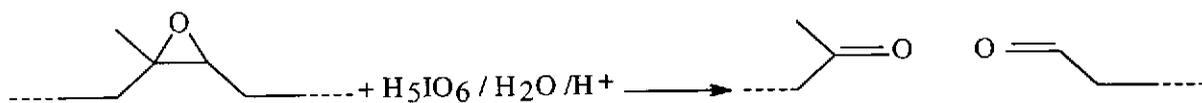


Schéma III.10 : Clivage d'un oxirane par l'acide periodique

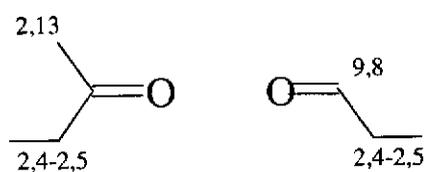


Schéma III.11 : Caractéristiques RMN 1H des extrémités de chaîne (δ en ppm)

III. Clivage de latex de caoutchouc naturel époxydé (ENR τ)

Introduction : la deuxième étape de la réaction consiste à cliver les époxydes introduits lors de la première étape de la réaction par l'acide periodique, réactif décrit dans la littérature pour le clivage de diols et d'oxiranes (chap. I).

L'acide periodique provoque la coupure de la liaison C-C de l'oxirane en formant ainsi deux chaînes de plus faible masse avec formation d'une extrémité aldéhyde et d'une extrémité cétone (schéma III.10).

III.1. Suivi de la réaction

III.1.1. Caractérisation des produits de coupure

↪ La RMN ^1H permet d'identifier les extrémités de chaînes lorsqu'il y a eu coupure, caractérisées par un aldéhyde et une cétone (schéma III.11).

L'intégration du massif du proton de l'aldéhyde à 9,8 ppm (I_3) et celle du massif du proton éthylénique à 5,1 ppm (I_2) permettent de calculer le taux d'aldéhydes (τ') du polymère et la masse moléculaire correspondante, soit : $\tau' = I_3 / (I_2 + I_3)$ et $\overline{M} = 68,12(1-\tau')/\tau' + 100,06$

La présence de structures secondaires est difficilement quantifiable en RMN ^1H à cause de la multitude de structures possibles et des déplacements chimiques les caractérisant qui sont très proches. Toutefois, en se référant aux intégrations relatives des pics à 5,1 ppm, à 2,68 ppm et à 9,8 ppm correspondant respectivement aux protons éthyléniques, aux protons des oxiranes et aux protons des aldéhydes, il est possible de voir si des protons ont été consommés par des réactions secondaires ($I_1 + I_2 + I_3 < 1/8$ de l'intégration totale).

↪ L'analyse SEC permet de mesurer les grandeurs moléculaires moyennes des produits dégradés, de façon à évaluer l'importance des coupures. Le taux de coupure ne peut être déterminé précisément puisque la masse de départ n'est pas connue, cependant, il est possible de calculer les masses attendues en fonction du taux de modification, dans le cas où le clivage est quantitatif :

$$\overline{DPn} = (1-\tau) / \tau \quad \text{et} \quad \overline{M} = \overline{DPn} \times 68,12 + 100,06.$$

III.1.2. Cinétique de la réaction

La RMN ^1H permet de connaître les variations de τ et τ' , τ pour évaluer la consommation des époxydes lors du clivage, τ' pour suivre la formation des aldéhydes et donc observer la cinétique de coupure.

Tableau III.1 : Résultats d'une étude préliminaire de clivage de latex d'ENR τ par ajout de periodate de potassium à 60°C

Essais	τ_1 (%) ^{a)}	τ (%) ^{b)}	[réact] ^{c)}	τ_3 (%) ^{d)}	T (C°)	t(h)	\overline{Mn} ^{e)}	Ip ^{f)}	τ_{fin} (%) ^{g)}	τ' (%) ^{h)}
0	15	0	0,04	15	60	70	16400	6,6	2	0-1
1	15	1	0,08	15	60	25	2640	9	4	1
2	15	3	0,42	3	60	45	21170	3	4	<1
3	15	4	0,03	4	60	24	3400	6	4	1
4	15	4	0,04	15	60	24	2890	11	4	1
5	25	11	0,09	25	60	26	1380	8	19	2
6	25	11	0,07	30	60	24	1600	9	5	1
7	25	13	0,08	25	60	24	3170	6	19	1
8	30	17	0,09	30	60	26	1390	4	33	4

- a) τ_1 = moles d'HCOOH/moles de doubles liaisons = τ_2 = moles d'H₂O₂/moles de DL ;
 b) τ = taux d'époxydation mesuré par RMN ¹H après l'étape d'époxydation à l'aide de l'intégration du massif du proton de l'époxyde à 2,7 ppm (I₁) et celle du massif du proton éthylénique à 5,1 ppm (I₂) : $\tau = 100 \times I_1 / (I_1 + I_2)$;
 c) [réact] = concentration des réactifs de clivages dans la solution aqueuse en mol.L⁻¹ ;
 d) τ_3 = moles de réactifs de clivage / moles de doubles liaisons ;
 e) \overline{Mn} = masse moyenne en nombre de la fraction soluble dans le THF déterminée par SEC, corrigée par le facteur de Benoit (annexe n°1) ;
 f) Ip = indice de polymolécularité déterminé par SEC ;
 g) τ_{fin} = taux d'époxydation mesuré par RMN ¹H après l'étape de clivage ;
 h) τ' = taux d'aldéhyde mesuré par RMN ¹H à l'aide de l'intégration du massif du proton de l'aldéhyde à 9,8 ppm (I₁) et celle du massif du proton éthylénique à 5,1 ppm (I₂) :

$$\tau' = 100 \times I_1 / (I_1 + I_2)$$

* coagulation partielle en fin de clivage

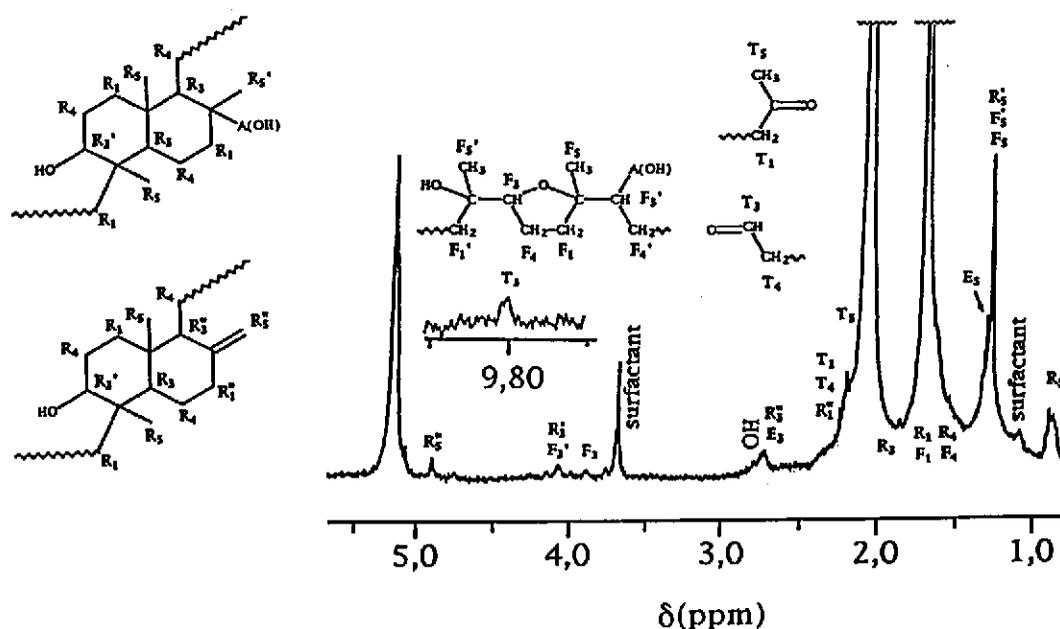


Figure III.20 : Spectre de RMN ¹H du LNR₂ obtenu par action du periodate de potassium sur un latex d'ENR₂

III.2. Relation des conditions du clivage aux caractéristiques des LNRs

Dans cette étude, la réaction d'époxydation est réalisée par adjonction à des latex de caoutchouc naturel, stabilisés au bérol, d'acide formique et de peroxyde d'hydrogène dans des proportions molaires $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_5\text{H}_8 = \tau_1/\tau_2/1$. Après 24 à 45 heures de réaction, le réactif de clivage des époxydes est ajouté sous forme de solution aqueuse d'acide periodique ou de son sel de potassium.

Nous avons tout d'abord observé que l'ajout d'acide periodique aux latex époxydés maintenus à 60°C, entraîne la coagulation franche du latex et qu'un abaissement de la température à 30°C permet de maintenir le latex dans un état stable (tableau III.2 p 160). L'ajout de periodate alcalin plutôt que d'acide periodique à 60°C, a également permis de réduire l'acidité du milieu réactionnel et de maintenir la stabilité des latex pendant au moins 24 heures (tableau III.1).

III.2.1 Action des periodates alcalins sur des ENR τ (tableau III.1)

Il convient de préciser que, dans cette série, les masses molaires évaluées par SEC correspondent à la fraction de LNR soluble dans le THF sans qu'ait été vérifiée la répartition entre fraction soluble et fraction insoluble. En conséquence, les valeurs des \overline{M}_n ne peuvent être significatives du taux de clivage mais sont cependant données à titre indicatif.

Les masses molaires des fractions solubles sont d'autant plus faibles que les taux d'époxyde, dans l'ENR τ intermédiaire, sont élevés, que la proportion de periodate de potassium est élevée et que la stœchiométrie $\tau_1/\tau_3 = \text{HCOOH}/\text{KIO}_4$ est 1/1.

L'intervention des réactions de clivage est confirmée par l'examen des spectres de RMN ^1H qui présentent les signaux caractéristiques des extrémités aldéhyde ($\delta=9,8$ ppm) et méthylcétone ($\delta=2,1$ ppm) (figure III.20). La résolution des spectres n'a toutefois pas permis une évaluation fiable des \overline{M}_n à partir des signaux des protons des méthylènes en α et β des carbonyles d'extrémité (chap II). Le caractère télchélique des polymères n'a donc pas pu être établi. Enfin, l'analyse en RMN révèle dans tous les cas la présence d'époxydes dans des proportions qui, dans certains cas dépassent, celle des ENR τ .

Pour éclaircir cette observation, nous avons suivi la cinétique de formation des oxiranes sur l'ensemble du cycle époxydation/clivage au periodate (figure III.21). Les courbes obtenues révèlent une accélération de l'époxydation au moment de l'ajout du periodate, puis après un passage dans un état stationnaire, une légère consommation des époxydes en fin de réaction.

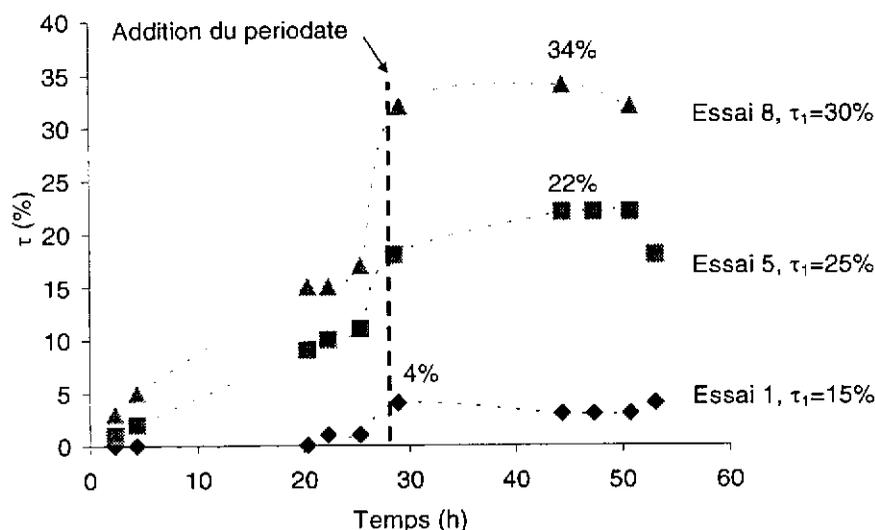


Figure III.21 : Suivi du taux d'époxydation par RMN ^1H en fonction du temps, pendant l'époxydation du NR et l'oxydation par l'acide periodique des ENR τ dispersés en latex

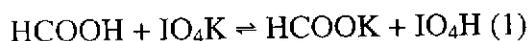
Tableau III.2 : Résultats de l'étude préliminaire de clivage de latex d'ENR τ par l'acide periodique à 30°C

Essais	τ_1 (%) ^{a)}	τ (%) ^{b)}	[réact] ^{c)}	τ_3 (%) ^{d)}	t(h)	\overline{Mn} ^{e)}	I_p ^{f)}	τ_{fin} (%) ^{g)}	τ' (%) ^{h)}
0*	26	0	0,3	23	24	11880	2	2-3	<1
1	20	2	0,26	20	24	2665	6	6	-
2	20	3	0,35	20	25	3300	6	6	-
3	15	3	0,42	3	28	15420	3	2	<1
4	15	3	0,42	3	45	14670	3	3	<1

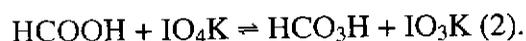
- a) $\tau_1 = \text{moles d'HCOOH} / \text{moles de doubles liaisons} = \tau_2 = \text{moles d'H}_2\text{O}_2 / \text{moles de DL}$;
 b) $\tau = \text{taux d'époxydation mesuré par RMN } ^1\text{H}$ (§ II.2.1) après l'étape d'époxydation à l'aide de l'intégration du massif du proton de l'époxyde à 2,7 ppm (I_1) et celle du massif du proton éthylénique à 5,1 ppm (I_2) : $\tau = 100 \times I_1 / (I_1 + I_2)$;
 c) [réact] = concentration des réactifs de clivages dans la solution aqueuse en mol.L⁻¹ ;
 d) $\tau_3 = \text{moles de réactifs de clivage} / \text{moles de doubles liaisons}$;
 e) \overline{Mn} = masse moyenne en nombre de la fraction soluble dans le THF déterminée par SEC, corrigée par le facteur de Benoit (annexe n°1) ;
 f) I_p = indice de polymolécularité déterminé par SEC ;
 g) τ_{fin} = taux d'époxydation mesuré par RMN ^1H (§ II.2.1) après l'étape de clivage ;
 h) $\tau' = \text{taux d'aldéhyde mesuré par RMN } ^1\text{H}$ à l'aide de l'intégration du massif du proton de l'aldéhyde à 9,8 ppm (I_1) et celle du massif du proton éthylénique à 5,1 ppm (I_2):
 $\tau' = 100 \times I_1 / (I_1 + I_2)$

* $\tau_2 = \text{moles d'H}_2\text{O}_2 / \text{moles de DL} = 0$

Le remplacement de l'acide periodique par le periodate de potassium amène à considérer l'équilibre acide base (1)



et l'équilibre d'oxydoréduction (2)



L'équilibre (1) permet d'expliquer l'intervention des réactions de clivage par l'acide periodique et l'équilibre (2) l'intervention de réactions d'époxydation par l'acide performique.

Afin de confirmer ces résultats, nous avons testé l'action du système HCOOH/KIO₄ sur le NR dans un latex de même composition que ceux soumis au cycle époxydation/clivage (essai 0, tableau III.1, p158) et sur une émulsion de squalène contenant du bérol, dans les mêmes conditions de concentration (DRC=20%, [KIO₄]=0,04 mol.L⁻¹).

Les masses molaires de la fraction soluble du produit issu du traitement du NR pendant 70 heures de réaction confirment l'intervention de réactions de clivage dans une proportion non négligeable. On relèvera toutefois que le test sur l'émulsion de squalène dans des conditions assez vigoureuses (60°C, τ₃=20%) a conduit à un recouvrement intégral du squalène, sans qu'ait pu être détecté de structure époxyde ni carbonyle.

III.2.2. Action de l'acide periodique sur les ENR_τ (tableau III.2)

Dans les 2 premiers essais conduits préalablement aux études de stabilité des latex, le cycle complet époxydation/clivage à l'acide periodique, réalisé à 30°C, a permis de garder une bonne stabilité colloïdale du latex tout au long d'une procédure dans laquelle les proportions HCOOH/H₂O₂/H₅IO₆/C₅H₈ ont été fixées à 20/20/20/100 puis à 15/15/3/100.

Dans ces conditions, du fait de la température réduite, les taux d'époxydes τ dans les ENR_τ intermédiaires sont faibles et la chute des masses est plus directement reliée à la proportion d'acide periodique qu'au taux d'époxydes ($\overline{M}_n = 2700-3300$ pour τ₃=20% et 15000 pour τ₃=3%). Simultanément, les plus fortes proportions d'acide periodique peuvent être corrélées à des taux d'époxydes (τ_{fin} détectés en RMN) relativement importants dans les LNR (jusqu'à 6%).

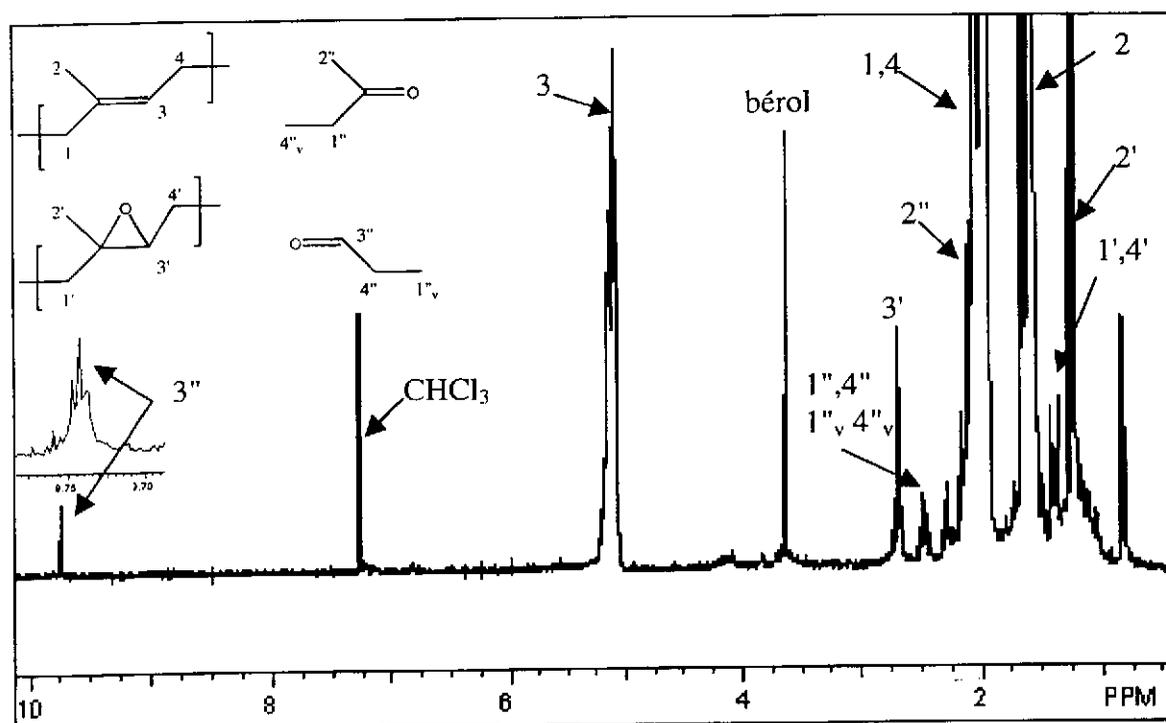


Figure III.22 : Spectre de RMN ^1H du produit d'oxydation du SQE_{18} en émulsion par l'acide periodique

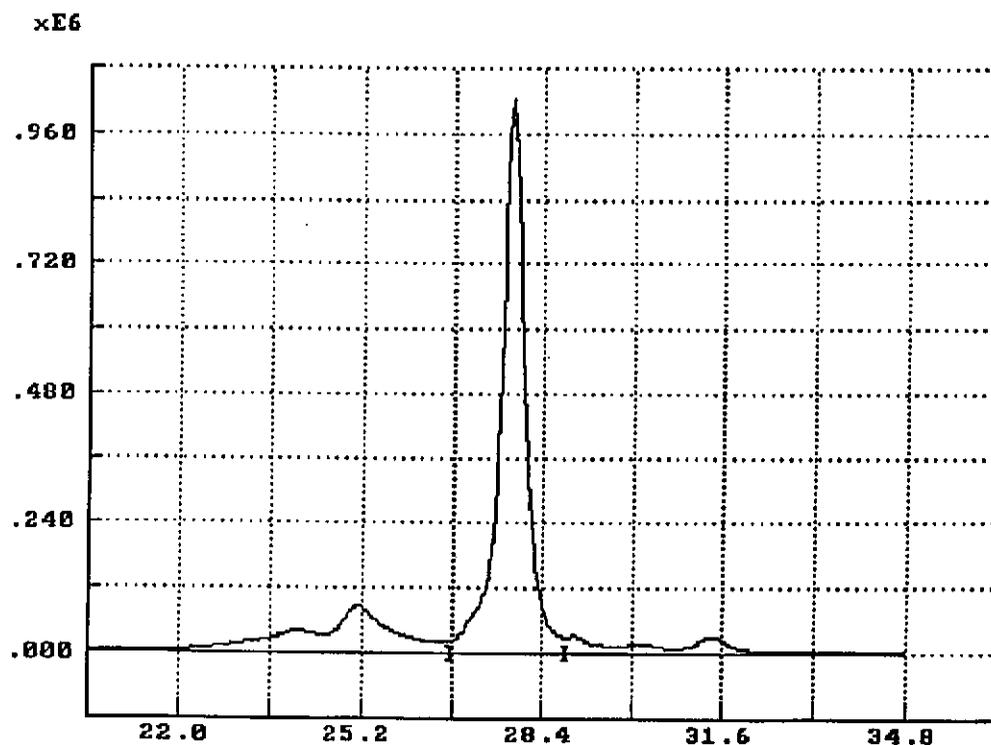


Figure III.23 : Chromatogramme de SEC du produit d'oxydation du SQE_{18} en émulsion par l'acide periodique

III.2.3. Action des periodates alcalins et de l'acide periodique sur les squalènes époxydés SQE₁₈ et SQE₁₉

L'intervention de coagulation partielle au cours de l'oxydation des ENR τ par les periodates et la possibilité d'obtenir des latex stables à teneurs non négligeables en acide formique et en acide iodique (ou periodique) incitent à retenir l'oxydation des ENR τ par l'acide periodique. Cependant, dans le but de préciser la spécificité de la réaction conduite dans le latex, nous avons conduit une étude complémentaire de la spécificité et du rendement de la réaction de clivage du squalène époxydé en émulsion (DRC=15%, [bérol]=3 phr).

Le suivi des réactions de clivage est réalisé par analyse du mélange brut organosoluble par RMN ¹H et dans certains cas par SEC. Dans tous les cas, la formation attendue d'aldéhyde et de méthylcétone est observée mais la présence d'époxydes résiduels et de structures secondaires (figure III.22) révèle un rendement et une spécificité très inférieurs à ce qui était observé lors des clivages des SQE τ par l'acide periodique dans le THF. De plus, l'analyse en SEC révèle la formation de produits de volume hydrodynamique plus élevé que le squalène (figure III.23). Leurs proportions, corrélées à l'importance des structures β -hydroxyéther pontées sont nettement plus importantes que dans leurs homologues formés dans le THF.

Afin de définir les conditions les plus favorables au clivage des époxydes, nous avons suivi l'influence de la variation des paramètres expérimentaux sur l'évolution des teneurs (ou taux) en époxydes résiduels (τ), en aldéhydes (τ') caractérisant les produits de clivage et en alcools secondaires (τ'') caractérisant les produits secondaires d'ouverture des oxiranes.

III.2.3.1. Incidence de la nature de l'agent d'oxydation (tableau III.3)

L'emploi de l'acide periodique s'accompagne systématiquement de coupures détectées par la présence d'aldéhydes ($\delta=9,7$ ppm) et de méthylcétones ($\delta=2,1$ ppm). La diminution du taux d'époxydes la plus importante est observée dans le cas où l'acide periodique se trouve en présence d'acide formique, mais c'est dans ce cas que la proportion d'unités secondaires est maximum. Sont décelés en particulier des furanes ($\delta=3,85$ ppm) et des produits de cyclisation cationique ($\delta=4-4,2$ ppm), dont la présence est confirmée en SEC par la détection de produits de forte masse à 47 et 65 équivalents alcanes. L'oxydation par le periodate de sodium ne conduit à des réactions de clivage (caractérisées par les protons d'aldéhydes) qu'en présence d'acide formique.

Le meilleur rendement de coupures est donc obtenu par action de l'acide periodique en présence d'acide formique, cependant dans ce cas, les teneurs en structures secondaires après 24 h restent élevées, ceci pouvant être dû à une température réactionnelle (60°C) trop élevée.

Tableau III.3 : Structures chimiques (RMN ¹H) des produits d'oxydation en émulsion d'un squalène époxydé à 18% - Influence de la nature de l'agent d'oxydation

Essai n°	Réactif	τ (%)	τ' (%)	τ'' (%)	Rdt (%)
SQ	-	18	0	0	-
1	HCOOH	15	-	3	84
2	H ₅ IO ₆	11	1	6	79
3	H₅IO₆/HCOOH	7	1	10	78
4	NaIO ₄	15	-	3	73
5	NaIO ₄ /HCOOH	14	1	3	71

Avec t(h)=24, T(°C)=60, DRC(%)=15, r =rapport réactif/doubles liaisons=1,

τ = taux d'époxydes par rapport aux doubles liaisons = $100 \times I_{2,7} / (I_{2,7} + I_{5,1})$,

τ' = taux d'aldéhydes par rapport aux doubles liaisons = $100 \times I_{9,8} / (I_{9,8} + I_{5,1})$,

τ'' = 18 - τ - τ'

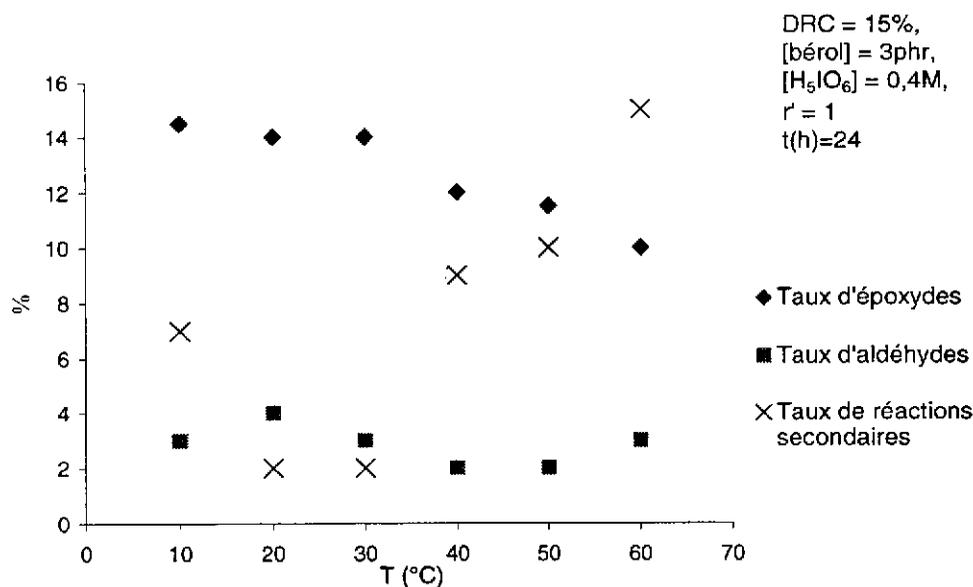


Figure III.24 : Composition en produits d'oxydation du SQE₁₉ en émulsion – Influence de la température de réaction

III.2.3.2. Incidence de la température de réaction

L'influence de la variation de température a été étudiée de 10°C à 60°C. La figure II.24 présente les courbes de variation des taux d'époxydation (τ), d'aldéhydes (τ') et de réactions secondaires (τ''). C'est entre 10 et 20°C que les produits de coupures sont plus nombreux (τ' maximum). La diminution du taux d'époxydes avec l'augmentation de température correspond à la formation de structures secondaires dont la teneur augmente significativement au-delà de 30°C. L'analyse en SEC met en évidence la formation de produits pontés en proportion d'autant plus importante que la température est élevée. Une température de 30°C pour laquelle les réactions de clivage des époxydes restent supérieures aux réactions secondaires ($\tau'' = 2\%$) est donc retenue pour la suite de l'étude.

III.2.3.3. Incidence de la proportion d'acide periodique

On définit r' comme étant le rapport molaire acide periodique/époxyde. L'influence de la variation de ce rapport sur les teneurs τ , τ' , τ'' est présentée sur la figure suivante :

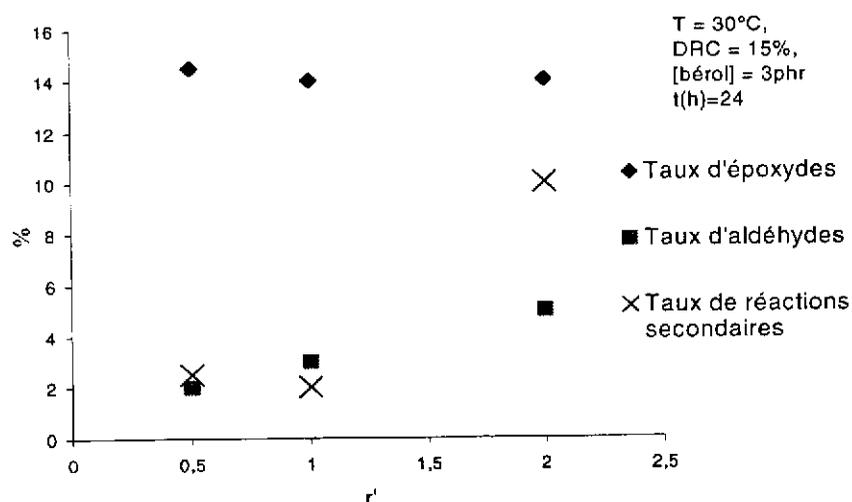


Figure III.25 : Composition en produits d'oxydation du SQE₁₉ en émulsion – Influence du rapport $r' = [\text{H}_5\text{IO}_6]/[\text{époxydes}]$

L'augmentation significative de la teneur en structures secondaires τ'' pour les valeurs de r' supérieure à 1 a pu être reliée à une augmentation des pics à volumes hydrodynamiques supérieurs à celui du squalène en SEC. Dans ce cas également, les réactions secondaires par pontage semblent être favorisées. Il convient de noter que le taux d'époxydes dans SQE₁₉ conduit, pour ces valeurs de r' , à des concentrations relativement importantes en acide periodique. Les réactions secondaires catalysées par les acides sont donc accélérées. Le rapport $r'=1$ pour lequel les réactions secondaires sont perceptibles mais limitées à des taux de 2% a donc été retenu pour la suite de l'étude.

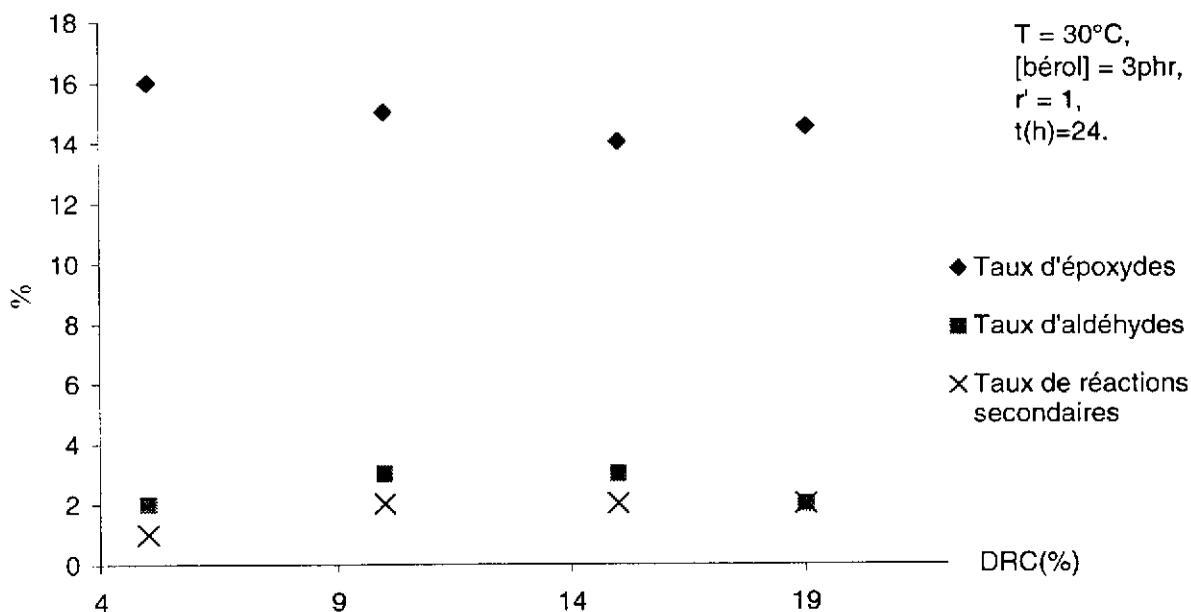


Figure III.26 : Composition en produits d'oxydation du SQE₁₉ en émulsion – Influence de la DRC

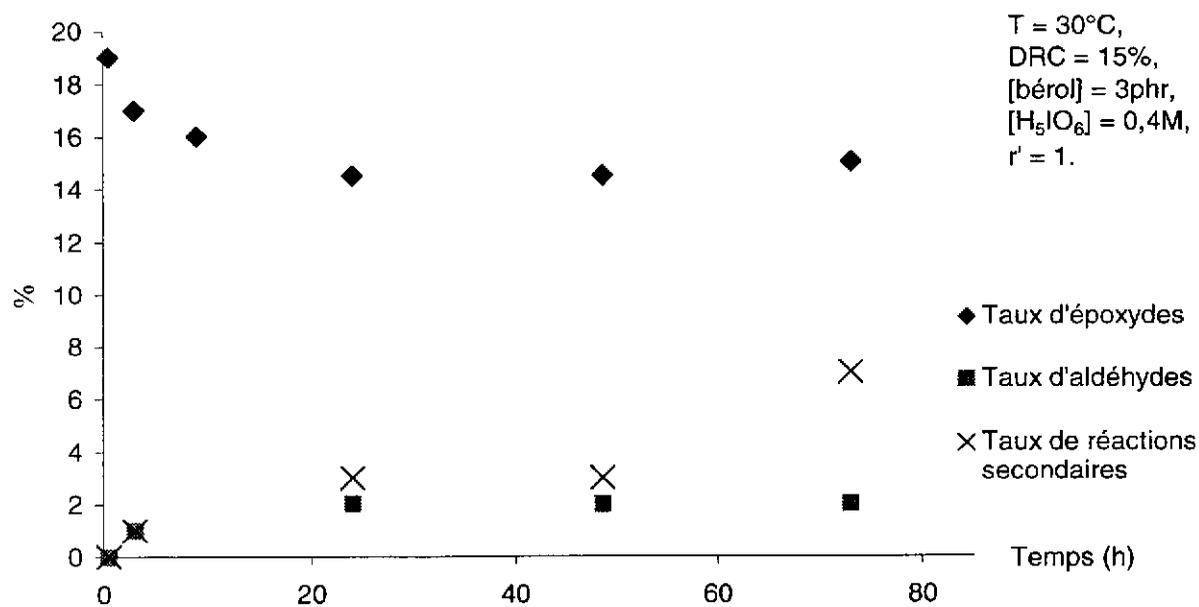


Figure III.27 : Composition en produits d'oxydation du SQE₁₉ en émulsion – Influence de la durée de réaction

III.2.3.4. Incidence de la DRC de l'émulsion

L'influence de la teneur en SQE_{19} dans l'émulsion (DRC) sur les teneurs τ , τ' , τ'' est présentée sur la figure III.26. L'effet de la DRC sur le rendement de la réaction est peu important. Nous retiendrons des DRC comprises entre 10 et 15% pour lesquelles la formation d'aldéhydes la plus importante est observée et l'intervention de réactions secondaires reste limitée. On peut noter que pour les DRC inférieures à 10%, la formation de produits de pontages, caractérisée par la présence de pics à volumes d'élution supérieurs à celui du squalène, est à nouveau décelée en SEC.

III.2.3.5. Incidence de la durée de la réaction

L'influence de la prolongation de la durée de réaction jusqu'à 73h, à 30°C, pour une concentration en acide périodique de 0,4 mol.L⁻¹, sur la structure chimique des produits obtenus est représentée sur la figure III.27. Après 24 heures de réaction, le taux d'époxydes et le taux d'aldéhydes n'évoluent plus. Seules les réactions secondaires augmentent après 50 heures, avec une augmentation du massif dû aux réactions de cyclisation en RMN ¹H et une augmentation du pic dû aux produits de plus forte masse en SEC (M=46 eq-alc). Une limitation du temps de réaction à 24 heures peut être recommandée pour limiter les réactions secondaires à des taux de 2-3%.

➤ Cette étude de l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la structure des produits formés par réaction sur le SQE_{19} en émulsion, nous a conforté dans le choix de l'acide périodique comme agent de clivage. Il conduit à de meilleurs rendements que le système NaIO₄/HCOOH et la conduite de la réaction à 30°C pendant 24 h à une DRC de 15% permet de limiter l'intervention de réactions de cyclisation dont l'augmentation avec le rapport r' ($= [H_5IO_6] / [époxydes]$) semble devoir être attribuée à l'augmentation concomitante de l'acidité du milieu. Par ailleurs, cette étude a permis de mettre en évidence les réactions secondaires par ouverture des cycles oxirane conduisant à une proportion importante de produits de pontage. L'intervention favorisée de réactions intermoléculaires constitue une des particularités à prendre en considération lors de l'application à des émulsions ou à des latex, de réactions décrites en solution.

On remarquera l'étude réalisée sur le clivage d'émulsion de polybutadiènes époxydés (annexe n°5 p 231) qui montre que ce polymère commercial, bien que facile à mettre en émulsion, n'est pas un bon modèle pour la réaction car de nombreuses réactions secondaires se produisent.

Tableau III.4 : Caractéristiques des LNR τ issus de l'oxydation des ENR τ dans des latex à concentration constante en HCOOH par l'acide periodique à 30°C

Essais	τ_2 (%) ^{a)}	τ (%) ^{b)}	s (%)	\overline{Mn} ^{c)}	I_p ^{d)}	τ_{fin} (%) ^{b)}	τ' (%) ^{e)}
ENR ₀	0	0	3	20120	2,53	0	0
ENR ₁	2	1	13	21112	2,74	0	0
ENR ₂	5	2	49	20924	3,92	2	0
ENR ₃ ^{f)}	10	3	100	19262	2,70	4	<1
ENR ₄	10	4	100	19597	4,69	4	<1
ENR ₆ ^{f)}	15	6	100	16381	4,62	6	<1
ENR ₇	15	7	100	11403	5,56	7	<1

- a) τ_2 = moles d'H₂O₂ / moles de doubles liaisons ;
 b) τ (τ_{fin})= taux d'époxydation mesuré par RMN ¹H après l'étape d'époxydation (ou après l'étape de clivage) à l'aide de l'intégration du massif du proton de l'époxyde à 2,7 ppm (I_1) et celle du massif du proton éthylénique à 5,1 ppm (I_2): $\tau = 100 \times I_1 / (I_1 + I_2)$;
 c) \overline{Mn} = masse moyenne en nombre de la fraction soluble dans le THF déterminée par SEC, corrigée par le facteur de Benoit (annexe n°1) ;
 d) I_p = indice de polymolécularité déterminé par SEC ;
 e) τ' = taux d'aldéhyde mesuré par RMN ¹H à l'aide de l'intégration du massif du proton de l'aldéhyde à 9,8 ppm (I_1) et celle du massif du proton éthylénique à 5,1 ppm (I_2) :
 $\tau' = 100 \times I_1 / (I_1 + I_2)$
 f) T>60°C pendant l'époxydation.

Avec [HCOOH]=0,3 mol.L⁻¹ et τ_1 = moles d'HCOOH / moles de doubles liaisons =25% ;
 [H₅IO₆]=0,3 mol.L⁻¹ et τ_3 = moles d'H₅IO₆ / moles de doubles liaisons =26% ;
 T=60°C pendant l'époxydation, 30°C pendant le clivage ;
 t~24h d'époxydation et 24h de clivage.

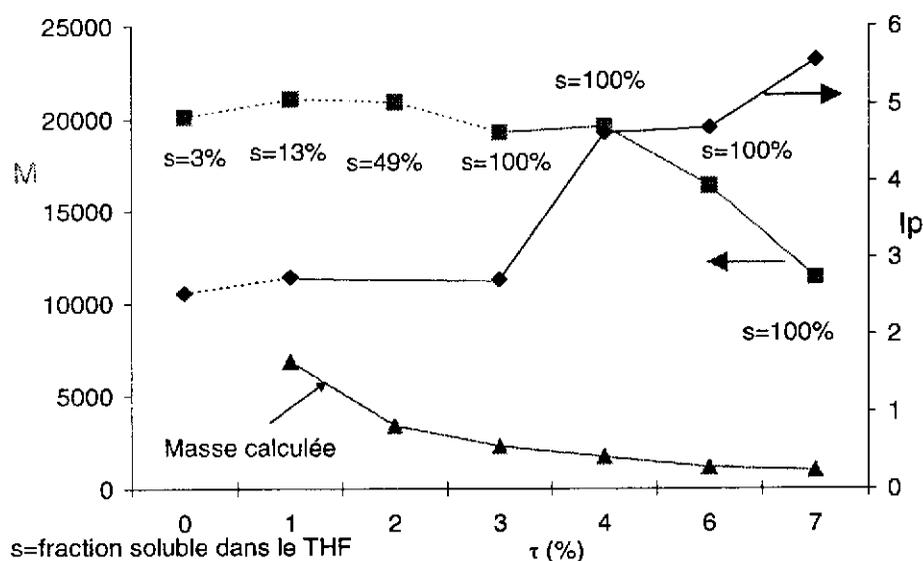


Figure III.28 : Evolution avec le taux d'époxydation des grandeurs moléculaires des produits issus de l'oxydation par l'acide periodique des latex d'ENR τ

III.3. Clivage d'ENR τ par réaction avec l'acide periodique

L'étude des phénomènes de coagulation dans les latex de NR soumis à l'action de l'acide periodique en présence d'acide formique nous a permis de définir les concentrations limites en acide formique et en acide periodique compatibles avec une bonne stabilité colloïdale du latex à 60°C et 30°C.

L'étude de l'action du periodate de potassium et de l'acide periodique sur un squalène époxydé à 18%, SQE₁₈, nous a permis d'approcher l'incidence de la variation des principaux paramètres réactionnels sur le rendement de la réaction de clivage et sur l'intervention de réactions secondaires qui se sont révélées être principalement des réactions de pontage intermoléculaires. Sur ces bases, les conditions de stabilité des latex se sont avérées correspondre à des conditions de spécificité acceptable de la réaction de clivage.

Nous présentons dans la suite du chapitre, une étude de la réaction de clivage d'ENR τ à teneur variable en unités époxydées ($0 < \tau < 7$) obtenus par ajout de proportions variables de peroxyde d'hydrogène à des latex de composition constante en bérol (3 phr) et en acide formique ($[\text{HCOOH}] = 0,9 \text{ mol.L}^{-1}$), et maintenus à 60°C pendant 24h. Dans tous les cas, le clivage est réalisé à 30°C, par ajout d'une solution d'acide periodique, conduisant à des latex de composition constante ($[\text{HCOOH}] = [\text{H}_5\text{IO}_6] + [\text{HIO}_3] = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$). Dans ces conditions, les latex restent stables tout au long de la procédure et l'acide periodique, en rapport molaire de 26% par rapport aux doubles liaisons, est en excès par rapport aux époxydes (tableau III.4).

L'analyse SEC des produits clivés isolés en fin de réaction est réalisée afin d'étudier l'influence du taux de modification sur la coupure. Les masses moyennes en nombre réelles des produits \overline{M}_n , par référence au polystyrène, corrigées par le facteur de Benoit, sont comparées aux masses calculées (M_{th}) en fonction de τ , en considérant que le clivage est quantitatif. Lorsque les produits issus du traitement ne sont qu'en partie solubles dans le THF (solvant de l'analyse), on définit par s (%) la fraction soluble réellement analysée par SEC (figure III.28). Pour les produits de plus faible masse, le caractère téléchélique des caoutchoucs liquides (LNR) est approché en se référant aux \overline{M}_n évaluées par RMN (voir chap. II § B.IV p 117)

L'analyse RMN ¹H réalisée sur des prélèvements à différents temps de réaction sur le latex stable a permis de suivre la cinétique de conversion des époxydes.

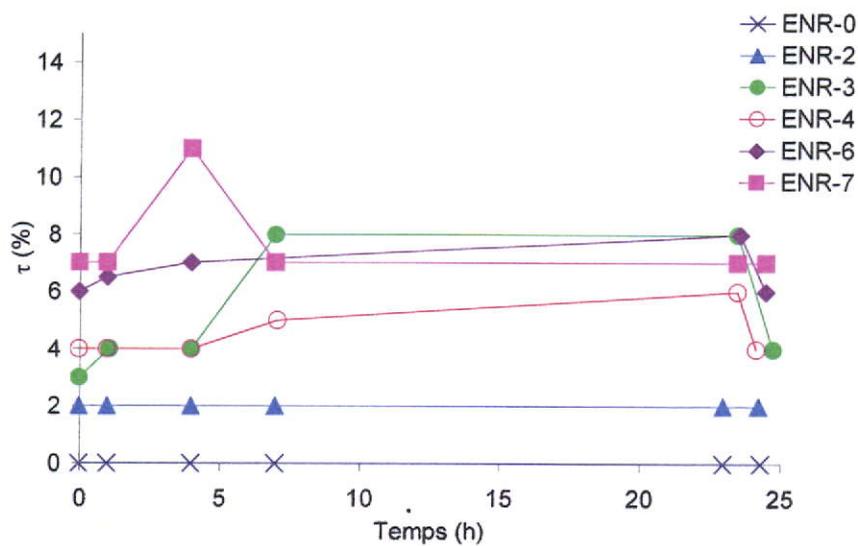


Figure III.29 : Evolution avec le temps de la teneur en époxydes au cours de l'oxydation par l'acide periodique des latex d'ENR τ

III.3.1. Caractérisation des caoutchoucs naturels clivés dans le latex (tableau III.4, figure III.28)

Pour des teneurs τ en unités époxydées inférieures à 3%, la fraction de produits clivés solubles dans le THF augmente régulièrement avec τ et est constituée de produits de masse moyenne en nombre voisine de 20 000 et de polymolécularité comprise entre 3 et 4. Des polymolécularités supérieures à 2 peuvent résulter d'une répartition non statistique des réactions de clivage ou de l'intervention de réactions de pontage entre chaînes clivées. Il est à remarquer que lors du traitement d'un latex de NR ($\tau=0$), 3% de solubles sont obtenus et analysés en SEC. Ils correspondent soit à la fraction soluble contenue dans le caoutchouc de départ, soit à la coupure d'époxydes déjà présents dans le caoutchouc naturel. Pour conforter cette hypothèse, la \overline{Mn} trouvée pour cette fraction soluble (20 000) correspond à la coupure de 0,3% des motifs d'une chaîne de longueur infinie. Ces résultats sont à rapprocher de ceux rapportés par Burfield [208,209] qui fait état de 0,1% d'époxydes mesurés par RMN dans le caoutchouc naturel et de 0,3-0,5% d'époxydes mesurés par dosage.

Pour des teneurs τ en époxydes égales ou supérieures à 3%, les produits clivés sont entièrement solubles et les chromatogrammes de SEC correspondent au produit analysé par RMN.

Lorsque le taux de modification des ENR τ est supérieur à 4%, les \overline{Mn} obtenues diminuent régulièrement lorsque τ augmente mais elles sont supérieures à celles attendues (M_{th}). L'indice de polymolécularité augmente avec τ . Cette augmentation incite à proposer une augmentation de la probabilité de pontage par ouverture des cycles oxirane et par des réactions faisant intervenir les extrémités de chaîne lorsque τ augmente.

Comme précédemment observé, l'analyse des produits clivés en RMN révèle que l'adjonction d'acide periodique n'entraîne pas la diminution attendue des époxydes dont les proportions ont même parfois tendance à augmenter. La RMN a par ailleurs permis d'identifier les aldéhydes et les méthylcétones d'extrémités de chaîne mais dans des proportions qui ne permettent pas de faire une estimation par RMN des \overline{Mn} basée sur une hypothèse de polymère téléchélique. Ces résultats montrent que la réaction n'est pas quantitative. Le suivi cinétique (figure III.29) de la composition dans des échantillons prélevés régulièrement montre, comme dans les traitements au periodate (§ III.2.1 p 159), que l'adjonction de l'agent oxydant entraîne une augmentation de la teneur en époxyde, ne dépassant pas toutefois les teneurs escomptées, par un rendement quantitatif de la réaction d'époxydation.

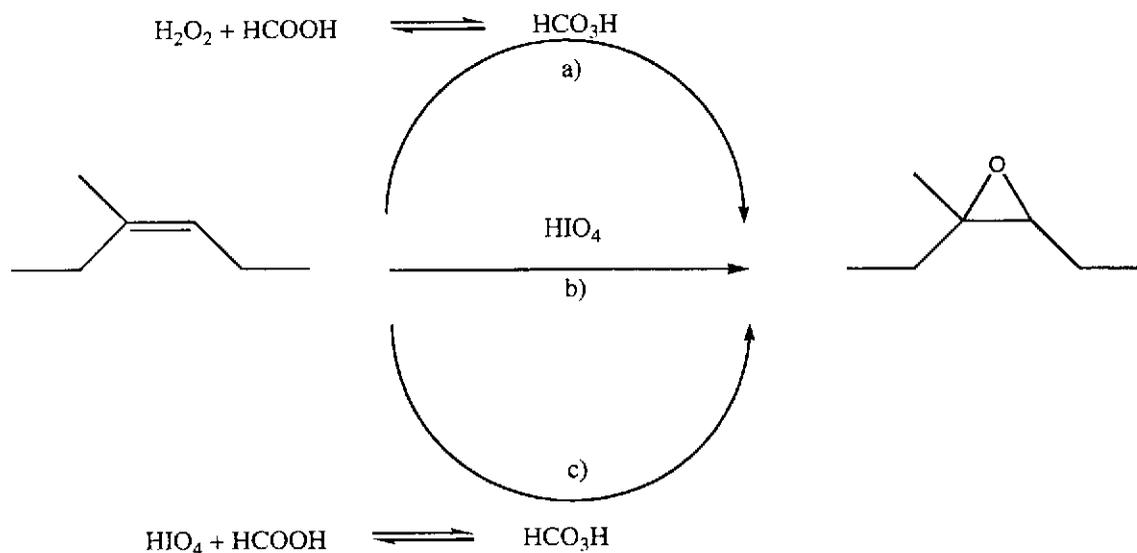


Schéma III.12 : Epoxydation du caoutchouc naturel durant le clivage

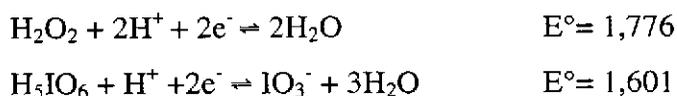


Schéma III.13 : Equation d'oxydo-réduction des réactifs

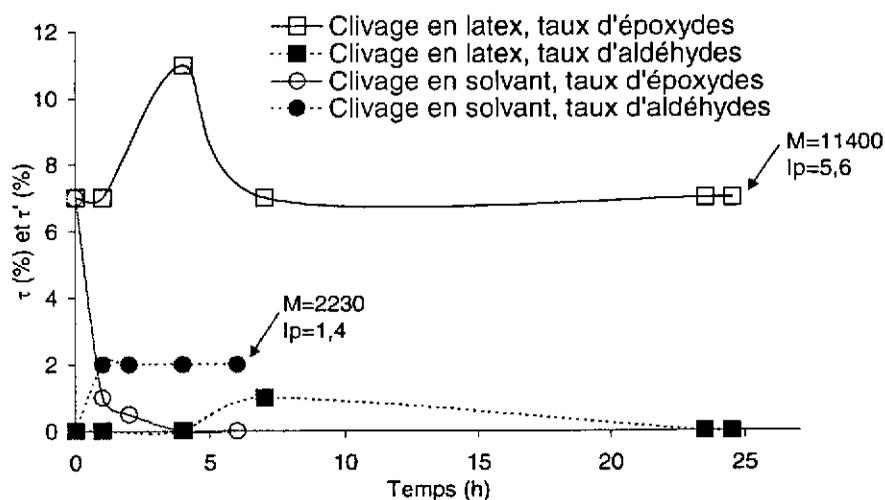


Figure III.30 : Suivi des taux d'époxydes et d'aldéhydes en fonction du temps de réaction, lors de l'oxydation par l'acide périodique d'ENR₇

Le dosage de l'oxygène actif avant l'addition de l'acide periodique conduit à des valeurs de concentrations en acide performique et en peroxyde d'hydrogène qui ne permettent pas d'expliquer l'augmentation des teneurs en époxydes atteintes au cours du clivage, notamment lors du traitement des ENR₃ et ENR₇ (figure III.29).

Sur les processus envisageables pour expliquer l'époxydation du NR durant l'étape de clivage, celui faisant intervenir le peracide formique issu de la réaction avec H₂O₂ (voie a, schéma III.12) ne permet pas de rendre compte du phénomène. L'époxydation par action de l'acide periodique comme observé en solution dans le THF (chapitre II § B.III p 111 et B.IV.2 p 121) sur le polyisoprène synthétique et le squalène peut être retenue (voie b, schéma III.12).

L'absence de réaction lors du traitement du squalène en émulsion par l'acide periodique conduit à considérer plutôt l'époxydation par l'acide performique issus de l'oxydation de l'acide formique par l'acide periodique (voie c, schéma III.12). Les potentiels d'oxydo-réduction du peroxyde d'hydrogène et de l'acide periodique sont en effet proches (schéma III.13).

En résumé l'intervention simultanée des voies a) et c) expliquerait au mieux la réaction d'époxydation qui est observée lors du clivage.

III.3.2. Caractérisation du LNR et du TLNR issus du clivage d'ENR₇ conduit respectivement dans le latex et dans le THF

Le latex de caoutchouc époxydé ENR₇ a pour moitié été soumis à l'action de l'acide periodique dans les conditions décrites ci dessus pour donner le caoutchouc liquide LNR₇. Pour l'autre moitié, le latex a été isolé par coagulation. Le coagulat d'ENR₇ a alors été soumis à l'action du même acide periodique en solution dans le THF, dans les conditions décrites pour la préparation de polyisoprène téléchélique TPI (chap. II § B.IV p 117), en vue d'obtenir un caoutchouc liquide naturel téléchélique (TLNR₇).

Dans les 2 cas a été réalisé un suivi cinétique de la composition du caoutchouc. La figure III.30 montre l'évolution des teneurs en époxydes (τ) et en aldéhydes (τ') (déterminées par RMN ¹H) au cours de ces deux réactions :

- Lors du clivage en latex, le taux d'époxydation (ou teneur en époxydes) augmente en début de réaction puis diminue pour se stabiliser à des valeurs proches du taux de départ. Par ailleurs la teneur en aldéhydes très faible à 7h de réaction n'est plus quantifiable en fin de réaction.

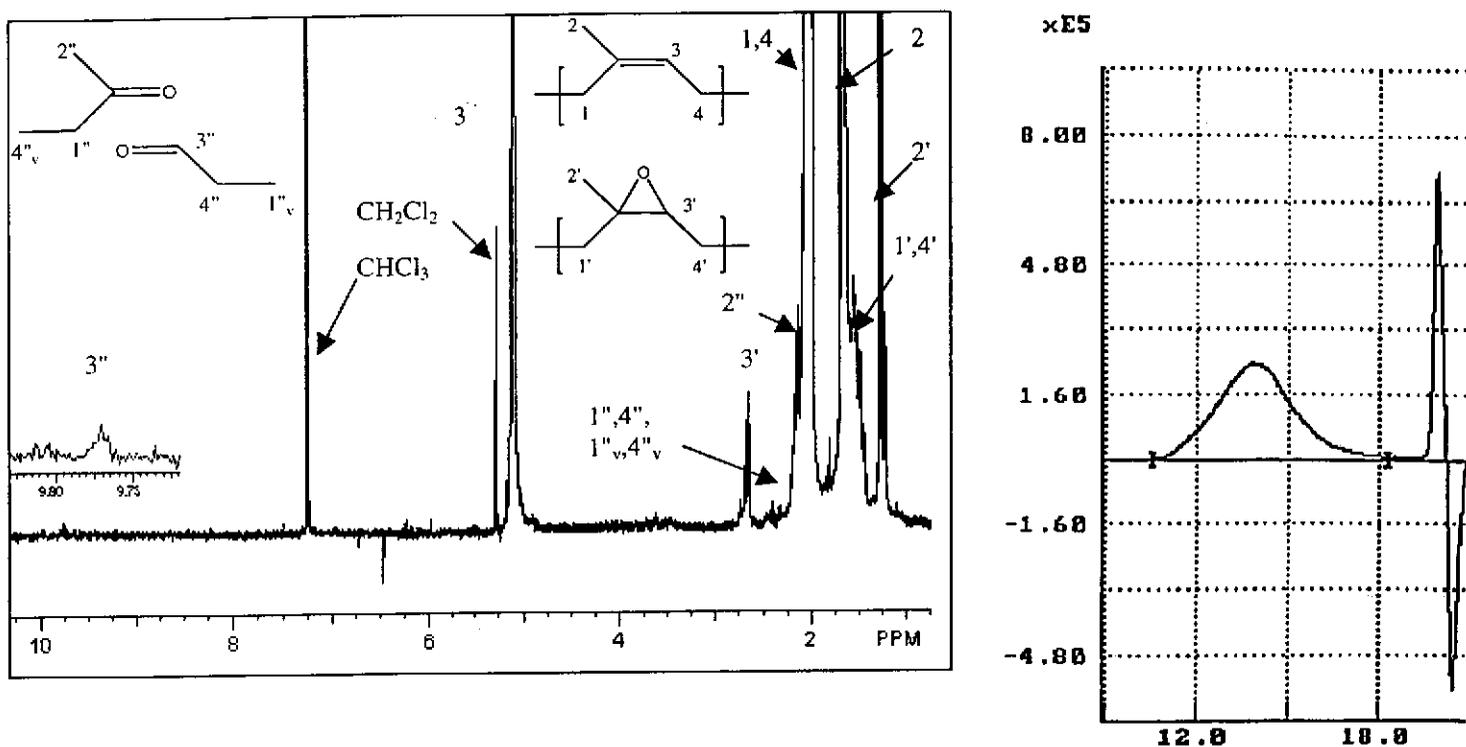


Figure III.31 : Spectre RMN ^1H et chromatogramme du LNR issu du clivage d'ENR₇ en latex

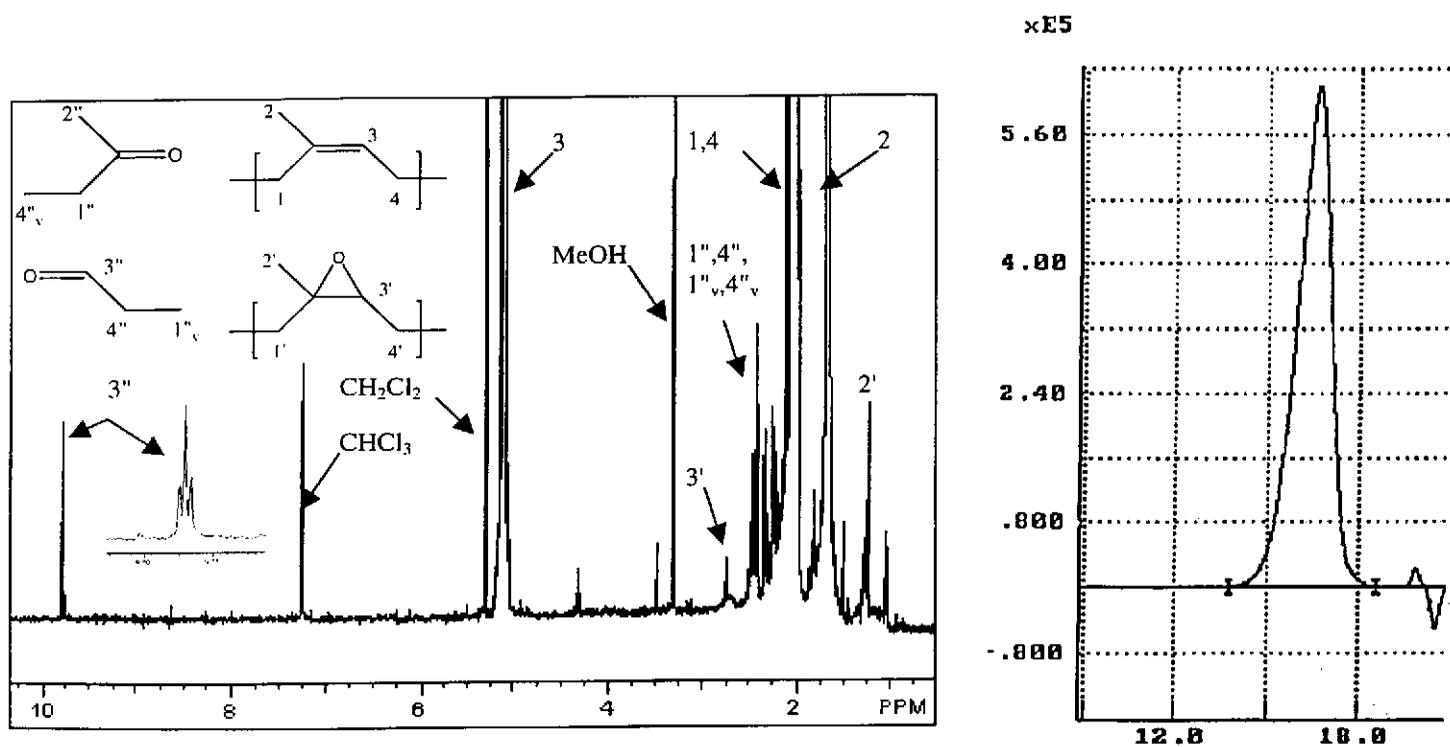


Figure III.32 : Spectre RMN ^1H et chromatogramme du LNR issu du clivage d'ENR₇ en solvant

- Lors du clivage dans le THF, la teneur en époxydes diminue rapidement en même temps que la teneur en aldéhydes augmente pour se stabiliser après 2 h de réaction. On doit cependant noter que la somme des teneurs en époxydes restant et en aldéhydes est inférieure à la teneur en époxydes dans l'ENR de départ.

L'analyse SEC montre que les coupures sont beaucoup plus nombreuses et rapides en solvant (~5fois). Le clivage est quasi quantitatif au bout de 6 heures de réaction en solvant (pour 7% d'époxydes : $\overline{M}_{th}=1000$, $\overline{M}_{observée}=2230$). De plus, l'indice de polymolécularité des produits dégradés obtenus est beaucoup plus faible en solvant ($I_p=1,4$) qu'en latex ($I_p=5,6$) (figures III.31-32).

Une analyse approfondie des spectres de RMN 1H dans la zone de résonance des méthylènes en α et en β des carbonyles révèle que le TLNR₇ présentent les mêmes signaux que les TPI et que l'intensité de ces signaux correspond à des produits de $\overline{M}_n=2475$ dans l'hypothèse d'une structure cis-1,4 polyisoprène carbonyltélichélique. La proximité de cette valeur avec celle mesurée par SEC, après correction par le facteur de Benoit ($\overline{M}_n=2230$), confirme la structure télichélique escomptée (figures III.31-32).

Le spectre du LNR₇ dans la même zone présente également ces signaux mais avec une intensité beaucoup plus faible qui correspond à des produits de $\overline{M}_n=27200$ dans la même hypothèse de structure télichélique. Cette valeur, très supérieure à celle mesurée par SEC ($\overline{M}_n=11400$) montre que ces polymères liquides bien qu'à haute teneur en unités cis-1,4 ne sont pas télichéliques. La comparaison des 2 spectres met en évidence la présence de signaux dans le pied de pic des méthylènes allyliques ($\delta=2,3-2,4$ ppm) qui pourraient correspondre à des structures résultant du réarrangement des aldéhydes (ou cétones) éthyléniques d'extrémité de chaîne en structure cyclopenténol selon :

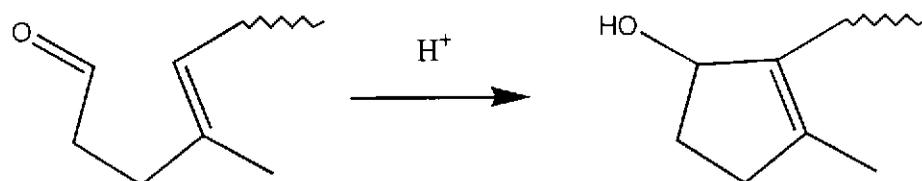
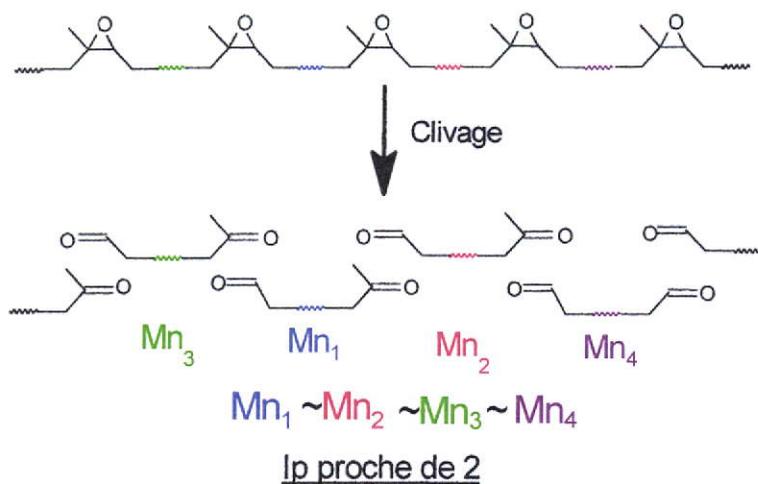


Schéma III.14 : Réarrangement des aldéhydes en structures cyclopenténol

EPOXYDATION STATISTIQUE



EPOXYDATION EN BLOC

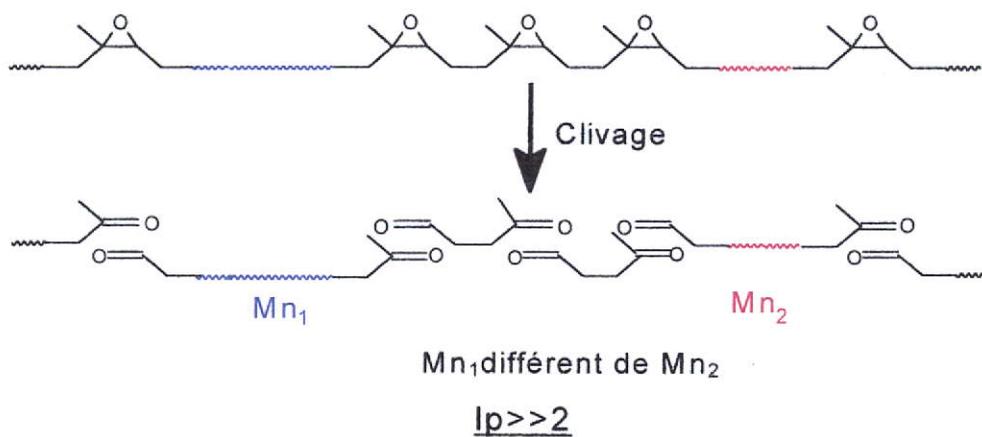


Schéma III.15 : Représentation de la polymolécularité des oligomères en fonction du caractère statistique de l'époxydation

La comparaison des caractéristiques des LNR et des TLNR obtenus respectivement par clivage dans le latex et par clivage dans le THF fait apparaître 2 phénomènes majeurs :

- Les masses molaires des LNR sont plus élevées et plus dispersées que celles des TLNR.
- A composition égale du produit de départ, le clivage dans le latex se fait avec conservation (voir augmentation) de la teneur en époxydes et celui dans le THF avec conversion totale des époxydes. Ainsi, dans le latex, l'époxydation est plus favorisée que le clivage et à l'inverse, dans le THF, le clivage est plus favorisé que l'époxydation.

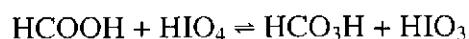
Ces observations permettent de suggérer des phénomènes caractérisant les réactions en milieu biphasique :

↳ L'époxydation, en latex, peut se faire préférentiellement en surface des particules, provoquant une répartition non statistique des époxydes le long des chaînes. Dans cette hypothèse, lors du clivage, la formation de molécules de masse très polymoléculaire et donc des caoutchoucs liquides d'indice de polymolécularité élevé devrait être observée (schéma III.15). L'indice de polymolécularité voisin de 2 des caoutchoucs liquides obtenus par clivage en solvant montre au contraire que l'époxydation en latex s'est faite de manière aléatoire.

↳ Le clivage non quantitatif en latex peut également être la cause de valeurs élevées de l'indice de polymolécularité des caoutchoucs liquides. Il peut s'expliquer par une mauvaise pénétration et une diffusion difficile de l'acide periodique dans les particules de latex qui entraînerait un faible rendement de coupure des époxydes, insuffisamment accessibles.

De plus, on peut supposer que les époxydes les plus accessibles sont en extrémités des chaînes, en surface des particules, leur coupure préférentielle entraînant la formation de petites molécules coexistant avec de grandes molécules non atteintes contenues au cœur de la particule.

Ces phénomènes de diffusion au sein des particules de caoutchouc peuvent également expliquer la formation favorisée des époxydes lors des réactions dans le latex. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le processus d'époxydation en présence d'acide periodique résulterait de l'oxydation préalable de l'acide formique dans la phase aqueuse :



La compétition entre clivage par HIO_4 et époxydation par HCO_3H serait, en solution, contrôlée par l'équilibre ci dessus et en faveur du clivage par HIO_4 . En latex, la compétition n'est plus seulement contrôlée par cet équilibre mais également par les capacités de pénétration et de diffusion respectives de HIO_4 et HCO_3H au sein des particules de caoutchouc. Dans ce cas, le contrôle est en faveur de HCO_3H et par conséquent de l'époxydation.

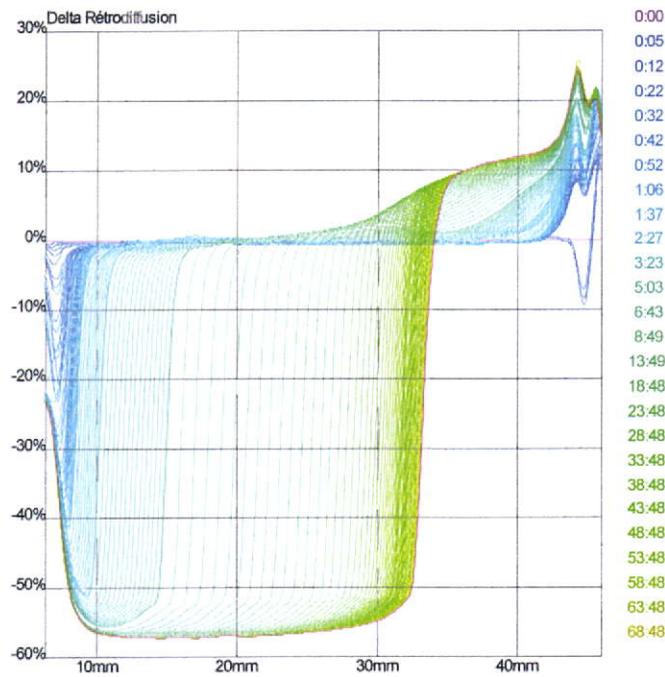


Figure III.33 : Variation avec le temps des courbes de rétrodiffusion obtenues par balayage dans la hauteur d'un latex de NR dégradé observé au turbiscan

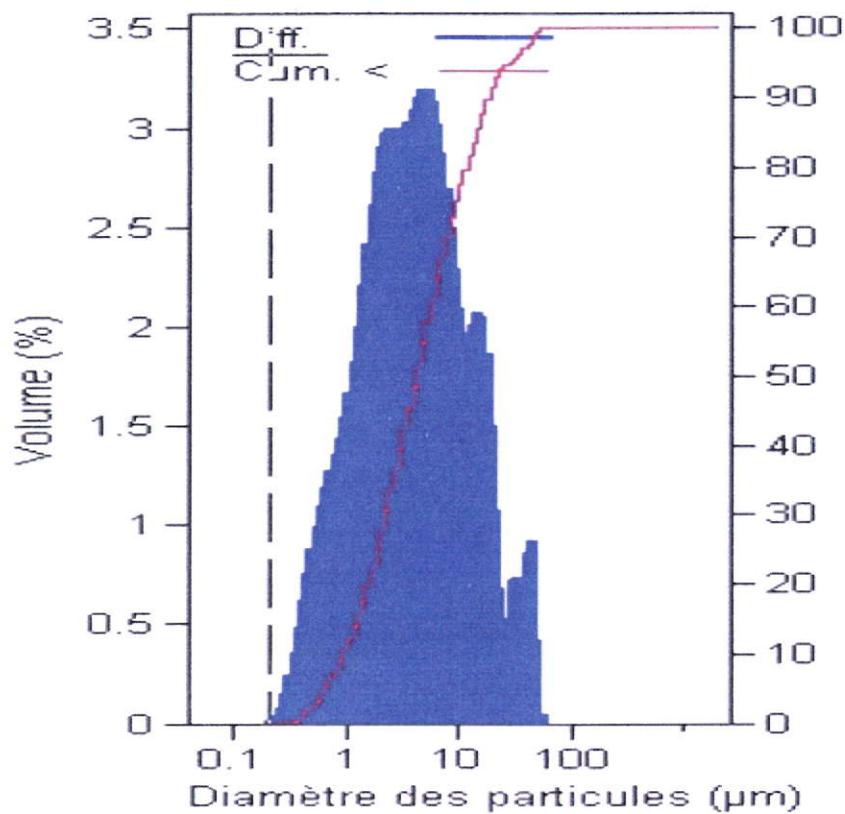


Figure III.34 : Distribution granulométrique d'un latex de NR dégradé (ENR₂)

Comme pour les réactions en milieu fondu, les réactions de pontages interchaînes favorisées au sein des particules de latex peuvent également expliquer le fort indice de polymolécularité. Dans cette hypothèse une prolongation de la durée de réaction entraînerait une augmentation des masses molaires par l'intervention de ces pontages entre chaînes :

Après 22 h de clivage : $\tau = 7\%$

$$\tau' < 1$$

$$\overline{Mn} = 27\ 880$$

$$\overline{Mp} = 201\ 200$$

$$Ip = 7,2$$

Après 44 h de clivage : $\tau = 7\%$

$$\tau' < 1$$

$$\overline{Mn} = 17\ 230$$

$$\overline{Mp} = 58\ 670$$

$$Ip = 3,4$$

Or le clivage d'un latex de caoutchouc époxydé à 2% (ENR₂), prolongé de 20 heures montre que l'indice de polymolécularité est au contraire plus faible après un temps de clivage plus long. Ceci est en accord avec l'hypothèse précédente d'un clivage en surface des particules par l'acide periodique. La prolongation de la durée de réaction permet la pénétration progressive de l'acide periodique à l'intérieur des particules et l'attaque d'un plus grand nombre d'époxydes, diminuant ainsi l'indice de polymolécularité des produits dégradés.

III.3.3. Stabilité et taille de particules des latex de caoutchouc naturel dégradé

↳ Après 24 heures de réaction, les latex de caoutchouc naturel dégradé sont partiellement coagulés car une masse s'est formée, cependant, celle-ci ne représente que 1 à 15% de la totalité du caoutchouc. Ces latex, observés au turbiscan, montrent un crémage sans coalescence des particules et où la crème représente de 35 à 45 % du volume de latex après 40 heures d'observation (figure III.33).

↳ La taille de particule de chaque latex dégradé, déterminée par analyse au granulomètre laser (figure III.34) est supérieure à celle des latex époxydés dont ils sont issus. Le diamètre moyen de ces latex est compris entre 5 et 7 μm , l'écart type moyen entre 3 et 4.

CONCLUSION

Dans une première partie, nous avons pu définir les conditions de stabilité du latex de caoutchouc naturel en présence d'acide :

- Au cours de l'époxydation, une stabilisation par le bérol est possible par un effet barrière du bérol qui empêche la neutralisation des charges négatives et permet de conserver une stabilisation électrostatique à laquelle s'ajoute une stabilité stérique engendrée par la présence des molécules de bérol amphiphiles qui se positionnent autour des particules.
- Au cours de l'étape de clivage à l'acide periodique, la stabilisation par le bérol s'avère également efficace lorsque la réaction est réalisée à une température de 30°C.

Concernant la réaction elle-même, nous avons pu montrer que les faibles rendements d'époxydation par le système $H_2O_2/HCOOH$ pouvaient être attribués non seulement à un effet latex, lié à la diffusion des réactifs dans les particules, mais également à une décomposition de l'acide performique entrant en compétition avec l'époxydation.

Le clivage à l'acide periodique de latex de caoutchouc naturel (schéma III.16) a permis l'obtention de LNRs de masse moyenne en nombre comprise entre 10 000 et 20 000, constitués principalement de motifs 1,4-cis et accessoirement d'unités 1,4-cis époxydées, et dont la nature des extrémités de chaîne n'a pu être complètement établie.

Nous avons pu mettre en évidence que les époxydes observés résultaient pour une part d'une conversion incomplète lors du clivage et pour une autre part d'une réaction d'époxydation initiée par l'acide performique issu de l'oxydation de l'acide formique par l'acide periodique, cette réaction entrant en compétition avec les coupures.

En définitive, la transformation du caoutchouc naturel en TLNR a pu être réalisée par conduite de l'époxydation en phase latex et du clivage à l'acide periodique en solution dans le THF.

Conclusion générale

Les résultats obtenus lors des études de métathèses croisées des cis-1,4 polyisoprènes avec des alcènes linéaires ont permis de définir les conditions permettant d'éviter les réactions secondaires de cyclisation cationiques. Cependant, l'obtention de TPI par cette voie en présence de diméthylhex-3-ène dioate n'a pu être montrée.

Bien que les catalyseurs de métathèse décrits récemment laissent espérer de meilleurs résultats, nous avons orienté le travail vers le développement de la méthode utilisant le clivage sélectif des oxiranes dans les ENR.

En effet, cette deuxième voie s'est avérée efficace et a autorisé l'obtention de cis-1,4 oligoisoprènes téléchéliques à partir de PI synthétiques. De plus, des oligomères téléchéliques du même type ont été obtenus par action directe de l'acide periodique sur ce même PI. Dans les deux cas, nous avons pu vérifier que les grandeurs moléculaires peuvent être contrôlées par la teneur en époxydes dans le 1^{er} cas, et par la proportion de réactif dans le 2^{ème} cas.

La conduite des réactions sur le caoutchouc naturel dispersé dans son latex, dans des conditions de stabilité que nous avons pu définir, a permis de mettre en évidence des différences attribuables au caractère biphasique du milieu réactionnel :

- La réaction d'époxydation est beaucoup plus lente et l'activation par élévation de température entraîne une décomposition partielle du peracide à l'origine d'une diminution du rendement ;

- La réaction de clivage est également plus lente mais l'activation par élévation de température ne peut être optimisée en raison de l'intervention favorisée de réactions secondaires et de la coagulation du latex. De plus, dans cette 2^{ème} étape, nous avons pu mettre en évidence l'intervention de l'acide periodique dans des réactions d'époxydation qui entrent en concurrence avec les réactions de rupture de chaîne.

A taux d'époxydation égal, les produits obtenus par conduite de la réaction de clivage en phase latex ne présentent pas les caractéristiques des TLNR escomptés. Cependant, le clivage en solution du caoutchouc époxydé en phase latex, a conduit à un cis-1,4 oligoisoprène téléchélique (TLNR) présentant les mêmes caractéristiques que les TPI obtenus en solution.

La transformation du NR en TLNR apparaît donc possible :

- par extraction du caoutchouc naturel de son latex et conduite des réactions d'époxydation et/ou de clivage à l'acide periodique en solution ;
- par époxydation du caoutchouc dans son latex, extraction de l'ENR τ et conduite du clivage à l'acide periodique en solution (THF).

Ces TPI et TLNR dont les synthèses apparaissent relativement simples à mettre en œuvre, ouvrent la voie à l'obtention :

- de macromonomères à extrémités de chaîne dont la nature peut être diversifiée par modification chimique des extrémités aldéhyde et cétone ;
- de copolymères thermoplastiques et de réticulats incorporant des blocs de cis-1,4 polyisoprène.

Partie expérimentale

I. Produits chimiques et matériels

I.1. Les produits

➤ Les solvants

Le chloroforme, le dichlorométhane, le méthanol, l'éthanol, l'éther éthylique, le toluène, l'acétone et l'eau sont purifiés selon les méthodes classiques.

Le tétrahydrofurane (THF) (Acros, p.a.), le benzène (Acros, 99%), l'hexane (C₆H₁₄, Acros, 95%+), l'éther de pétrole (Prolabo,) et la diméthylformamide (Acros, p.a.), sont des produits commerciaux utilisés sans purification préalable. Le chlorobenzène (Acros, 99%) est distillé sur du pentoxyde de phosphore (P₂O₅) juste avant son utilisation.

Le chloroforme deutéré (Merck, 99.8% D, 0.03% TMS) ainsi que le benzène deutéré (Euriso-Top, 99.6% D) sont utilisés pour les analyses RMN tels quels.

➤ Polymères et molécules modèles :

- des latex de DRC 29,5% (fourni par le Centre de Transfert et de Technologie du Mans – Département Matériaux), de DRC 55 % (Sté CECA), utilisés après dilution à 20%.

- des caoutchoucs synthétiques de polyisoprènes (PI) et polybutadiènes époxydés (PBE, Sté ATO) dont les caractéristiques sont détaillées dans le tableau suivant :

Polymère	Nom commercial	Fournisseur	Structure ^{a)}			Grandeurs moléculaires ^{b)}		
			% 1,4-cis	% 1,4-trans	% 3,4	\overline{Mn}	\overline{Mw}	Ip
polyisoprène	LIR30 ou PI30	Syber Hegner	72	19	7	27200	31680	1,2
polyisoprène	PI800	Acros	99+	-	-	-	800000 ^{c)}	-

Polymère	Nom commercial	Structure				Grandeurs moléculaires ^{b)}		
		% 1,2 ^{a)}	% 1,4 ^{a)}	τ ^{a)}	τ ^{d)}	\overline{Mn}	\overline{Mw}	Ip
PBE	BD600	25	75	13	12	2000	4660	2,3
PBE	BD605	33	67	23	18,5	3355	11880	3,5

τ : Taux d'époxydes

a) : déterminée par RMN

b) : déterminées par SEC, exprimées en équivalents polystyrène

c) : valeur annoncée par le fournisseur, non vérifiable par SEC car une partie du PI est exclue

d) : déterminée par analyse élémentaire

- le squalène (2,6,10,15,19,23-hexaméthyl-2,6,10,14,18,22-tétracosahexaène (Interchim, 97%), et le trans-oct-4-ène (Aldrich, 98%) sont purifiés par distillation. Le 4-méthyl-oct-4-ène et l'hex-3-ène dioate de diméthyle sont synthétisés au laboratoire (voir § II.A.1).

➤ Tensioactifs : le bérol 296 [ou α -(nonylphenoxy)poly(ethyleneglycol)] (Sté Berol Nobel), le chlorure de benzyltributyl ammonium (Janssen, 98%).

➤ Réactifs : l'acide formique (HCOOH, Acros, 99%), le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, Acros, 35%), l'acide métachloroperbenzoïque (C₇H₅ClO₃, Janssen, 70-75%, selon titration réalisée), l'acide periodique (H₅IO₆, Acros, 99%), le periodate de potassium (KIO₄, Acros, 99.5%), le periodate de sodium (NaIO₄, Acros, 99%).

➤ Système catalytique de métathèse : l'hexachlorure de tungstène (WCl₆, Acros, 99,9%), le tétraméthylétain (SnMe₄, Acros, 99%), l'acétate de méthyle (C₃H₆O₂, Acros, 99%), l'acétate de n-propyle (C₅H₁₀O₂, Acros, 99%) sont manipulés en boîte à gants.

➤ Autres produits : l'acide iodique (HIO₃, Acros, 99,5%), l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃, Prolabo), le sulfate de magnésium (MgSO₄, Prolabo, 95% conservé à l'étuve), l'iode de potassium (KI, Aldrich, 99 %), le thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃, Acros, 0,1N), l'acide acétique (CH₃COOH, Riedel-de-Haën, 99,8%), l'isopropanol (C₃H₈O, Acros, p.a.), l'ammoniaque (NH₄OH, Riedel-de-Haën, 25%), l'acide chlorhydrique (HCl, Riedel-de-Haën, 1M), l'alcool tertioamylique (C₅H₁₂O, Acros, 99%), la triphénylphosphine (C₁₈H₁₅P, Acros, 99%), le bromobutane (C₄H₉Br, Acros, 99%), la pentanone (C₅H₁₀O, Acros, 97%), l'acide undéc-10-énoïque (C₁₁H₂₂O₂, Acros, 99%), l'acide trans- β -dihydromuconique (C₆H₈O₄, Acros, 98%), l'acide sulfurique (H₂SO₄, Acros, 95-98%), le carbonate de sodium (Na₂CO₃, Prolabo).

Tous les produits commerciaux sont utilisés tels quels, sauf le polyisoprène PI800 et les alcènes utilisés pour la réaction de métathèse qui subissent une étape de purification au préalable.

I.2. Matériels et appareillages

I.2.1. Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN du ^1H et ^{13}C ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier BRUKER AC 400 multinoyaux à 400,13 MHz en RMN ^1H et à 100,62 MHz en RMN ^{13}C ou AC 200 à 200,13 MHz en RMN ^1H . Le nombre d'accumulations est égal à 16 en RMN ^1H et 2048 en RMN ^{13}C . Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par millions (ppm) par rapport au singulet du TMS utilisé comme référence interne ($\delta=0$) dans les échantillons ou mention contraire par rapport au pic du solvant (CDCl_3 , $\delta=7,26\text{ppm}$).

I.2.2. Chromatographie d'exclusion stérique

Les études de chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées dans le THF à température ambiante (débit de $1,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) sur différents jeux de colonnes, selon les masses des produits à analyser : un jeu "fortes masses" = "G5" = PL-gel Mixed C, 60 cm + précolonne de 5 cm PL ; un jeu "masses moyennes" = "C4" = JORDI-gel 500 Å, 5 μm , 50 cm ; un jeu "faibles masses" = "E4" = PL-gel 100 Å, 5 μm , 2x60 cm. Le système de détection comprend un spectrophotomètre UV (UV 1000, Spectra Physics) à longueur d'onde variable, réglé à 254 nm (ou Mode UV) et un réfractomètre différentiel (Waters, modèle 410) (ou Mode RD). L'étalonnage est réalisé par des étalons polystyrène pour les jeux G5 et C4. L'étalonnage du jeu E4 par les n-alcanes conduit à une évaluation des volumes hydrodynamiques des constituants des mélanges exprimés en équivalents méthylène de n-alcanes ($\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$) : $V_h=n\text{ eq-alc}$. Le traitement des résultats permet de connaître les grandeurs moléculaires (\overline{M}_n , \overline{M}_p , I_p) associées à chaque pic (Mode masse) ainsi que la masse au sommet de chaque pic (Mode pic).

I.2.3. Spectroscopie d'absorption IR-TF

Les spectres infrarouge ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier PERKIN-ELMER 1750 sur la région $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

Les échantillons sont analysés soit en solution dans du chloroforme, soit sous forme de gel placé entre deux pastilles de NaCl, pour les caoutchoucs de plus forte masse. Les absorptions reportées sont exprimées en nombre d'ondes (cm^{-1}).

I.2.4. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires (C, H, O, I) ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS, Vernaison, France).

1.2.5. Potentiométrie

Les analyses ont été réalisées sur un appareil Metrohm (Titrino 716 DMS). L'électrode utilisée est une électrode de verre combinée (pH 0-14, 3M KCl, Metrohm).

↳ Dosage d' H_2O_2

A 1 mL de latex sont ajoutés 16 mL d'isopropanol, 2 mL d'acide acétique, 10 mL d'une solution d'iodure de potassium à 3%. Le tout est mis à 60°C pendant 5 minutes. L'iode libéré colorant la solution en orangé, est dosé par une solution 0,1 M de thiosulfate de sodium jusqu'à décoloration.

↳ Dosage du peracide formique

A 1 mL de latex sont ajoutés 16 mL d'isopropanol, 10 mL d'une solution d'iodure de potassium à 3%. Le tout est mis à 60°C pendant 5 minutes. L'iode libéré colorant la solution en orangé, est dosé par une solution 0,1 M de thiosulfate de sodium jusqu'à décoloration.

↳ Dosage du periodate

Méthode n°1 :

A 1 mL de latex sont ajoutés 5 mL de solution tampon de phosphate (pH 7, I=0.05), et 1 mL d'une solution d'iodure de potassium ($0,7 \text{ g.L}^{-1}$) fraîchement préparée. Les ions I_3^- formés sont dosés par une solution de thiosulfate de sodium 0,001 M jusqu'à une coloration jaune. Après l'ajout de 0,2 mL d'empois d'amidon, le dosage est terminé jusqu'à décoloration.

Par cette méthode, l'opalescence du milieu ne permet pas d'apprécier la décoloration.

Méthode n°2 :

2 mL d'une solution 0,5 M d'acide periodique, dilués à 10 mL, sont neutralisés par $NaHCO_3$ (1,5 g de solide ou équivalents) de façon à saturer la solution aqueuse. Un excès d'une solution de AsO_2Na (25 mL d'une solution 0,1 N) est ajouté, ainsi que 1 mL d'une solution aqueuse de KI à 20%. La solution est gardée à température ambiante, dans le noir, pendant 10 à 15 minutes, puis l'excès d'arsénite AsO_2Na est dosé par une solution 0,1 N d'iode.

↳ Dosage de l'acide métachloroperbenzoïque (ou MCPBA)

Dans un ballon de 100 mL, environ 0,3 g de MCPBA de pureté P sont mis en solution dans 40 mL d'isopropanol, 5 mL d'acide acétique et 20 mL de solution d'iodure de potassium (3% wt).

La solution portée au reflux 3 à 4 minutes se colore en pourpre puis est dosée par une solution 0.1 M de thiosulfate de sodium. Ce dosage, renouvelé 4 fois, nous donne une pureté minimum P égale à 60% ($P = (n_{\text{Iode}} \times M_{\text{MCPBA}} \times 100) / 0,3$).

↳ Dosage d'une solution de tertioamylate de sodium

10 mL de solution de tertioamylate, colorée en rose par la phénolphthaléine, sont dosés à l'aide du pHmètre (Trinitro 716 DMS) par une solution 1 N d'acide chlorhydrique.

1.2.6. Analyseurs de dispersions et d'émulsions

➤ *DRC ou taux de caoutchouc sec :*

La DRC des latex est contrôlée après chaque réaction afin de vérifier si aucun précoagulat ne s'est formé. Pour cela, 3 mL de latex sont précipités dans 30 mL de méthanol, puis le coagulat formé est séché sous vide jusqu'à poids constant.

RQ : sur les latex après clivage, les produits solubles ne sont pas pris en compte.

➤ *TSC ou taux de solide :*

La TSC des latex est réalisé par prélèvement d'un volume donné de latex qui est séché sous vide jusqu'à poids constant.

➤ *Évaluation de la stabilité des émulsions :*

↳ Par contrôle visuel : un contrôle visuel de la stabilité est réalisé, en notant à quel moment une démixtion apparaît et à quelle vitesse elle évolue par mesure de la hauteur de la partie concentrée du latex (haut du flacon) par rapport à la totalité du flacon.

↳ Par turbidimétrie : un analyseur macroscopique à balayage vertical, développé par la société Formulacion (Turbiscan MA 1000) utilisant un détecteur proche infrarouge est employé. 5 mL de latex sont placés dans un tube cylindrique en verre et plusieurs balayages optiques sur toute la hauteur du tube sont réalisés régulièrement afin de détecter et restituer sous forme graphique les changements macroscopiques qui ont lieu dans les latex. La transmission et la rétrodiffusion du milieu sont analysées et permettent de visualiser des phénomènes de floculation, de sédimentation, de crémage ou de coalescence.

Dans le cas de nos latex, seule la rétrodiffusion est intéressante, car le milieu est trop opaque pour que des changements soient observés en transmission.

↳ Par mesures ultrasonores : elles permettent également de suivre l'évolution des latex en fonction du temps. Pour cela environ 10 mL de latex sont placés entre deux capteurs à ultrasons, émetteur et récepteur (transducteurs piézoélectriques) séparés par une distance donnée. La mesure consiste à comparer l'onde émise par l'émetteur par rapport à celle transmise par le milieu au récepteur.

Une première mesure est réalisée et enregistrée comme référence. Puis on écarte les capteurs d'une distance connue (entre 2 mm et 5 mm) et l'on effectue plusieurs mesures en fonction du temps, ce qui nous donne les valeurs de vitesse et d'amplitude du signal transmis par le latex.

➤ *Observation de changement en termes de taille des particules :*

↳ Granulomètre : la taille des particules des latex ainsi que leur distribution est mesurée à l'aide d'un granulomètre laser de la gamme Coulter LS 230 qui permet une analyse de particules de tailles comprises entre 0,04 et 2 μm . Quelques gouttes de latex sont introduites dans la cuve où de l'eau de ville circule, sous ultrasons ou non, et une analyse submicronique par diffusion est réalisée en quelques secondes. Les données issues du signal lumineux sont converties en distributions granulométriques, présentés sous la forme de distributions en volume, en surface ou en nombre.

↳ Turbidimétrie : Le turbiscan permet également de voir si la taille des particules évolue, en effet si un point isobestique (point d'intersection de toutes les courbes) apparaît sur la ligne de base, cela signifie que seule une migration des particules intervient (crémage ou sédimentation) sans que la taille des particules ne varie.

↳ Microscopie à force atomique : par microscopie AFM, il est possible de connaître la taille des particules de latex. Pour cela, le latex, dilué, est placé sur une plaque de silicium, passé au tourneur puis séché. La mesure, faite en mode topographique, permet d'obtenir une image ainsi que le profil de la surface du support occupée par les particules.

1.2.7. Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'appareil utilisé (TA DSC 2010) se rattache à la catégorie des DSC avec cellule type contact. L'échantillon et la référence (capsule vide) placés dans une coupelle en aluminium sont posés sur une plaque de constantan, dans un four. Sans traitement thermique préalable, on les refroidit jusqu'à -100°C à l'aide d'azote liquide, puis le four est chauffé à une vitesse constante de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à une température de $+100^{\circ}\text{C}$.

II. Réactions en solution pour la transformation de cis-1,4-PI en TPI

II.A. Réaction de métathèse sur un cis-1,4-PI

II.A.1. Synthèse et purification des produits de départ

II.A.1.1. Polyisoprène synthétique (PI800)

Environ 4 g de polymère sont mis en solution dans 100 mL de dichlorométhane, puis précipités dans le méthanol après concentration à l'évaporateur rotatif de la solution. Cette opération est renouvelée au moins une fois, puis le polymère récupéré est séché sous vide, jusqu'à poids constant.

RMN¹H (CDCl₃):

PI800 : 1.67 ppm (cis) et 1.60 ppm (trans) (3H, CH₂-); 2.02 ppm (4H, CH₂-); 5.11 ppm (1H, CH =)
2,6-di-tert-butyl-4-méthyl phénol : 1.43 ppm (9H, -C(CH₃)₃); 2.25 ppm (3H, Ar-CH₃); 5 ppm (1H, -C-OH); 6.98 ppm (1H, -C-H)

SEC :

PI800 : $M_p = 800000$ (masse donnée par le fournisseur)

2,6-di-tert-butyl-4-méthyl phénol (G5) : Mode RD : $M_n = 300$

II.A.1.2. Le solvant et les réactifs

Les purifications suivantes sont réalisées très peu de temps avant la réaction de métathèse (la veille ou le jour même) : le chlorobenzène est distillé sur P₂O₅, sous azote et conservé sur tamis moléculaire 4Å, l'acétate de méthyle est purifié par distillation simple. Le reste des réactifs est utilisé sous leur forme commerciale.

II.A.1.3. Les agents de transfert de chaîne

- Synthèse du 4-méthyl-1-octène (MO)

Il est préparé par réaction de Wittig-Schöllkopf qui consiste à faire réagir le n-butylidènetriphénylphosphorane sur la pentan-2-one. Cette réaction nécessite la préparation préalable du n-butylidènetriphénylphosphorane par action du tertio-amylate de sodium sur le bromure de n-butyltriphénylphosphonium.

✎ Préparation du bromure de n-butyltriphénylphosphonium

Dans un réacteur d'un litre, muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant surmonté d'une garde de silica gel, 2 moles (274 g) de bromure de n-butyle sont ajoutés à 1 mole (262 g) de triphénylphosphine, l'excès de bromure de n-butyle jouant le rôle de solvant. Le mélange est porté au reflux pendant 2 h. Le sel de phosphonium obtenu sous forme d'une masse blanche est soigneusement écrasé, filtré, puis lavé avec du benzène chaud avant d'être séché sous vide. Pf = 236°C (litt : 240-243°C)

↳ Préparation du tertio-amylate de sodium (t-AmONa)

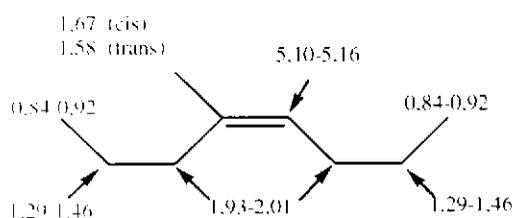
Dans un tricol d'un litre, muni d'une ampoule à addition de 250 mL et d'un réfrigérant surmonté d'une garde de silica gel, 30-35 g de sodium (coupé en dés fins) sont introduits dans 450 mL de benzène et le tout est porté à reflux pendant 2 heures puis refroidi. Une solution 1.8 M de t-AmONa dans le benzène est alors préparée par addition goutte à goutte de 1.125 moles (124 mL) d'alcool tertio-amyle sur la solution refroidie, puis le mélange est porté au reflux pendant 90 h. La concentration en t-AmONa est déterminée par dosage acido-basique à l'aide d'une solution de HCl 1N.

↳ Réaction de Wittig-Schöllkopf

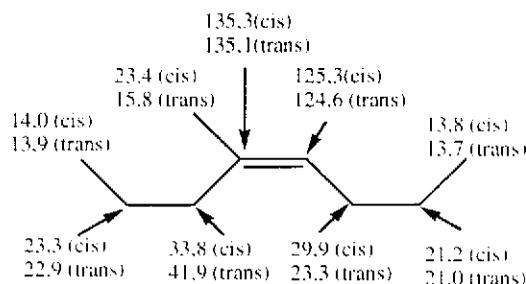
Dans un réacteur de 1 litre, muni d'une agitation mécanique, d'une ampoule à addition et d'un réfrigérant surmonté d'une garde de silica gel, le t-AmONa (0,45 mole) est ajouté à une suspension de bromure de n-butyltriphénylphosphonium (0,5 mole) dans 200 mL de benzène. Le mélange est porté à reflux pendant 24 h, puis ramené à température ambiante. La pentan-2-one (0,45 mole) est ensuite introduite goutte à goutte. La réaction est poursuivie au reflux pendant 24 h. Le mélange réactionnel est distillé rapidement sous pression réduite, l'oxyde de triphénylphosphine formé restant dans le réacteur et le 4-méthyl-4-octène est purifié par distillation sur sodium.

4-méthyl-4-octène : Eb(1000mb) = 140°C. Rendement = 70%, %Cis = 60, %Trans = 40

RMN ¹H (CDCl₃, TMS) :



RMN ¹³C (CDCl₃, TMS) :



SEC(E4) : Mode RD : Vh = 8 eq-ale

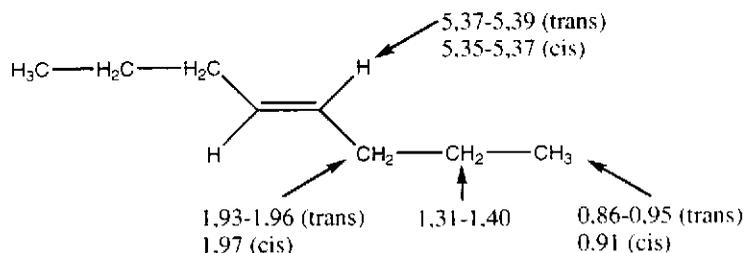
Avant utilisation, le 4-méthyl-4-octène est laissé au reflux sur sodium au moins 2 heures, puis distillé sous flux d'azote.

- L'oct-4-ène (O)

L'oct-4-ène est un produit commercial, utilisé après distillation.

L'analyse RMN ¹H montre que l'octène est à forte proportion trans, bien qu'il soit difficile de calculer précisément ces proportions, les massifs attribuables aux motifs cis et trans se chevauchant. Le fournisseur annonce cependant une proportion trans supérieure à 98%.

RMN (CDCl₃) :



- L'hex-3-ène dioate de diméthyle (DMHD)

Dans un réacteur de 500 mL, muni d'une ampoule à addition, d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant surmonté d'une garde, sont introduits 0,25 mole d'acide dihydromuconique, 1,5 moles de méthanol absolu, 150 mL de toluène. 4 mL d'acide sulfurique concentré sont ajoutés à la solution précédente qui est ensuite laissée au reflux pendant 24 heures.

Après refroidissement, le mélange est versé dans 400 mL d'eau distillée. La phase aqueuse est décantée et lavée par 3 fois 75 mL d'éther. Les phases organiques sont réunies et lavées avec une solution saturée de Na₂CO₃ puis à l'eau distillée et séchées sur MgSO₄. Après filtration et élimination des solvants à l'évaporateur rotatif, le diester est recueilli après distillation fractionnée sous pression réduite sur une colonne à bande tournante.

p.c : 65°C (0,27 mbar) / Rendement après purification ~ 75%

RMN ¹H (CDCl₃) : 3,1 ppm (dd, 4H, -CH₂-) ; 3,7 ppm (s, 6H, -CO-O-CH₃) ; 5,7 ppm (ddd, 2H, -CH=).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 37,7 ppm (-CH₂-) ; 51,9 ppm (-CH₃) ; 126 ppm (-CH=) ; 171,9 ppm (-CO-).

Tableau n°1 : Quantité de réactifs utilisés lors des différents essais de dégradation par métathèse.

Essai n°	I/WCl ₆	I/CTA	CTA	τ_e	[WCl ₆]
a	15	-	-	0,6	0,1M
b	7,5	1	MO	0,6	0,1M
c	7,5	1	O	0,6	0,1M
d	30	50	DMHD	1,17	0,1M
e	30	10	DMHD	6	0,1M
f	7,5	10	DMHD	15	0,1M
g	7,5	-	-	15	0,1M
1 ^{a)b)}	15	-	-	8	1M
2 ^{a)}	15	-	-	10	1M
3 ^{a)}	15	-	-	12	1M
4 ^{a)}	15	10	O	8	1M
5 ^{a)}	15	10	O	10	1M
6 ^{a)c)}	15	10	O	10	1M
7 ^{a)}	15	10	O	12	1M
8 ^{a)}	30	50	O	10	0,1M
9 ^{a)}	30	10	O	10	0,1M
10 ^{a)}	15	10	O	10	0,1M

Le nPrOAc est utilisé comme activateur pour les essais a-g et est remplacé par MeOAc pour les essais 1-20

a) MeOAc est utilisé comme agent stabilisant en remplacement du nPrOAc

b) WCl₆ est introduit avant SnMe₄

c) le CTA est introduit en dernier

Avec I = motif isoprène,

CTA = agent de transfert de chaîne,

MO = 4-méthyl-oct-4-ène. O = oct-4-ène.

DMHD = hex-3-ène dioate de diméthyle.

τ_e = moles d'ester / moles de WCl₆ (calcul p 82, § A.II.1),

et [polyisoprène] = 0,3 M.

II.A.2. Réaction de métathèse

A une solution de polymère (15 mL à 0,3 mol.L⁻¹) dans le chlorobenzène est ajoutée la quantité voulue d'agent de transfert de chaîne (CTA) puis le méthylacétate, le tétraméthylétain et enfin l'hexachlorure de tungstène en solution dans le chlorobenzène (quantités données dans le tableau n°1). Ces opérations s'effectuent en boîte à gants, sous atmosphère inerte. Les solutions sont placées dans un bain thermostaté à 60°C, sous agitation magnétique dans lequel elles sont maintenues pendant 24 heures.

II.A.3. Traitement des produits dégradés

Au bout de 24 heures, la réaction est arrêtée par addition d'1 mL de méthanol servant à l'oxydation du catalyseur n'ayant pas réagi, puis les solutions sont précipitées dans 150 mL de méthanol, auquel sont ajoutés environ 3 mL d'ammoniaque correspondant à la décoloration au jaune des solutions. La solution est concentrée, le résidu est ensuite repris par 100 mL de chloroforme. La solution ainsi obtenue est lavée par 3 fois 100 mL d'un mélange eau/ammoniaque (200 mL / 3 mL), la forme oxydée du système catalytique étant éliminée dans la phase aqueuse. La phase organique est ensuite décantée, séchée sur MgSO₄ et enfin concentrée à l'évaporateur rotatif et séchée sous vide.

II.B. Etude de la réaction de clivage à l'acide periodique sur des modèles du caoutchouc époxydé

II.B.1. Modèles du caoutchouc époxydé

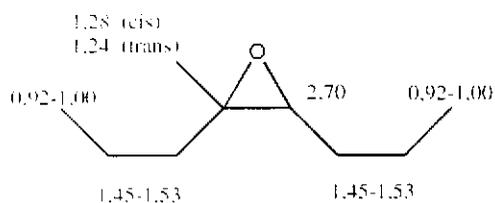
II.1.1. Mélange 4-méthyl-oct-4-ène (1) / 4,5-époxy-4-méthyl-octane (2)

- (1) est préparé par réaction de Wittig-Schöllkopf qui consiste à faire réagir le n-butyldiènetriphénylphosphorane sur le carbonyle adéquat. Cette réaction nécessite la préparation préalable du n-butyldiènetriphénylphosphorane par action du tertio-amylate de sodium sur le bromure de n-butyltri-phénylphosphonium (voir II.A.1.3, p196).

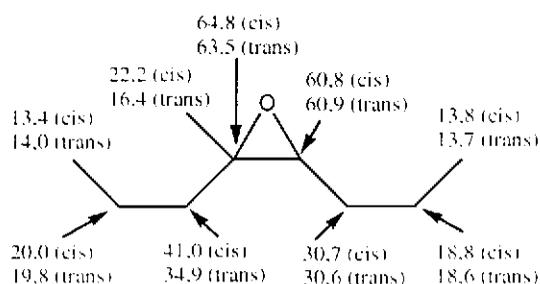
- Epoxydation partielle du 4-méthyl-oct-4-ène

Dans un tricol, placé dans un bain à 0°C et muni d'un agitateur et d'une ampoule à addition, 7.1 mmoles (2,05 g) d'acide m-chloroperbenzoïque dissous dans 30 mL de dichlorométhane sont ajoutées goutte à goutte à 31,7 mmoles d'alcène en solution dans 80 mL de dichlorométhane. La réaction est poursuivie pendant 6 h. La consommation du peracide est contrôlée par un test sur bandelettes peroxyde, l'excès éventuel du peracide est détruit par addition de faibles proportions de Na₂S₂O₃. Le mélange réactionnel est lavé avec une solution saturée de NaHCO₃ et à l'eau jusqu'à pH neutre, pour extraire l'acide m-chlorobenzoïque (MCBA). La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Après filtration et évaporation du dichlorométhane, le mélange est conservé et analysé tel quel.

RMN ¹H (CDCl₃, TMS) :



RMN ¹³C (CDCl₃, TMS) :



2

et signaux du 4-méthyl-oct-4-ène (voir plus haut).

$$4,5\text{-époxy-4-méthyl-octane} / 4\text{-méthyl-oct-4-ène} = (I_{\delta H=2,70}) / (I_{\delta H=5,10}) = 37/63$$

$$\underline{1}(\text{cis}) / \underline{1}(\text{trans}) = (I_{\delta H=1,28}) / (I_{\delta H=1,24}) = 58/42$$

$$\underline{2}(\text{cis}) / \underline{2}(\text{trans}) = (I_{\delta H=1,67}) / (I_{\delta H=1,58}) = 56/44$$

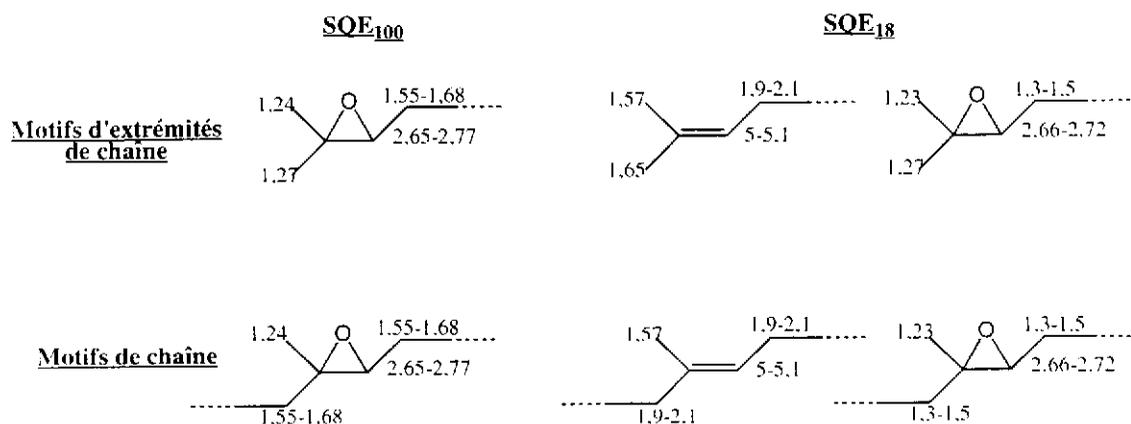
SEC(E4) : Mode RD : Vh = 8 (1), 11 (2) cq-alc

II.B.1.2. Squalènes époxydés (SQE₁₀₀ et SQE₁₈)

Dans un tricol, placé dans un bain à 0°C, et muni d'un agitateur et d'une ampoule à addition, une quantité d'acide m-chloroperbenzoïque (MCPBA) (voir tableau n°2) dissous dans le dichlorométhane est ajoutée goutte à goutte au squalène en solution dans le dichlorométhane. La réaction est poursuivie pendant 6 h. La consommation du peracide est contrôlée par un test sur bandelettes peroxyde, l'excès éventuel du peracide est détruit par addition de faibles proportions de Na₂S₂O₃. Le mélange réactionnel est lavé avec une solution saturée de NaHCO₃ et de l'eau jusqu'à pH neutre, pour extraire l'acide m-chlorobenzoïque.

La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Après filtration et évaporation du dichlorométhane, le produit époxydé est conservé et analysé tel quel.

RMN¹H (CDCl₃, TMS) :



- Unités isopréniques : (1-τ)%=0 (SQE₁₀₀)

=82 (SQE₁₈)

- Unités époxydées : (τ)%=100 (SQE₁₀₀)

=18 (SQE₁₈)

avec $\tau = I_{2,71} / (I_{2,71} + I_{5,1})$

SEC(E4) : Mode RD : Vh = 23 eq-alc (SQ).

=24 eq-alc (SQE₁₀₀).

=22 eq-alc (SQE₁₈)

Tableau n°2 : Conditions opératoires utilisées pour l'époxydation du squalène dans CH₂Cl₂

Essai n°	n _{SQ} (mmoles)	[C ₅ H ₈] (mol.L ⁻¹)	r	[MCPBA] (mol.L ⁻¹)	Rdt (%)*	τ (%)
1	12	0.25	1	0.25	98	100
2	44	0.54	0.17	0.09	100	18
3	88	1.0	0.19	0.1	94	19

Avec T(°C)=0, t(h)=6

r = rapport réactif / doubles liaisons

Tableau n°3 : Epoxydation du PI30 et du PI800

Essai	m _{MCPBA} (g)	V _{CHCl3} (mL)
PI30	-	-
PI30E ₄	1,5	15,5
PI30E ₉	3	31
PI30E ₁₃	4,6	70
PI30E ₁₇	6,1	62
PI30E ₂₁	7,6	120
PI30E ₂₆	9,2	130
PI30E ₉₇	34,2	344

Essai	m _{PI} (g)	m _{MCPBA} (g)	V _{CHCl3} (mL)
PI800	-	-	-
PI800E ₁	3,1	0,13	176
PI800E ₂	3,1	0,26	176
PI800E ₄	9,6	1,69	588

II.B.1.3. Polyisoprènes synthétiques époxydés de faible poids moléculaire (PI30E τ)

A une solution de polyisoprène, utilisé sans purification préalable (126 mmoles, 8.6 g) dans 150 mL de chloroforme anhydre fraîchement distillé, maintenue sous argon statique, placée dans un bain de glace ($T^{\circ}\sim 0^{\circ}\text{C}$), est ajoutée rapidement une solution contenant la quantité de peracide (MCPBA) voulue dans un volume de chloroforme (tableau n°3).

Le mélange réactionnel est maintenu à l'abri de la lumière durant 5 heures. La consommation du peracide est contrôlée par un test sur bandelettes peroxyde, l'excès éventuel du peracide est détruit par addition de faibles proportions de Na_2SO_3 . Le mélange réactionnel est lavé avec une solution 5% NaHCO_3 pour extraire l'acide m-chlorobenzoïque (MCBA). Après séchage sur CaCl_2 et filtration, le produit brut est précipité dans le méthanol puis séché au dessiccateur sous vide à 40°C .

RMN¹H (CDCl₃) du polyisoprène commercial de départ (LIR30) :

motifs 1,4 : 1.67/1.60 ppm (cis/trans= $I_{1.67}/I_{1.60}=79/21$) (3H, $\underline{\text{CH}_2}$ -); 2.03 ppm (4H, $\underline{\text{CH}_2}$ -); 5.1 ppm (1H, CH =);
motifs 3,4 : 1.36 ppm (2H, $-\underline{\text{CH}_2}$ -); 1.62 ppm (3H, $\underline{\text{CH}_3}$ -); 2.0 ppm (1H, $-\text{CH}-$); 4.75 et 4.68 ppm (2H, $\text{CH}_2=$).

RMN¹H (CDCl₃) du motif 1,4 époxydé :

1.28(cis) et 1.24(trans) ppm (3H, $\underline{\text{CH}_2}$ -C-O); 1.3-1.5 ppm (4H, $-\underline{\text{CH}_2}$ -); 2.68 ppm (1H, CH-O).

SEC(G5) : Mode RD : $\overline{\text{Mn}} = 27200$, $I_p=1.16$ pour le LIR30 ; voir tableau II.2 pour les PI30E τ

II.B.1.4. Polyisoprènes synthétiques époxydés de haut poids moléculaire (PI800E τ)

- Purification du polymère : la quantité désirée de polymère est mise en solution (30-40 g.L⁻¹) dans le dichlorométhane puis précipitée dans le méthanol, cette opération est renouvelée 1 à 2 fois, puis le caoutchouc est séché sous vide.

RMN¹H (CDCl₃) : 1.67 ppm (cis) et 1.60 ppm (trans) (3H, $\underline{\text{CH}_2}$ -); 2.02 ppm (4H, $\underline{\text{CH}_2}$ -); 5.11 ppm (1H, CH =)

SEC : $\overline{\text{Mw}} = 800000$ (masse donnée par le fournisseur)

- Epoxydation : dans un tricol, placé dans un bain à 0°C et muni d'un agitateur et d'une ampoule à addition, une quantité d'acide m-chloroperbenzoïque (tableau n°3) dissoute dans le chloroforme est ajoutée goutte à goutte au polymère en solution dans le chloroforme. La réaction est poursuivie pendant 6 h. La consommation du peracide est contrôlée par un test sur bandelettes peroxyde, l'excès éventuel du peracide est détruit par addition de faibles proportions de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Le mélange réactionnel est lavé avec une solution saturée de NaHCO_3 pour extraire l'acide m-chlorobenzoïque (MCBA). Après séchage sur MgSO_4 et filtration, le produit brut est précipité dans le méthanol puis séché au dessiccateur, sous vide.

RMN¹H (CDCl₃) : 1.27(cis) ppm (3H, $\underline{\text{CH}_2}$ -C-O); 1.4-1.6 ppm (4H, $-\underline{\text{CH}_2}$ -); 2.67 ppm (1H, CH-O).

SEC : non réalisable car les polymères sont insolubles dans le THF

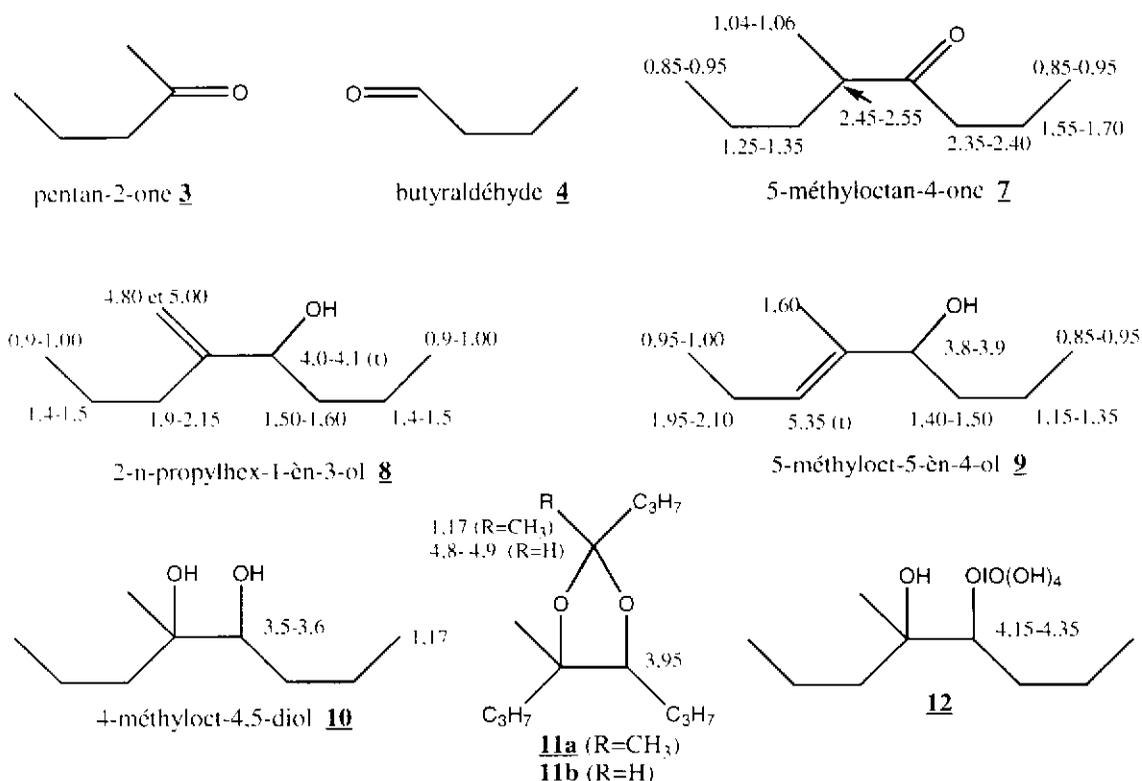
II.B.2. Identification des produits issus de l'action de l'acide periodique en solution sur les modèles du NR époxydé

II.B.2.1. Action de l'acide periodique sur le mélange 4-méthyl-oct-4-ène/

4,5-époxy-4-méthyl-octane dans le THF

Dans un tricol, placé dans un bain à 30°C, équipé d'un réfrigérant, d'une garde de chlorure de calcium (CaCl₂), d'une agitation magnétique et d'une ampoule à addition, l'acide periodique (3,1 mmoles), mis en solution dans 40 mL de THF est ajouté goutte à goutte à 13,9 mmoles (2 g) d'un mélange 4-méthyl-oct-4-ène/4,5-époxy-4-méthyl-octane en proportion 37/63. La réaction est poursuivie pendant 6 heures, puis l'acide iodique formé est séparé par filtration et le produit est lavé par une solution saturée de NaHCO₃ et de l'eau jusqu'à pH neutre. Les phases aqueuses de lavage, ayant entraîné du THF, sont extraites au dichlorométhane 3 fois à volume équivalent CH₂Cl₂/H₂O. Les phases organiques THF, CH₂Cl₂ sont réunies, séchées sur MgSO₄ et concentrées à l'évaporateur rotatif.

RMN ¹H (CDCl₃) : Aux signaux du 4-méthyl-oct-4-ène se superposent ceux de la pentanone **3**, du butyraldéhyde **4** et en faible proportion ceux attribuables à la cétone **7**, aux alcools allyliques **8**, **9**, aux diols **10** et à ses dérivés **11** et **12** (figure II.B.6 p100) :



SEC(E4) : Mode RD : Vh (eq-alc) : 5.01 (**4**) ; 5.9 (**3**) ; 7.6 (**1**)

II.B.2.2. Action de l'acide periodique et de l'acide formique dans le THF
sur les squalènes époxydés (SQE₁₈ et SQE₁₀₀)

Dans un tricol, placé dans un bain à 30°C, équipé d'un réfrigérant, d'une garde de chlorure de calcium (CaCl₂), d'une agitation magnétique et d'une ampoule à addition, l'acide formique ou l'acide periodique (en quantité souhaitée, voir tableau n°4), mis en solution dans 40 mL de THF, sont ajoutés goutte à goutte à 5 mmoles (2 g) de squalène époxydé.

La réaction est poursuivie pendant 6 heures, puis l'acide iodique formé est séparé par filtration et le produit est lavé par une solution saturée de NaHCO₃ et de l'eau jusqu'à pH neutre. Les phases aqueuses de lavage, ayant entraîné du THF, sont extraites au dichlorométhane 3 fois à volume équivalent CH₂Cl₂/H₂O. Les phases organiques THF, CH₂Cl₂ sont réunies, séchées sur MgSO₄ et concentrées à l'évaporateur rotatif.

RMN ¹H (CDCl₃) :

- Les spectres des produits issus du traitement à l'acide formique sont identiques à ceux des produits de départ :
- Les spectres des produits issus du traitement à l'acide périodique sont donnés sur les figures II.B.7 p104 (SQE₁₀₀) et II.B.9 p106 (SQE₁₈).

SFC (E4) : voir figures II.B.8 p104 (SQE₁₀₀) et II.B.10 p106 (SQE₁₈)

Tableau n°4 : Conditions opératoires utilisées pour les réactions de l'acide formique ou de l'acide periodique sur le squalène époxydé dans le THF

Essai n°	Produits traités	Réactif	n (mmoles)	Rdt* (%)
1	SQE ₁₀₀	HCOOH	29	82
2	SQE ₁₀₀	H ₅ IO ₆	29	non mesuré
3	SQE ₁₈	HCOOH	5	91
4	SQE ₁₈	H ₅ IO ₆	5	79

Avec r = rapport molaire réactif / époxydes = 1, T(°C)=30, t(h)=6

n = nombre de moles de réactif

* Rdt = rendement en produit = masse de produit récupéré après réaction / masse de squalène époxydé au départ

Tableau n°5 : Conditions opératoires utilisées pour les réactions d'oxydation du squalène dans le THF

Essai n°	[H ₂ IO ₆] (mol.L ⁻¹)	[HCOOH] (mol.L ⁻¹)	[squalène] (mol.L ⁻¹)	T (°C)	Rdt (%)*
1	1,2	-	0,2	18	-
2	0,7	-	0,1	30	88
3	0,7	0,7	0,1	30	88
4	-	0,7	0,1	30	88

Avec r = rapport réactif / doubles liaisons = 1, t(h) = 6.

* Rdt = rendement en produit = masse de produit récupéré après réaction / masse de squalène au départ

Tableau n°6 : Caractéristiques des prélèvements réalisés lors des oxydations des PI800Eτ

Essai n°1

t(h)	τ (%)	τ' (%)	\overline{Mn}^*	\overline{Mp}^*	Ip
0,5	1	1	4460	8563	1,92
1	3	1	2309	6807	2,95
2	2	1	1924	7156	3,72
4	2	1	2285	6573	2,88
6	2	0	4233	10016	2,37

Essai n°2

t(h)	τ (%)	τ' (%)	\overline{Mn}^*	\overline{Mp}^*	Ip
0,5	0	2	2770	4427	1,60
1,08	0	3	1704	4389	2,58
2	0	3	1508	4255	2,82
4,25	0	3	1812	5514	3,04
6,08	0	3	3317	6283	1,89

Essai n°3

t(h)	τ (%)	τ' (%)	\overline{Mn}^*	\overline{Mp}^*	Ip
0,5	0	1	5174	10405	2,01
1	0	1	5267	9879	1,88
2,42	0	1	5341	9970	1,87
4	0	1	6407	18405	2,87
6	0	1	5141	9621	1,87

Essai n°4

t(h)	τ (%)	τ' (%)	\overline{Mn}^*	\overline{Mp}^*	Ip
0,58	0	1	8248	16509	2,00
1	0	1	7698	15900	2,07
2,17	0	1	8315	15658	1,88
4	0	1	8362	16000	1,91
6	0	1	7765	15866	2,04

τ = taux d'époxydes, donné par : $\tau = I_1 / (I_1 + I_2)$, avec :

I₁ = intégration du massif correspondant aux protons de l'époxyde

I₂ = intégration du massif correspondant aux protons éthyléniques

τ' = taux d'aldéhydes, défini comme τ avec I₁ = intégration du massif correspondant aux protons de l'aldéhyde

* Grandeurs moléculaires calculées à l'aide des masses données en équivalents polystyrène par l'analyse SEC et le paramètre de Benoit (annexe n°1)

II.B.2.3. Sélectivité de la réaction vis-à-vis des oxiranes

Action de l'acide periodique sur le squalène (SQ)

Dans un tricol, placé dans un bain à 30°C, équipé d'un réfrigérant, d'une garde de chlorure de calcium (CaCl₂), d'une agitation magnétique et d'une ampoule à addition, 30 mmoles d'acide formique et/ou 30 mmoles d'acide periodique (voir tableau n°5), mis en solution dans 40 mL de THF, sont ajoutés goutte à goutte à 5 mmoles de squalène (soit 30 mmoles de doubles liaisons). La réaction est poursuivie pendant 6 heures, puis l'acide iodique formé est séparé par filtration et le produit est lavé par une solution saturée de NaHCO₃ et de l'eau jusqu'à pH neutre. Les phases aqueuses de lavage, ayant entraîné du THF, sont extraites au dichlorométhane 3 fois à volume équivalent CH₂Cl₂/H₂O. Les phases organiques THF, CH₂Cl₂ sont réunies, séchées sur MgSO₄ et concentrées à l'évaporateur rotatif.

RMN ¹H (CDCl₃) : voir figure II.B.12 et tableau II.B.5 p110 SEC (E4) : voir figure II.B.13 p112

II.B.3. Oxydation des polyisoprènes époxydés PIE

II.B.3.1. Oxydation du PI30E₄ et PI800E₄ dans le chloroforme [47]

Dans un tricol, placé dans un bain à 50°C, et muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule à addition, 22 ou 29 mmoles (1,5 g ou 2 g) de PI30E₄ ou de PI800E₄ sont mis en solution dans 150 mL de chloroforme. L'acide periodique en quantité stœchiométrique par rapport aux époxydes mis en solution dans 2 mL d'éthanol et 10 mL de toluène est ajouté goutte à goutte à la solution précédente. La réaction est poursuivie pendant 6 h, puis la solution est précipitée dans 10 fois son volume de méthanol. Le résidu est repris au dichlorométhane et analysé après évaporation du solvant.

II.B.3.2. Oxydation des PI800E₇ et du PI dans le THF [46]

Dans un tricol, placé dans un bain à 30°C, équipé d'un réfrigérant, d'une garde de chlorure de calcium (CaCl₂), d'une agitation magnétique et d'une ampoule à addition, l'acide periodique en quantité stœchiométrique par rapport aux époxydes (τ), mis en solution dans 5 mL de THF est ajouté goutte à goutte à 2 g de polymère en solution dans 55 mL de THF. La réaction est poursuivie pendant 6 heures, puis l'acide iodique formé est séparé par filtration ou décantation et la solution est précipitée dans 10 fois son volume en méthanol. Le résidu, repris au dichlorométhane, est analysé après évaporation du solvant. Durant la réaction, des prélèvements de 10 mL, précipités dans 100 mL de méthanol, sont réalisés afin de suivre la cinétique de réaction.

RMN ¹H (CDCl₃) : voir tableau n°6. II.B.6 et figure II.B.14 p116 pour le produit issu de l'oxydation du PI800E₄
SEC(G5) : Mode RD : voir tableau n°6. II.B.6 p116 et figure II.B.15 p119 pour le produit issu de l'oxydation du PI800E₄

Partie expérimentale

Tableau n°7 : Oxydation du polyisoprène PI800 par des solutions d'acide periodique (THF)

Essai n°	τ_3 (%)	$[H_5IO_6]$ (mol.L ⁻¹)	\overline{M}_n *	\overline{M}_p *	I_p
1	8	0,02	4135	7203	1,74
2	4	0,01	5673	9862	1,74
3	2	0,005	9032	18204	2.02

Avec les caractéristiques des produits dégradés des différents prélèvements réalisés :

Essai n°1

t(h)	τ (%)	τ' (%)	\overline{M}_n *	\overline{M}_p *	I_p
0,5 ^f	0	0	a)	a)	a)
1 ^f	1	1	a)	a)	a)
2	1	1	5235	9635	1,84
4	1	1	3826	6881	1.80
6	1	1	4135	7203	1,74

Essai n°2

t(h)	τ (%)	τ' (%)	\overline{M}_n *	\overline{M}_p *	I_p
0,5	0	0	24696	57506	2.33
1,08	0	0	10673	22418	2.10
2	0	0	7350	14914	2.03
4,25	0	1	5899	12100	2.05
6,08	0	1	5673	9862	1,74

Essai n°3

t(h)	τ (%)	τ' (%)	\overline{M}_n *	\overline{M}_p *	I_p
0,5 ^f	0	0	a)	a)	a)
1 ^f	0	0	12268	24589	2,00
2,42	0	1	9501	19062	2.01
4 ^f	0	0	9105	20402	2.24
6	0	0	9032	18204	2.02

Avec :

τ : rapport acide periodique / doubles liaisons

τ = taux d'époxydes, donné par : $\tau = I_1 / (I_1 + I_2)$, avec :

I_1 = intégration du massif correspondant aux protons de l'époxyde

I_2 = intégration du massif correspondant aux protons éthyléniques

τ' = taux d'aldéhydes, défini comme τ avec I_1 = intégration du massif correspondant aux protons de l'aldéhyde

* Grandeurs moléculaires calculées à l'aide des masses données en équivalents polystyrène par l'analyse SEC et le paramètre de Benoit (annexe n°1)

a) produits insolubles dans le THF

f = prélèvements filtrés avant précipitation dans le méthanol

II.B.3.3. Action de l'acide periodique sur le polyisoprène PI800 dans le THF

Dans un tricol, placé dans un bain à 30°C, équipé d'un réfrigérant, d'une garde de chlorure de calcium (CaCl₂), d'une agitation magnétique et d'une ampoule à addition, l'acide periodique en quantité voulue par rapport aux doubles liaisons (τ_3 , tableau n°7), mis en solution dans 5 mL de THF, est ajouté goutte à goutte à 2 g de polymère en solution dans 55 mL de THF. La réaction est poursuivie pendant 6 heures, puis l'acide iodique formé est séparé par décantation et la solution est précipitée dans 10 fois son volume en méthanol. Le résidu, repris au dichlorométhane est séché sous vide et analysé.

Durant la réaction, des prélèvements d'environ 6 mL, précipités dans 60 mL de méthanol dans lequel l'acide iodique est soluble, sont réalisés afin de suivre la cinétique de réaction.

RMN¹H (CDCl₃) : voir tableau n°7 et II.B.7 p120

SEC(G5) : Mode RD : voir tableau n°7 et II.B.7 p120

III. Réactions sur le latex de caoutchouc naturel (NR)

III.1. Etude de stabilité des latex dans les conditions du clivage à l'acide periodique

III.1.1. Préparation des latex de NR stabilisés au bérol

Les expériences en pHmétrie sont conduites dans un réacteur double enveloppe, à fond plat et à circulation de fluide thermostaté. Ce réacteur est équipé d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique, d'une sonde de température, d'une électrode de pH et d'une entrée pour l'addition par pompe peristaltique à débit contrôlé. Le fluide de circulation est thermostaté par un ultracryothermostat à circulation (Julabo, modèle F81-HP).

- Dilution et ajout de tensioactif : différents latex sont utilisés, pour lesquels la DRC est fixée à 20% (sauf mentionné) et la quantité de tensioactif varie de 0 à 10 phr ("per hundred rubber", 10 phr = 10 g de tensioactif pour 100 g de caoutchouc). Les quantités de tensioactif nécessaires à chaque concentration sont données dans le tableau qui suit, pour le cas où 100 mL de latex sont préparés :

Quantité de bérol (phr)	0	0,3	0,5	0,8	1	3	5	10
Masse (g)	0	0,05	0,09	0,14	0,18	0,55	0,92	1,83

64 mL d'une solution de la quantité de tensioactif désirée dans l'eau distillée sont ajoutés à 36 mL du latex de départ de DRC proche de 55% (soit 55 g de polyisoprène pour 100 g de latex). Généralement préparé la veille, le latex est laissé sous agitation toute la nuit.

- Evaluation de la DRC : la DRC est vérifiée avant chaque réaction (§ 1.2.6 p191).

- Elimination de l'ammoniac du latex : 40 mL du latex précédemment préparé sont mis dans le réacteur double enveloppe décrit ci-dessus. Par programmation du cryothermostat, la température du réacteur initialement réglée sur 30°C, passe à 60°C en 30 minutes, de manière régulière puis est stabilisée à 60°C pendant 15 minutes. Un suivi du pH du latex en fonction du temps est alors possible.

- Mise à température du latex : le cryothermostat est réglé sur la température d'étude voulue et le latex désammoniaqué ou non est laissé à température pendant au moins 15 minutes durant lesquelles un contrôle de la température du latex est réalisé jusqu'à ce que celle-ci soit égale à +/- 3°C à celle escomptée.

III.1.2. Suivi de la stabilité des latex en fonction de l'acidité de la phase aqueuse

↳ Suivi du pH lors de l'addition d'acide sur les latex stabilisés au bérol

Au latex, désammoniaqué ou non, et mis à température, est ajoutée une solution d'acide (formique, periodique ou iodique) à vitesse d'addition régulière (0.5 ou 0.1 mL.min⁻¹) et sous agitation constante, le pHmètre relevant le pH en fonction du volume ajouté.

RQ : une étude similaire a été réalisée sur une solution de tensioactif sans latex dans des conditions de concentration équivalentes à celles lors de l'étude sur un latex à 3 phr de bérol, soit 0.22 g de bérol pour 40 mL d'eau distillée. Le dosage se fait après une montée en température équivalente à celle réalisée lors de l'élimination de l'ammoniac et une stabilisation de la température à 60°C. La même réaction est réalisée avec le brij 58 (fiche technique annexe n°4).

↳ Suivi du pH en fonction du temps à une concentration donnée en acide

Au latex, désammoniaqué ou non, et mis à température, est ajouté un volume donné (calculé par rapport à la concentration en acide souhaitée) d'une solution d'acide (formique, periodique ou iodique) à vitesse d'addition régulière (0,5 ou 0.1 mL.min⁻¹) et sous agitation constante. La concentration en acide ainsi fixée, l'évolution du pH en fonction du temps est suivi pendant au moins 24 heures.

III.1.3. Comportement du tensioactif dans les conditions de la réaction

A trois solutions de bérol (~0.22 g de bérol dans 30 mL d'eau, [bérol]=0.008M, concentration équivalente à celle des réactions sur latex de DRC 20% et à 3phr de tensioactif) sont ajoutés respectivement l'acide formique (solution 1), l'acide periodique (solution 2) ou les deux (solution 3, tableau n°8).

Placées dans des tricol de 100 mL équipés d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, ces solutions sont chauffées à 60°C pendant 24 heures puis concentrées à l'évaporateur rotatif. Les résidus sont séchés sous vide et analysés.

Tableau n°8 : Conditions opératoires utilisées dans le cas de l'oxydation du bérol

Solution n°	V _{HCOOH} (mL)	m _{H₂O₂} (g)	[acide] (mol.L ⁻¹)
1	-	-	-
2	0,47	-	0,47 ^{a)}
3	-	0,8075	0,42 ^{b)}

a) par analogie à une réaction visant 15% d'époxydation

b) par analogie à un clivage (mole à mole) de 3% d'époxydes par l'acide periodique

III.2. Préparation des latex et émulsions

III.2.1. Latex de caoutchouc naturel

Méthode n°A : à partir du latex à 29,5% :

68 mL de latex de caoutchouc naturel (soit 0,27 moles de C₅H₈), stabilisé à l'ammoniaque sont dilués par une solution aqueuse de bérol (0,55 g dans 32 mL d'eau) afin d'obtenir 100 mL de latex à 20% de teneur en matière sèche (DRC=20). Ce latex est alors homogénéisé par agitation magnétique d'abord durant environ 4 heures à l'air pour éliminer l'ammoniac puis durant environ 24 heures, dans un erlen clos.

Méthode n°B : à partir du latex à 55% :

36 mL de latex de caoutchouc naturel (soit 0,27 moles de C₅H₈), stabilisé à l'ammoniaque sont dilués par une solution aqueuse de bérol (0,55 g dans 64 mL d'eau) afin d'obtenir 100 mL de latex à 20% de teneur en matière sèche (DRC=20). Ce latex est alors homogénéisé par agitation magnétique d'abord durant environ 4 heures à l'air pour éliminer l'ammoniac puis durant environ 24 heures, dans un erlen clos.

III.2.2. Latex de caoutchoucs naturels époxydés (ENRτ)

a) Ajout de proportions variables du système H₂O₂/HCOOH 1/1 (tableau n°9a)

Les manipulations sont conduites dans un réacteur équipé d'une ampoule à addition, d'une agitation mécanique (300 rpm) et d'un réfrigérant, placé dans un bain d'huile thermostaté. A 45 mL (0,1234 moles de C₅H₈) de latex maintenu sauf indication contraire à 60°C, sont ajoutés goutte à goutte l'acide formique puis le peroxyde d'hydrogène à 35% en quantité équimolaire aux doubles liaisons que l'on souhaite époxyder.

La réaction est poursuivie pendant environ 24 heures, durant lesquelles des prélèvements de latex (~1mL) effectués régulièrement, sont coagulés dans le méthanol, lavés à l'eau, séchés sous vide et analysés.

Tableau n°9a : Conditions testées pour la préparation des latex d'ENR τ par le système H₂O₂/HCOOH 1/1

Essai n°	$\tau_1 = \tau_2$	[H ₂ O ₂] (mol.L ⁻¹)	t(h)	τ (%)
1	0,10	0,26	30	2
2	0,10	0,26	41*	2
3	0,15	0,40	18	4
4	0,15	0,40	32*	5
5	0,15	0,40	25	4
6	0,15	0,47	24	3
7 ^{a)}	0,20	0,49	24	3
8	0,20	0,51	42	11
9	0,20	0,51	50	11
10	0,25	0,63	25	11
11	0,25	0,63	26	8
12	0,25	0,63	32	13
13	0,30	0,74	26	11
14	0,30	0,74	30	18
15	0,30	0,74	41*	21
16	0,35	0,86	31*	15
17	0,40	0,95	20	23

a) T=30° C pendant l'époxydation

Tableau n°9b : Conditions testées pour la préparation des latex d'ENR τ - méthodes particulières

Essai n°	τ_1	[HCOOH] (mol.L ⁻¹)	τ_2	[H ₂ O ₂] (mol.L ⁻¹)	t(h)	τ (%)
1 ^{a)}	0,30	0,80	0,15	0,40	25*	11,5
2 ^{b)}	0,20	0,51	0,20	0,51	49	8
3 ^{c)}	0,26	0,62	0,40	0,95	20	23
4 ^{d)}	0,20	0,51	0,60	1,53	142	46
5 ^{e)}	0,26	0,62	0,02	0,05	24	0
6 ^{e)}	0,26	0,62	0,05	0,13	24	2
7 ^{e)}	0,26	0,62	0,10	0,25	24	3
8 ^{e)}	0,26	0,62	0,10	0,25	24	4
9 ^{e)}	0,26	0,62	0,15	0,40	24	6
10 ^{e)}	0,26	0,62	0,15	0,40	24	7

a) Essai conduit avec un excès d'HCOOH

b) HCOOH est neutralisé après 24 heures de réaction

c) Essai conduit avec un défaut d'HCOOH

d) [H₂O₂] évolue et est obtenue par adjonction de 3 doses d'H₂O₂ (voir méthode d'époxydation particulière)

e) Méthode d'époxydation b)

f) T<60° C pendant l'époxydation

° Coagulation partielle

Avec τ_1 = rapport molaire (HCOOH/doubles liaisons)

τ_2 = rapport molaire (H₂O₂/doubles liaisons)

τ = taux d'époxydes, donné par : $\tau = 100 \times I_1 / (I_1 + I_2)$, avec :

I₁ = intégration du massif correspondant aux protons de l'époxyde

I₂ = intégration du massif correspondant aux protons éthyléniques

↳ Cas particulier de l'ajout du peroxyde d'hydrogène par doses (essai 4, tableau n°9b) :

A 45 mL (0,1234 moles de C_5H_8) de latex, sont ajoutés goutte à goutte 0,95 mL d'acide formique puis 2,16 mL de peroxyde d'hydrogène à 35%, soit un rapport réactif/doubles liaisons de 20%. La réaction est poursuivie pendant environ 24 heures puis un nouvel ajout de 2,16 mL d' H_2O_2 est effectué, et également après 48 heures de réaction.

Pendant les 216 heures de réaction, des prélèvements de latex (~1mL) sont effectués régulièrement, soumis à dosage du peroxyde d'hydrogène, puis coagulés dans le méthanol, lavés à l'eau, séchés sous vide et analysés.

b) Ajout de proportions variables du système H_2O_2 sur des latex de NR à concentration constante en acide formique (essais 5-10, tableau n°9b)

Dans un réacteur de 100 mL double paroi, thermostaté à 60°C par un cryothermostat (Polystat 61, Sté Bioblock), équipé d'une ampoule à addition, d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant sont introduits 45 mL (0,1234 moles de C_5H_8) de latex à 20% et 3 phr de bérol (préparation voir méthode B § III.2.1. p211). Au latex, mis à température pendant au moins 15 minutes, sont ajoutés goutte à goutte 1,28 mL d'acide formique ($[HCOOH]=0,9 \text{ mol.L}^{-1}$, dans le latex). Puis est ajouté goutte à goutte le peroxyde d'hydrogène à 35% avec des rapports molaires H_2O_2 / doubles liaisons variables selon les essais. La réaction est poursuivie pendant 24 heures durant lesquelles des prélèvements sont effectués régulièrement (3h, 6h, 9h, 24h) afin de suivre la cinétique de la réaction.

RMN^1H ($CDCl_3$) : pour l'évaluation du taux d'époxyde à partir des signaux :

des motifs époxydés : 1,28 ppm (3H, $\underline{CH_2}$ -); 1,3-1,6 ppm (4H, $\underline{CH_2}$ -); 2,65 ppm (1H, CH=)

des motifs isoprène : 1,68 ppm (3H, $\underline{CH_3}$ -); 2,01-2,03 ppm (4H, $\underline{CH_2}$ -); 5,1 ppm (1H, CH=).

SEC (G5) : non réalisable car les polymères sont insolubles dans le THF

III.2.3. Emulsions de squalène (SQ) et de squalène époxydé (SQE)

Dans un tricol, placé dans un bain à température choisie, équipé d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et d'une ampoule à addition, 0,06 g de bérol mis en solution dans 10 g d'eau sont ajoutés à 5 mmoles (2 g) de SQ ou de SQE. Le mélange (DRC=20%, [bérol]=3phr) est dispersé par agitation en une émulsion de stabilité médiocre (§ II.4, chap. III p153) mais que l'on maintient par agitation.

Tableau n°10 : Conditions de préparation des LNR par action du periodate de potassium sur les latex d'ENR τ

ENR τ	τ_3	[réactif] (mol.L ⁻¹)	t(h)	Traitement
NR	0,20	0,04	70	A
ENR ₁	0,15	0,08	25	A
ENR ₃ *	0,03	0,42	45	A
ENR ₄	0,04	0,03	24	A
ENR ₄	0,15	0,04	24	A
ENR ₅ *	0,15	0,08	25	B
ENR ₈	0,25	0,07	24	A
ENR ₁₁ *	0,25	0,09	26	A
ENR ₁₁	0,30	0,07	24	A
ENR ₁₃ *	0,25	0,08	24	B
ENR ₁₅ ^{a)}	0,35	0,39	25	B
ENR ₁₇ *	0,30	0,09	26	A

* Coagulation partielle

τ_3 = rapport molaire (réactif de clivage/doubles liaisons)

a) Au latex d'ENR τ où un précoagulat s'est formé, 50 mL de chloroforme puis 25 mL d'une solution aqueuse de catalyseur de transfert de phase (0.039 moles) et de periodate de potassium (0.039 moles), sont ajoutés.

Tableau n°11 : Conditions opératoires utilisées pour les réactions d'oxydation en émulsion du squalène SQ et du squalène époxydé SQE₁₈ par les periodates alcalins

Essai n°	Réactif	r	DRC (%)	r'	Rdt (%) [*]
SQ	NaIO ₄	0.03	15	-	75
SQ	NaIO ₄ /HCOOH	0.03	15	-	88
SQ	KIO ₄	0.03	15	-	83
SQ	KIO ₄	0.3	3	-	non mesuré
SQ	KIO ₄ /HCOOH	0.3	3	-	82
SQE ₁₈	NaIO ₄	0.18	15	1	73
SQE ₁₈	NaIO ₄ /HCOOH	0.18	15	1	71

^{*} Rdt = rendement en produit = masse de produit récupéré après réaction / masse de squalène au départ

r = rapport réactif / unité monomère

r' = rapport réactif / unité époxydée

III.3. Réactions de clivage en milieu biphasique

III.3.1. Clivage par des periodates alcalins

a) Action du periodate de potassium sur un latex de NR en présence d'HCOOH (tableau n°10)

Dans un réacteur équipé d'une ampoule à addition, d'une agitation mécanique (300 rpm) et d'un réfrigérant, placé dans un bain d'huile thermostaté à 60°C, à 45 mL (0.1234 moles de C₅H₈) de latex de caoutchouc naturel (§ III.2.1, méthode B p 211), sont ajoutés goutte à goutte l'acide formique (24,7 mmoles) puis 440 mL d'une solution aqueuse de periodate de potassium (24,7 mmoles soit $\tau_3 = \text{rapport molaire KIO}_4/\text{doubles liaisons} = 0.20$ et $[\text{réactif}] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$). La réaction est poursuivie pendant 70 heures, durant lesquelles des prélèvements de latex (~ 2-3 mL) effectués régulièrement, sont coagulés dans le méthanol, lavés à l'eau, séchés sous vide.

b) Action du periodate de potassium sur un latex d'ENR τ (tableau n°10)

Au latex d'ENR τ préparé précédemment (§ III.2.2.A p 211) et maintenu à 60°C est ajouté lentement le volume nécessaire d'une solution de periodate de potassium en proportion τ_3 par rapport aux époxydes contenus dans le caoutchouc. Le mélange est maintenu sous agitation à 60°C pendant 24 à 48 h. Dans la plupart des cas, une coagulation partielle intervient en cours de réaction.

Après 24h de réaction de clivage, les coagulats sont séparés et le latex est extrait par 3 fois 200 mL de chloroforme (méthode A) ou d'éther éthylique (méthode B). La phase organique ainsi obtenue est neutralisée par un lavage avec 100 mL d'une solution saturée de NaHCO₃ et 100 mL d'eau dont on mesure le pH. Ce lavage est renouvelé jusqu'à obtention d'un pH d'environ 7. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄ anhydre, filtrée puis concentrée par évaporation à l'évaporateur rotatif sous vide. Le LNR résultant est analysé (RMN ¹H, SEC). L'éventuel coagulum est trempé dans le méthanol, dans l'eau puis est séché sous vide.

c) Action des periodates alcalins sur les émulsions de SQ et SQE₁₈ (tableau n°11)

Le periodate de sodium ou de potassium et dans certains cas l'acide formique, mis en solution dans l'eau (volume d'eau fonction de la DRC désirée lors du clivage), sont ajoutés goutte à goutte à l'émulsion préparée selon III.2.3. p 213 et maintenue à 60°C. Après 24 heures de réaction l'émulsion est extraite au dichlorométhane 3 fois à volume équivalent CH₂Cl₂/H₂O. La phase organique est lavée par une solution saturée de NaHCO₃ et de l'eau jusqu'à pH neutre, séchée sur MgSO₄ anhydre et concentrée à l'évaporateur rotatif.

Partie expérimentale

Tableau n°12 : Conditions opératoires utilisées pour les tests d'oxydation de latex de NR
par l'acide periodique en présence d'acide formique

Essai n°	Méthode n°	réactif	τ_3	[réactif](mol.L ⁻¹)	T (°C)	t(h)	Stabilité (h)
1	1	H ₅ IO ₆	0,20	0,04	60	22	3-5
2	1	H ₅ IO ₆	0,20	0,04	30	148	30
3	2	H ₅ IO ₆	0,26	0,3	30	24	30
4 ^{ai}	2	H ₅ IO ₆	0,26	0,3	60	24	30

a) 10 phr de bérol dans le latex

Avec τ_3 = rapport molaire (H₅IO₆ / doubles liaisons)

Tableau n°13 : Conditions opératoires utilisées pour les tests d'oxydation de latex d'ENR τ
par l'acide periodique

Essai n°	τ_3	[réactif] (mol.L ⁻¹)	T(°C)	t(h)	Stabilité (h)
ENR ₂	0,10	0,20	60	1	**
ENR ₂	0,10	0,20	60	24	**
ENR ₂	0,20	0,26	30	24	*
ENR ₃	0,20	0,35	30	25	-
ENR ₃	0,03	0,42	30	28	-
ENR ₃	0,03	0,42	30	45	-
ENR ₁₁	0,20	0,35	60	29	**
ENR ₁₁	0,20	0,35	60	1	**
ENR ₁₈	0,30	0,46	60	1	**
ENR ₂₁	0,30	0,46	60	28	**
ENR ₂₃	0,35	0,40	60	24	**
ENR ₂₃	0,40	0,43	60	24	**
ENR ₅₄	0,54	0,54	60	24	**

* Coagulation partielle

** Coagulation franche

τ_3 = rapport molaire (réactif de clivage/doubles liaisons)

III.3.2. Clivage par l'acide periodique

a) Action de l'acide periodique sur un latex de NR en présence d'HCOOH (tableau n°12)

Méthode n°1 :

Dans un réacteur équipé d'une ampoule à addition, d'une agitation mécanique (300 rpm) et d'un réfrigérant, thermostaté par un bain d'huile, à 45 mL (0,1234 moles de C₅H₈) de latex préparé selon III.2.1.B p 211, sont ajoutés goutte à goutte l'acide formique puis le volume voulu d'une solution 1,57 M d'acide periodique.

La réaction est poursuivie pendant au moins 24 heures, durant lesquelles des prélèvements de latex (~ 2-3 mL) effectués régulièrement, sont coagulés dans le méthanol, lavés à l'eau, séchés sous vide.

Méthode n°2 :

Dans un réacteur double enveloppe de 100 mL équipé d'une ampoule à addition, d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, thermostaté par un cryostat (Polystat 61, Sté Bioblock), à 45 mL (0,1234 moles de C₅H₈) de latex, sont ajoutés goutte à goutte, en quantité équimolaire, l'acide formique puis l'acide periodique sous la forme de solutions à 0,8 mol.L⁻¹.

La réaction est poursuivie pendant au moins 24 heures, durant lesquelles un suivi du pH est réalisé. En fin de réaction le latex est précipité dans le méthanol, rincé à l'eau puis séché sous vide.

b) Action de l'acide periodique sur les latex d'ENR_τ obtenus par action de proportions variables du système H₂O₂/HCOOH 1/1 (tableau n°13)

Au latex d'ENR_τ préparé précédemment (§ III.2.2.a p 211), maintenu à la température voulue, est ajoutée la quantité nécessaire d'une solution d'acide periodique pour ajuster sa proportion τ₃. Le latex est maintenu sous agitation à la température voulue pendant 1 à 45 heures. Seuls les latex n'ayant pas donné lieu à coagulation franche sont soumis aux traitements décrits en III.3.1.b p 215.

c) Action de l'acide periodique sur des émulsions de squalène SQ et de squalène époxydé SQE (tableau n°14)

L'acide formique et/ou l'acide periodique sont ajoutés goutte à goutte à l'émulsion préparée selon III.2.3 et maintenue sous agitation à la température voulue.

Partie expérimentale

Tableau n°14 : Conditions opératoires utilisées pour les réactions en émulsion sur le squalène et le squalène époxydé

Essai n°	τ (%)	r	r'	T (°C)	DRC (%)	Rdt* (%)
SQ	0	0,3	-	30	3	79
SQ	0	0,3	-	30	15	84
SQ ^{a)}	0	0,3	-	30	15	81
SQ	0	0,03	-	30	15	64
SQ ^{b)}	0	0,03	-	30	15	65
SQ	0	0,03	-	60	15	84
SQE ₁₈ ^{c)}	18	-	1	60	15	84
SQE ₁₈	18	-	1	60	15	79
SQE ₁₈ ^{b)}	18	-	1	60	15	78
SQE ₁₉	19	-	1	30	5	91
SQE ₁₉	19	-	1	30	10	84
SQE ₁₉	19	-	1	30	15	76
SQE ₁₉	19	-	1	30	19	90
SQE ₁₉	19	-	1	10	15	88
SQE ₁₉	19	-	1	20	15	91
SQE ₁₉	19	-	1	40	15	80
SQE ₁₉	19	-	1	50	15	73
SQE ₁₉	19	-	1	60	15	87
SQE ₁₉	19	-	0,5	30	15	89
SQE ₁₉	19	-	2	30	15	84
SQE ₁₉ ^{d)}	19	-	1	30	15	79

Avec r' = rapport molaire H₅IO₆ / époxydes

r = rapport molaire H₅IO₆ / doubles liaisons

a) Essai conduit sans bérol

b) HCOOH présent en proportion molaire égale à celle du réactif

c) l'acide formique est utilisé à la place de l'acide periodique

d) Pour cet essai, la cinétique a été suivie pendant 73h

* Rdt = rendement en produit = masse de produit récupéré après réaction / masse de squalène au départ

Tableau n°15 : Oxydation en émulsion de polybutadiènes époxydés

Essai n°	Polymère	Réactif	Temps (h)	Stabilité	Rdt* (%)
1	BD600	IO ₄ ⁻	28	28	76
2		IO ₄ ⁻ ^{a)}	28	28	-
3		H ₅ IO ₆	24	4 à 6 heures	-
4	BD605	IO ₄ ⁻	29	29	53
5		IO ₄ ⁻ ^{a)}	28	28	94
6		H ₅ IO ₆	24	1 à 3 heures	-

Avec r' = époxydes/réactif = 1, DRC = 30%, T° = 60°C

^{a)} HCOOH présent en proportion molaire égale à celle du réactif

* Rdt = rendement en produit = masse de produit récupéré après réaction / masse de squalène au départ

d) Action de l'acide periodique sur des émulsions de polybutadiènes époxydés (tableau n°15)

RMN¹H (CDCl₃):

motifs 1.4 : 2.0 ppm (4H, CH₂-); 5.4 ppm (1H, CH=):

motifs 1.2 : 1.2 ppm (2H, -CH₂-); 2.0 ppm (1H, -CH-); 4.95 ppm (2H, CH₂=); 5.7 ppm (1H, -CH=):

oxiranes : 1.59 ppm (cis) et 1.56 ppm (trans) (2H, CH₂-C-O); 2.9 ppm (cis) et 2.7 ppm (trans) (2H, CH-O).

SEC (C4): \overline{Mn} = 2000, \overline{Mp} = 4660, Ip = 2.3 pour BD600

\overline{Mn} = 3355, \overline{Mp} = 11880, Ip = 3.5 pour BD605.

- Mise en émulsion des polymères

A 6 g (0,107 moles de BD600 / 0,105 moles de BD605) de polybutadiène époxydé sont ajoutés 20 mL d'une solution aqueuse de bérol (0,18 g soit 3 phr), sous agitation magnétique intense. L'agitation est prolongée pendant 24h.

- Oxydation des polybutadiènes époxydés en émulsion

20 mL de latex de PBE (30% en masse de PBE, 3% en masse de bérol) préparés précédemment, sont placés dans un réacteur de 500 mL, équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à addition et thermostaté par un bain d'huile à 60°C. Une quantité équimolaire aux fonctions époxydées d'acide formique et/ou de réactif de clivage (tableau n°15) est ajoutée goutte à goutte au latex, sous agitation mécanique à 300 rpm.

Après 28h de réaction, le latex est extrait par 3 fois 200 mL de chloroforme. La phase organique ainsi obtenue est neutralisée par un lavage avec 100 mL d'une solution saturée de NaHCO₃ et 100mL d'eau jusqu'à pH neutre. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄, filtrée sur büchner, concentrée à l'évaporateur rotatif. Le résidu est repris au dichlorométhane puis séché sous vide.

RMN¹H (CDCl₃):

aldéhydes : 9.76 ppm (1H, CHO); 2.42 ppm (2H, -CH₂-COH-); 2.25 ppm (2H, -CH₂-CH₂-COH-);

cétones : 2.11 ppm (3H, CH₃-CO-); 2.47 ppm (2H, -CH₂-COCH₃-); 2.33 ppm (2H, -CH₂-CH₂-COCH₃-);

SEC (C4): Mode RD : résultats donnés en équivalents polystyrène

Essai n°	\overline{Mn}	\overline{Mp}	Ip
1	2156	7157	3.3
2	2382	7294	3.1
3	insoluble	insoluble	insoluble
4	11470	30220	2.6
5	12020	79690	6.6
6	insoluble	insoluble	insoluble

Tableau n°16 : Clivage par l'acide periodique des latex d'ENR τ à concentration constante en acide formique, obtenus par ajout de proportions variables d'H₂O₂

Essai n°	$\tau_2^{a)}$	$\tau^{b)}$	s (%)	$\overline{Mn}^{c)}$	$Ip^{d)}$	$\tau_{fin}^{e)}$	$\tau'^{f)}$	Traitement, méthode n°
1	0	0	3	20120	2,53	0	0	1
2	0,02	0	13	21112	2,74	0	0	1
3	0,05	2	49	20924	3,92	2	0	1
4 ^{g)}	0,10	3	100	19262	2,70	4	<1	1
5	0,10	4	100	19597	4,69	4	<1	2
6 ^{g)}	0,15	6	100	16381	4,62	6	<1	2
7	0,15	7	100	11403	5,56	7	<1	2
8 ^{h)}	0,15	7	100	11544	3,40	7	<1	2

a) τ_2 =rapport molaire H₂O₂/doubles liaisons ;

b) τ = taux d'époxydation mesuré par RMN ¹H après époxydation à l'aide de l'intégration du massif du proton de l'époxyde à 2,7 ppm (I₁) et celle du massif du proton éthylénique à 5,1 ppm (I₂) : $\tau = 100 \times I_1 / (I_1 + I_2)$

c) \overline{Mn} = masse moyenne en nombre déterminée par SEC, corrigée par le facteur de Benoit (annexe n°1) ;

d) Ip = indice de polymolécularité déterminé par SEC ;

e) τ_{fin} = taux d'époxydation mesuré par RMN ¹H après l'étape de clivage;

f) τ' = taux d'aldéhyde mesuré par RMN ¹H à l'aide de l'intégration du massif du proton de l'aldéhyde à 9,8 ppm (I₁) et celle du massif du proton éthylénique à 5,1 ppm (I₂):

$$\tau' = 100 \times I_1 / (I_1 + I_2)$$

g) T<60°C pendant l'époxydation ;

h) La réaction de clivage est prolongée 10h.

Avec τ_1 =rapport molaire HCOOH/doubles liaisons = 25% ;

τ_3 = moles de réactifs de clivage / moles de doubles liaisons = 26% ;

T = 60°C pendant l'époxydation, 30°C pendant le clivage ;

[HCOOH]=0,9 mol.L⁻¹ pendant l'époxydation, 0,3 mol.L⁻¹ pendant le clivage ;

[H₅IO₆]=0,3 mol.L⁻¹ pendant le clivage ;

t~24 heures d'époxydation, 24 heures de clivage.

III.4. Clivage par l'acide periodique des latex d'ENR τ à concentration constante en acide formique, obtenus par ajout de proportions variables d'H₂O₂

Aux latex d'ENR τ , obtenus selon la méthode décrite § III.2.2.b p 213, maintenus à une température 30°C (~1h), est ajoutée lentement 42 mL d'une solution à 0,45 mol.L⁻¹ d'acide periodique ([HCOOH]=[H₅IO₆]=0,3 mol.L⁻¹). La réaction est prolongée pendant 24 heures durant lesquelles des prélèvements sont également réalisés (1h, 4h, 7h, 23h).

Puis les latex de caoutchouc liquide clivés sont traités selon 2 méthodes :

Méthode n°1 : le latex est extrait au chloroforme (difficilement car un gel se forme parfois). La solution organique ainsi obtenue est neutralisée par lavage avec une solution saturée de NaHCO₃ et de l'eau jusqu'à pH neutre. Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol puis séché sous vide. Si, après la dégradation, il apparaît un coagulum, celui ci est mis en solution dans le chloroforme et la solution est traitée séparément, de la même façon que le latex.

Méthode n°2 : le latex dégradé est neutralisé par ajout d'une solution de NaHCO₃, puis coagulé dans le méthanol et lavé à l'eau. Le résidu est ensuite séché sous vide. Si, après la dégradation il apparaît un coagulum celui ci est traité séparément, de la même façon que dans la méthode n°1.

Dans les deux cas une analyse RMN ¹H et SEC est réalisée sur les LNR obtenus. Lors de l'analyse SEC, la fraction insoluble, s'il y a lieu, est séparée de la fraction soluble par filtration sur papier de la solution de polymère dans le THF. La fraction insoluble est ensuite séchée sous vide et pesée.

↪ Différents prélèvements sont réalisés pendant la réaction

- Durant l'époxydation : deux prélèvements de 1 mL sont réalisés pour procéder au dosage du peroxyde d'hydrogène et du peracide (voir méthode § I.2.5 p 190). Un troisième prélèvement de 2 mL, réservé aux analyses RMN, est neutralisé par une solution saturée de NaHCO₃ puis précipité dans le méthanol, rincé à l'eau et enfin séché sous vide. En fin d'époxydation 5 mL de latex sont prélevés afin de réaliser des mesures de stabilité et de taille de particules.

- Durant le clivage : deux prélèvements de 0,5 mL sont réalisés pour procéder au dosage du peroxyde d'hydrogène du peracide (voir méthode § I.2.5 p 190). Un troisième prélèvement de 6 mL, réservé aux analyses RMN, est neutralisé par une solution saturée de NaHCO₃ puis précipité dans le méthanol, rincé à l'eau et enfin séché sous vide. En fin de clivage, 5 mL de latex sont conservés afin de réaliser des mesures de stabilité et de taille de particules.

Annexes

Annexe n°1

Estimation des masses réelles d'un polyisoprène par utilisation du facteur de Benoit :

Les études de chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées dans le THF à température ambiante (débit de 1,0 mL.min⁻¹) sur différents jeux de colonnes, selon les masses des produits à analyser (voir partie expérimentale). Les chromatogrammes obtenus ($M=f(V_e)$) permettent de déterminer les masses moyennes en nombre et en poids à l'aide de courbes de calibration préétablies soit par un étalonnage réalisé avec divers polystyrènes linéaires soit par un étalonnage réalisé avec divers alcanes linéaires (au verso de cette feuille sont données la courbe d'étalonnage en équivalents polystyrène, adaptée à la colonne G5 et celle en équivalents n-alcanes, adaptée à la colonne E4).

Lorsque les produits analysés ne sont pas de même structure chimique que les étalons utilisés pour la calibration, il est nécessaire d'apporter une correction aux masses. Pour cela le facteur de Benoit (ou **B**), spécifique à une famille de produits, est défini.

J.P. Busnel [210] proposent différentes valeurs de **B**, adaptées à l'appareillage utilisé lors de ce travail, parmi elles le facteur de Benoit applicable à un cis-1,4-polyisoprène ($B=0.67$), que nous avons utilisé pour le PI800 et pour le caoutchouc naturel. Les masses réelles (\overline{Mn}_x) sont alors données par :

$$\overline{Mn}_x = B * \overline{Mn}_{PS}$$

avec \overline{Mn}_{PS} = masse donnée par l'analyse et exprimée en équivalents polystyrène.

Tableau récapitulatif de l'étalonnage

Débit=0,8 cm³.mn⁻¹ Vinj=100 µl

Concentration mg/cm ³	Ve cm ³	Etalon provenance	M nominale	M réel
2	34,59	n-Hexane	6	5,96
2	33,20	n-Octane	8	8,09
2	31,23	n-dodécane	12	12,0
2	29,20	Octadécane	18	17,9
2	27,80	Eicosane	24	23,9
2	26,76	Triacotane	30	30,4
5	25,40	(C12-C12) ₁	44	43,1
"	23,80	(C12-C12) ₂	69	69,8
"	22,91	(C12-C12) ₃	94	95,3
"	22,33	(C12-C12) ₄	119	118,8
"	21,88	(C12-C12) ₅	144	142,5

(C12C12)_x correspond aux oligomères obtenus par polycondensation d'un excès de dodécanediol 1-12 sur de l'acide dodécanedioïque 1-12: Les tailles de ces étalons secondaires sont estimées en additionnant chaque motif (1,5 C pour chaque ester, 3,5 C pour chaque OH)
 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{O}-[\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{O}]_x-\text{H} \Rightarrow \text{taille: } 19 + 25.x$

Courbe d'étalonnage

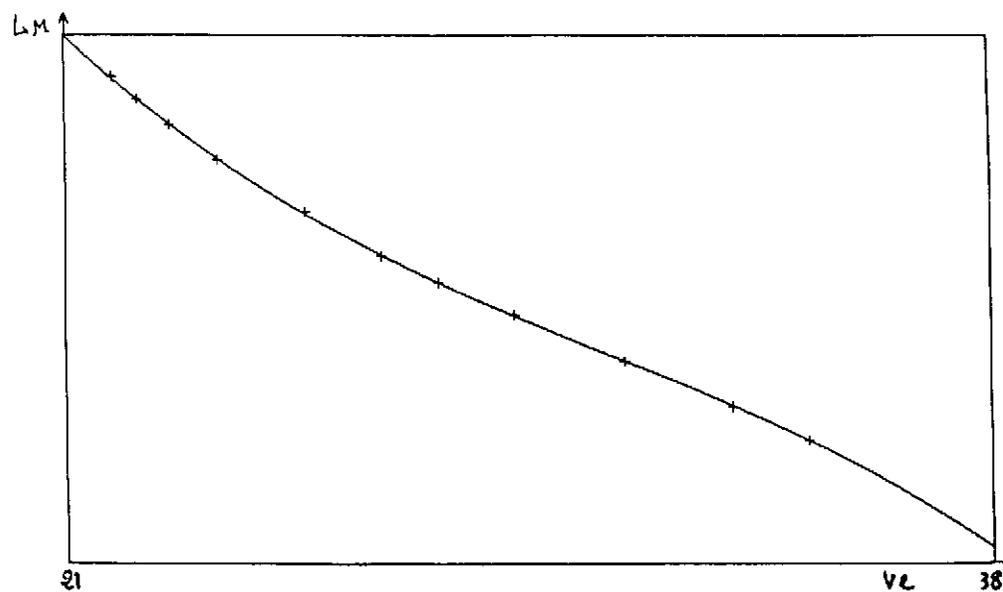
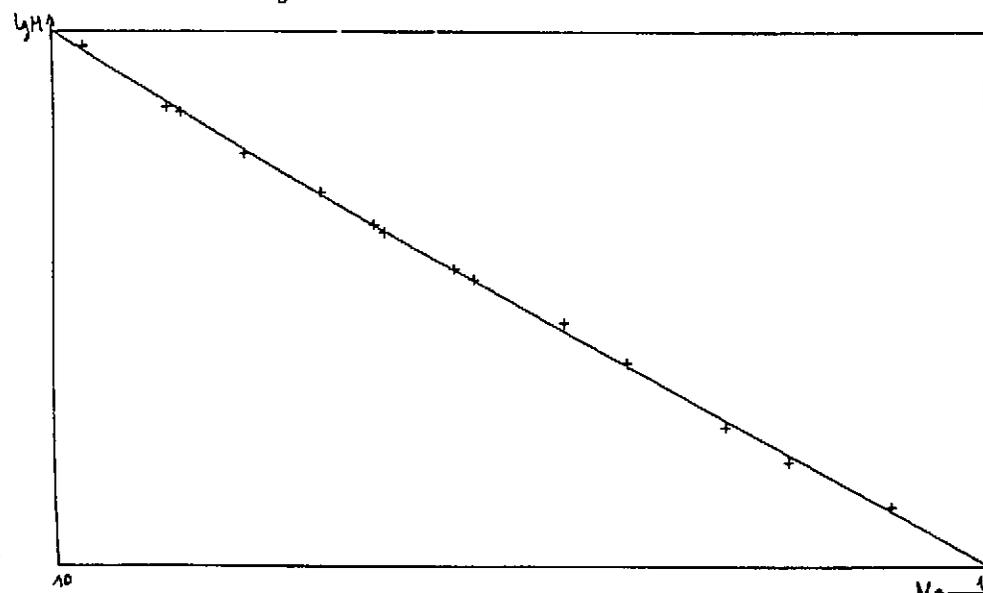


Tableau récapitulatif de l'étalonnage

Débit=1.0 cm³.mn⁻¹ Vinj=150 µl

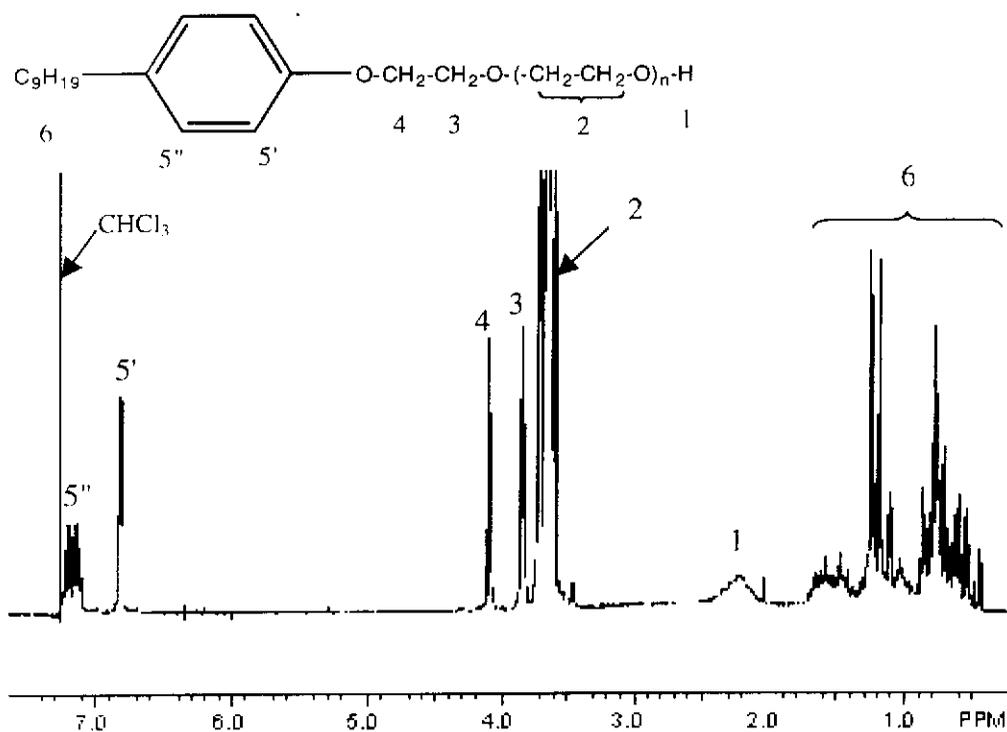
Concentration mg/cm ³	Ve cm ³	Etalon provenance	M nominale	M réel
0,2	10,3	W.A. 2.6M	2600000	2,37e6
0,2	11,09	W.A. 867K	867000	9,6e5
0,2	11,23	W.A. 650K	810000	8,2e5
0,5	11,84	Press. 390K	390000	4,2e5
1	12,58	W.A. 200K	200000	1,89e5
1	13,08	Press. 110K	111000	1,11e5
1	13,18	W.A. 98200	98200	1,0e5
1	13,85	W.A. 51000	51000	50290
1	14,03	PS20 (LPCM)	42600	41800
1	14,9	W.A. 19850	19850	17300
1	15,5	P.L. 8900	9800	9450
1	16,47	Press. 4000	3200	3575
1	17,07	PS 7 (LPCM)	1730	1960
2	18,06	Triacotane C ₃₀	792	720

Courbe d'étalonnage

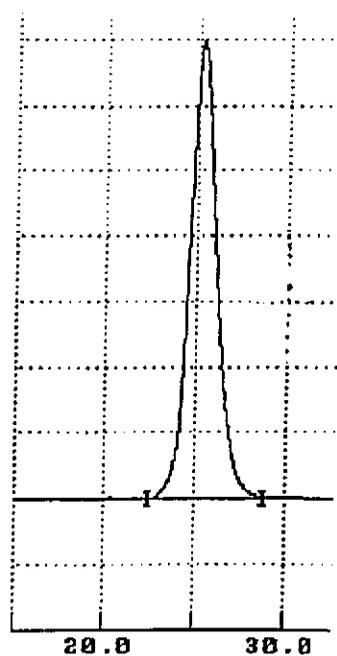


Annexe n°2

Bérol 296 (nonylphénol éthoxylé, NP 16, AKZO NOBEL)



↳ L'analyse RMN, nous donne un nombre de motifs éthoxylés, **n de l'ordre de 16**.

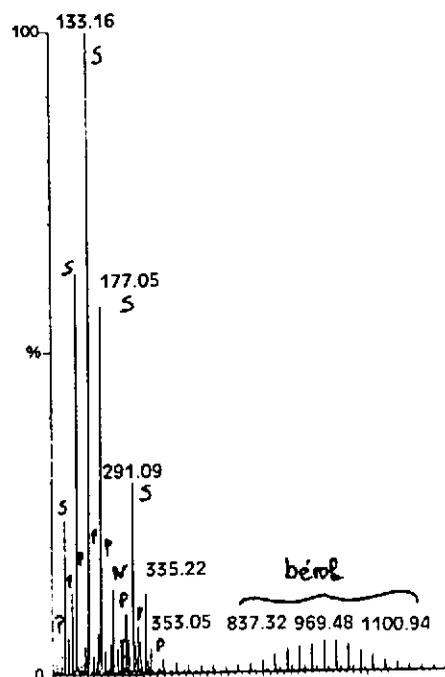


Fichier étalon : E4-ALC01

$\overline{M}_n = 42,84$ $I_p = 1,04$

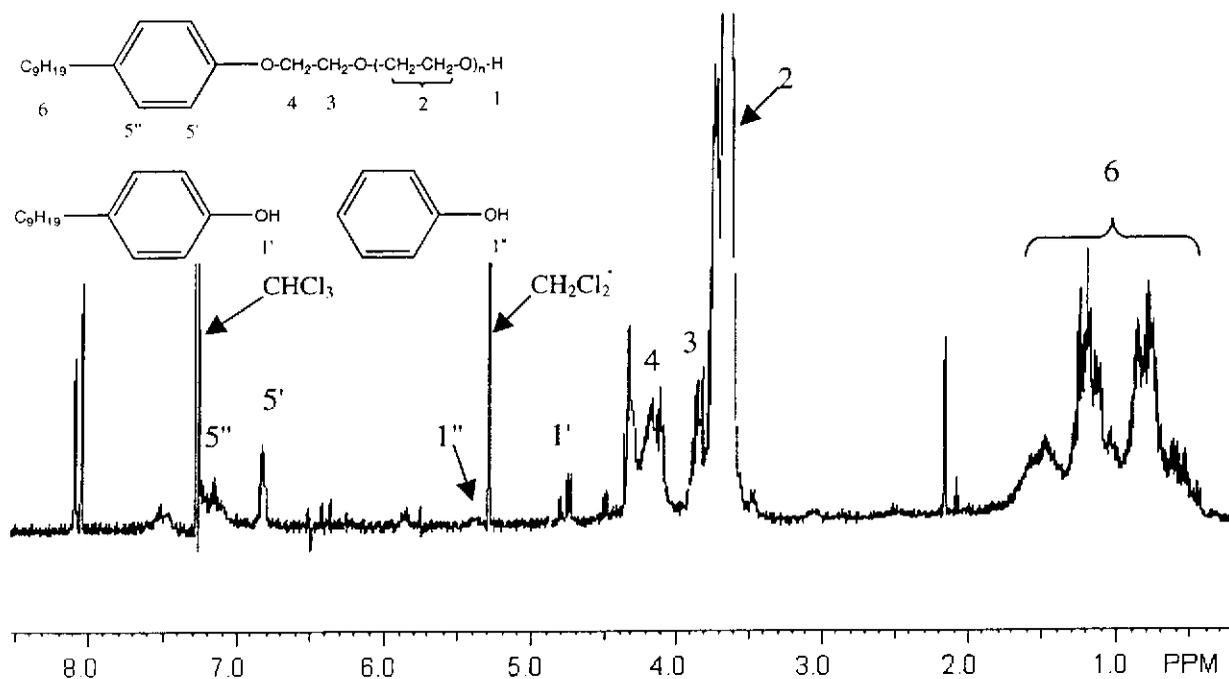
$\overline{M}_p = 44,34$

↳ L'analyse SEC, nous donne un nombre de motifs éthoxylés **n de l'ordre de 17-18** et nous montre que le produit a une distribution moléculaire très étroite ($I_p = 1,04$).



S=Solvant
 P=Polyéthylène glycol
 N=Nonylphénol

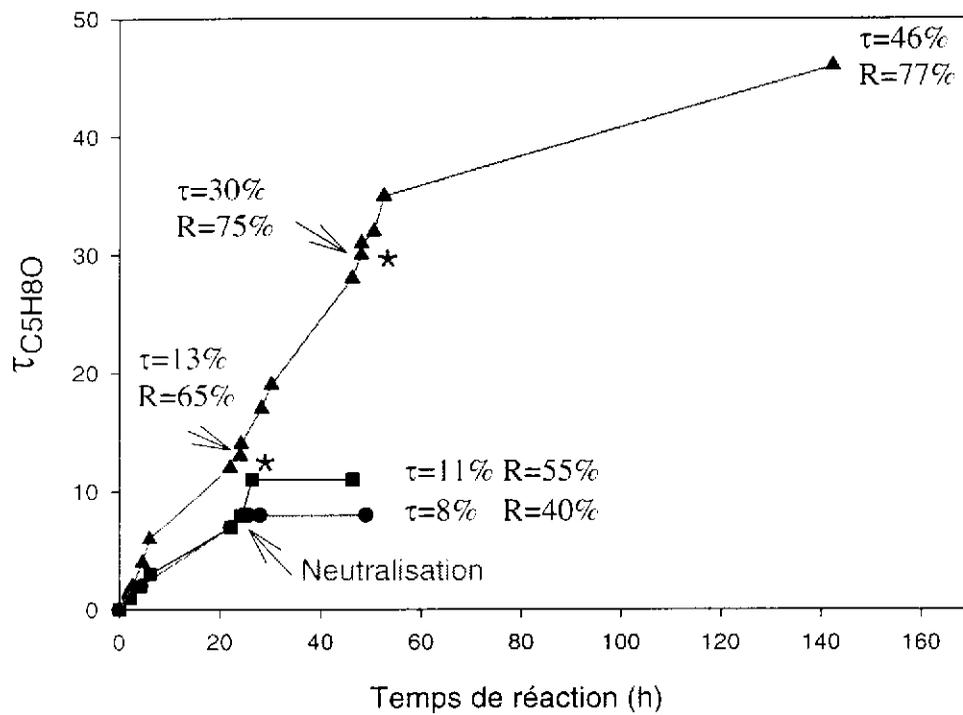
↳ L'analyse HPLC-SM nous donne un nombre de motifs éthoxylés **n maximum à 17** (M=969,48).



Spectre RMN ¹H des produits issus de la réaction de l'acide periodique sur le bérol

Annexe n°3

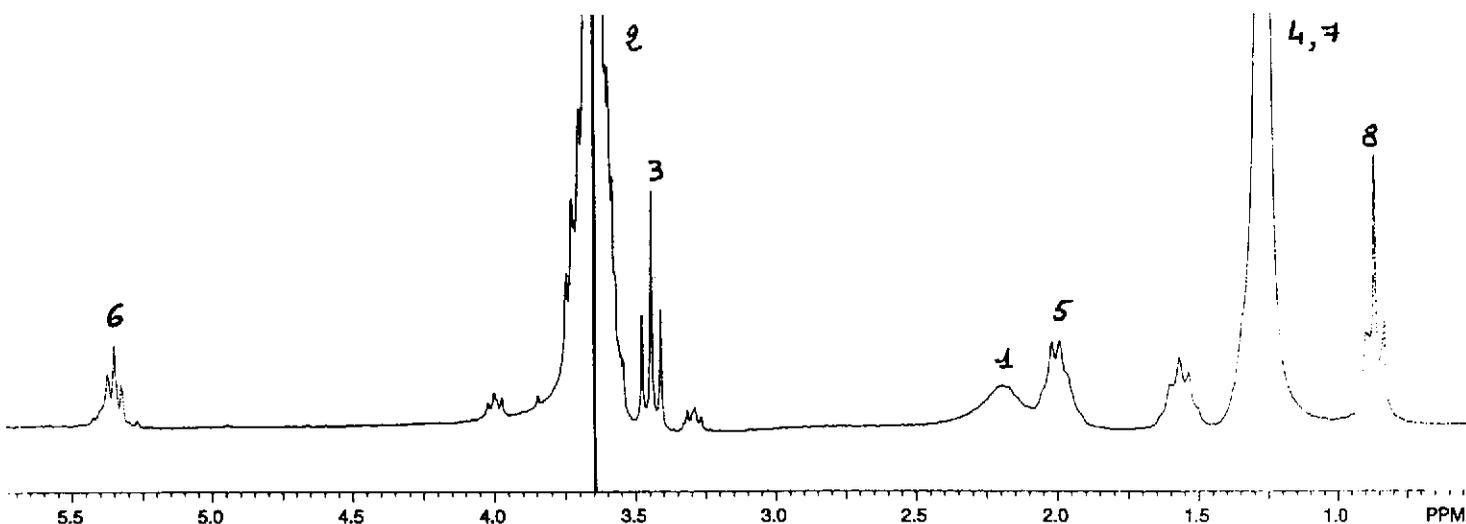
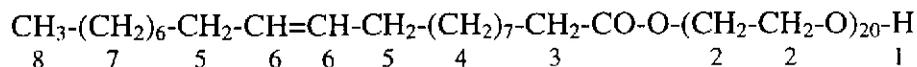
Epoxydation d'un latex de caoutchouc naturel à 20%



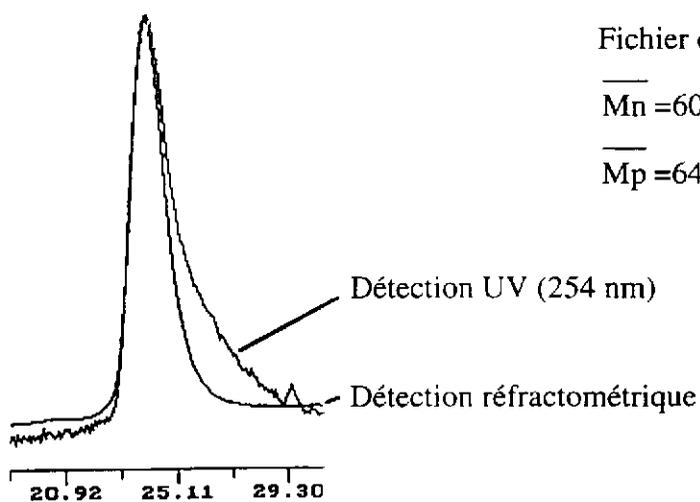
- Neutralisation de l'acide formique
- Epoxydation classique
- ▲— Ajout d'H₂O₂ toutes les 24h (*)

Annexe n°4

Brij98 (Polyoxyéthylène 20 oleyl ether, MM=1152g/mol, SIGMA)



↳ L'analyse RMN, nous donne un nombre de motifs éthoxylés **n de l'ordre de 18**.



Fichier étalon : E4-ALC01

$\overline{M}_n = 60,16$ $I_p = 1,07$

$\overline{M}_p = 64,57$

↳ L'analyse SEC nous donne un nombre de motifs éthoxylés **n de l'ordre de 20** et nous montre que le produit a une distribution moléculaire très étroite ($I_p = 1,07$).

Annexe n°5

Tableau n°1 : Caractéristiques des polybutadiènes époxydés

Polymère	Nom commercial	Structure				Grandeurs moléculaires ^{c)}		
		% 1,2 ^{a)}	% 1,4 ^{a)}	τ ^{a)}	τ ^{b)}	\overline{M}_n *	\overline{M}_p *	I_p
PBE	BD600	25	75	13	12	2000	4660	2,3
PBE	BD605	33	67	23	18,5	3355	11880	3,5

τ : Taux d'époxydes

Déterminés :

a) par RMN ¹H

b) par analyse élémentaire

c) par SEC

* exprimée en équivalents polystyrène

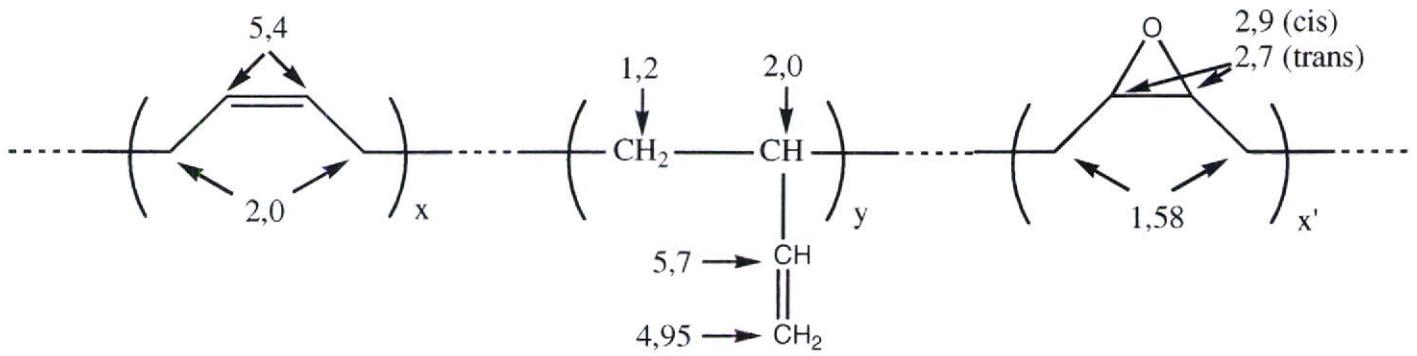


Schéma n°1 : Représentation du polybutadiène synthétique époxydé

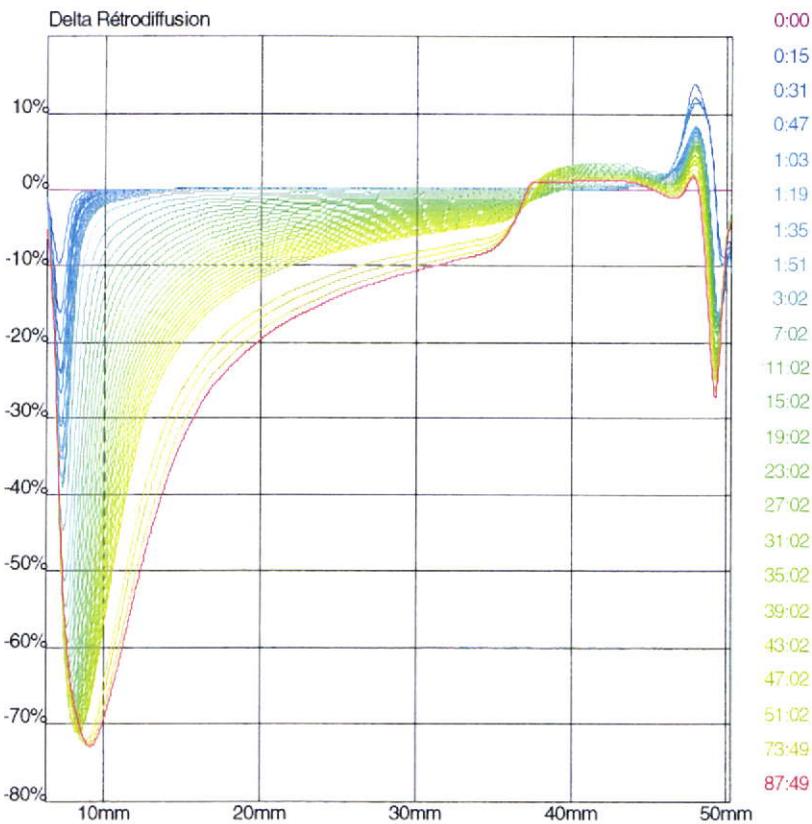


Figure n°1 : Variation de la rétrodiffusion avec le temps d'une émulsion de polybutadiène époxydé observée au turbiscan

Ce test a été réalisé sur des latex de polybutadiène époxydé préparés à partir de polybutadiènes époxydés commerciaux de très faibles masses moléculaires ($\overline{M_n}$ =2000 et 3355). Ce modèle a été utilisé dans le but de faciliter la caractérisation des produits issus des ruptures de chaînes en RMN ^1H par une meilleure définition des protons d'extrémités de chaîne.

1. Caractéristiques des polymères utilisés

Deux polybutadiènes synthétiques (BD600 et BD605), époxydés à 12 et 18% respectivement, ont été sélectionnés (tableau n°1).

↳ L'analyse RMN montre que ces polymères possèdent dans leur structure des doubles liaisons 1,4 caractérisées par le massif à 5,4 ppm, des doubles liaisons 1,2 caractérisées par les massifs à 4,95 et 5,7 ppm mais également des époxydes présents à 2,9 ppm pour la forme cis et 2,7 ppm pour la forme trans (schéma n°1).

Le taux de modification τ est calculé par RMN ^1H en fonction de l'intégration I_1 du massif caractéristique du proton des époxydes à 2,9 ppm et 2,7 ppm, et de l'intégration I_2 du massif caractéristique des protons des doubles liaisons 1,4 à 5,4 ppm et du proton à 5,7 ppm des doubles liaisons 1,2 et I_3 l'intégration du massif caractéristique des protons des doubles liaisons 1,2 à 4,95 ppm : $\tau = I_1 / (I_1 + I_2 + I_3/2)$.

L'intégration des pics à 2,9 ppm et 2,7 ppm des époxydes cis et trans donne des rapports 43/57 pour le BD600 et 42/58 pour le BD605. Des réactions secondaires apparaissent également entre 3 et 4,2 ppm (diols à 3,4 ppm, furanes à 3,8 ppm, éthers pontants à 3,4 et 3,3 ppm).

↳ L'analyse élémentaire, établie par le fournisseur, nous donne le taux d'oxygène des oxiranes dans la structure et permet de calculer le taux d'époxydation correspondant :

$$\%O = 16\tau / (54 + 16\tau)$$

C'est ce taux d'époxydation, légèrement différent de celui déterminé par RMN ^1H (tableau n°1) qui sera utilisé pour le calcul des quantités de réactif de clivage.

2. Latex de PBE

Le faible poids moléculaire de ces polymères a permis une mise en émulsion facile (DRC=30%, [bérol]=3phr). Les émulsions préparées sont instables et démixent dès l'arrêt de l'agitation. Comme dans le cas des émulsions de squalène, un phénomène de crémage est observé au turbiscan sans que la taille des particules ne varie (point isobestique) (figure n°1).

Tableau n°2 : Caractéristiques des produits d'oxydation des PBE

Essai n°	Réactif	τ	τ'	$\overline{Mn}^{a)}$	$\overline{Mp}^{a)}$	I_p	DRC (%)	Stabilité (h)
BD600	-	12	-	1996	4664	2,3	-	-
1	KIO ₄	12	1	2156	7157	3,3	2	-
2	KIO ₄ ^{b)}	12	1	2382	7294	3,1	2	-
3	H ₅ IO ₆	6	<1	*	*	*	21	4-6
BD605	-	18	-	3355	11880	3,5	-	-
4	KIO ₄	18	<1	11470	30220	2,6	1	-
5	KIO ₄ ^{b)}	12	1	12020	79690	6,6	1	-
6	H ₅ IO ₆	6	1	*	*	*	19	1-3

* l'analyse SEC n'a pu être réalisée car les produits étaient insolubles dans le THF

a) déterminées par SEC et exprimées en équivalents polystyrène

b) ajout d'HCOOH en quantité stœchiométrique par rapport au réactif de clivage

τ' = taux d'aldéhydes par rapport aux doubles liaisons

τ'' = taux de réactions secondaires par rapport aux doubles liaisons

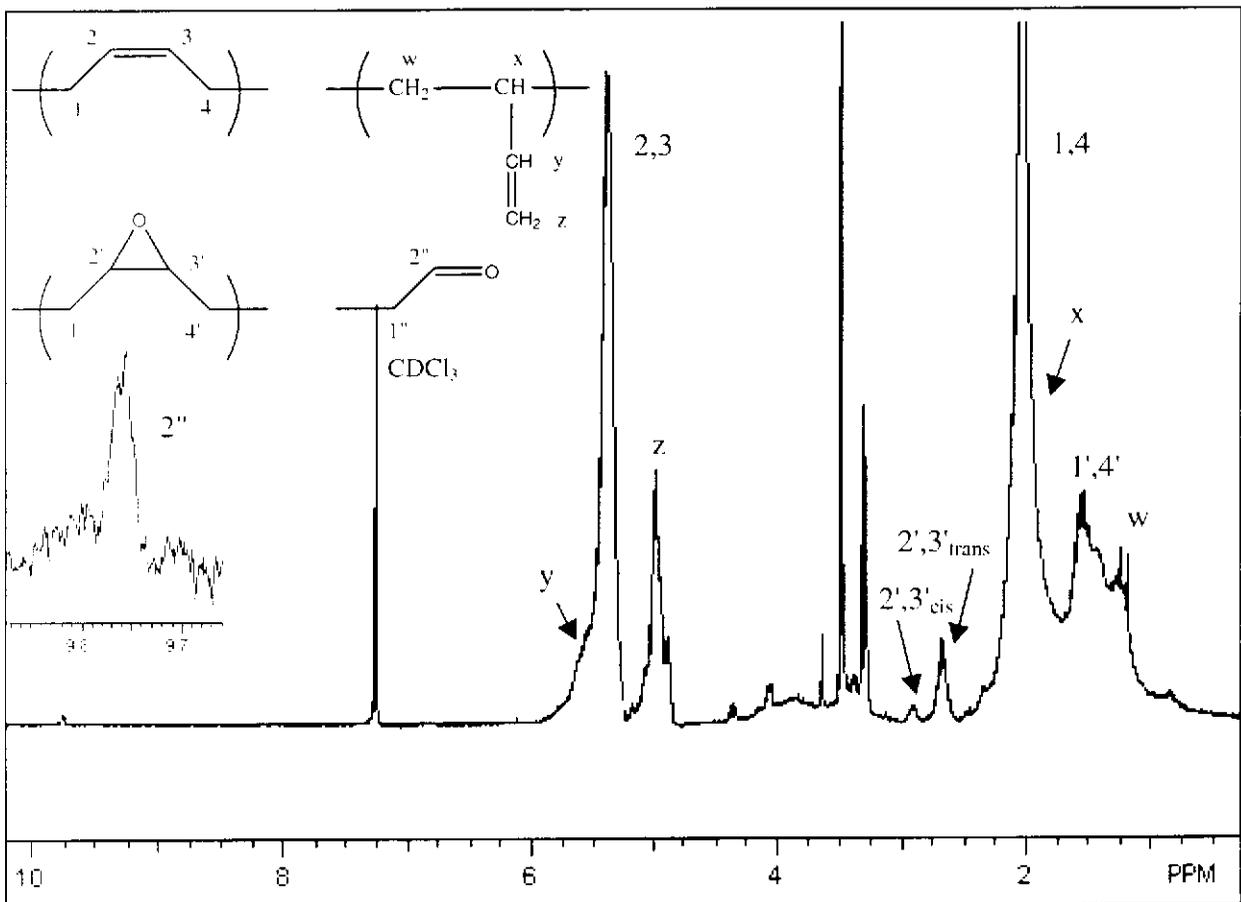


Figure n°2 : Spectre RMN ¹H des produits issus de la dégradation d'une émulsion de PBE

(essai 6)

3. Oxydation des latex de PBE

L'oxydation des émulsions de PBE par l'acide periodique ou le periodate de potassium a été réalisée pendant 24-29 heures à une température de 60°C.

Les résultats sont donnés dans le tableau n°2 : τ et τ' désignent le taux d'époxydation et le taux d'aldéhydes contenu dans le polymère et déterminé par intégration en RMN ^1H des massifs caractéristiques des protons des époxydes à 2,7 et 2,9 ppm et de celui de l'aldéhyde à 9.76 ppm par rapport à celui des doubles liaisons (figure n°2). L'analyse SEC donne les masses en équivalents polystyrène des produits finaux.

↪ L'utilisation de l'acide periodique entraîne la coagulation du latex (essais 3 et 6). Cette coagulation s'explique par une réticulation de la structure qui provoque l'insolubilité des polymères finaux dans le THF, rendant impossible l'analyse SEC. Ces réticulations sont identifiées en RMN ^1H à 3.3 ppm pour les protons CH-O-C- et à 3.49 ppm pour les protons CH-OH . Plus le taux d'époxydation est important, plus ces réticulations sont rapides et plus la coagulation a lieu tôt.

↪ L'utilisation du periodate n'entraîne pas la coagulation du latex car elle nécessite une dilution importante du milieu ce qui réduit considérablement le pH du milieu et par conséquent les pontages interchaînes qui sont favorisés par un pH acide. A plus fort taux d'époxydation et surtout lorsque de l'acide formique est ajouté (essai 5), des réticulations commencent à être observées et se traduisent par une augmentation de l'indice de polymolécularité.

↪ Dans tous les cas, en RMN ^1H , la présence du massif des aldéhydes à 9.76 ppm montre que des coupures ont eu lieu et qu'elles se font préférentiellement sur les époxydes cis. C'est le cas de l'essai 6 où, en fin de réaction, les époxydes cis ont été totalement consommés alors qu'il reste 6% d'époxydes trans.

Conclusion : malgré le clivage des époxydes par l'acide periodique et les periodates, les réactions secondaires dominant et les réticulations provoquent une augmentation des masses voire même une coagulation du latex. Ce polymère commercial n'est donc pas un modèle satisfaisant, bien que très facile à mettre en émulsion, en raison de sa structure chimique (motifs 1,2 en proportion importante favorisant les réactions secondaires de réticulation après époxydation).

Références bibliographiques

- [1] J. Lebras, *Le caoutchouc (Que sais je)*, Presse Universitaire de France (1969)
- [2] P. Compagnon, "*Le caoutchouc naturel*", *Techniques agricoles et productions tropicales*, G.P. Maisonneuve, XXXV (1986)
- [3] G. Boccaccio, H. De Livonniere, *L'Actualité chimique*, 100 (1991)
- [4] J.P. Berry, S.H. Morrell, *Polymer*, **15**, 521 (1974)
- [5] D. Reyx, I. Campistrion, "*Controlled degradation in Tailor-made macromolecules elaboration*", *International Conference on Advances in the Stabilization and Degradation of Polymers* (1996), *Angewandte Makromol. Chem.*, **274**, 197 (1997)
- [6] I.R. Gelling, M. Porter, *Natural Rubber Science and Technology*, chap 10 (A.D. Roberts, Oxford Science, Publication, 1988)
- [7] S.L. Madorsky, *Thermal degradation of organic polymers*, chap 10 (Interscience, New York, 1964)
- [8] S. Dulngali, *J. Rubb. Res. Inst. Malaysia*, **27(1)**, 40 (1979)
- [9] H.P. Stevens, W.H. Stevens, *Bull. Rubber Grower's Assoc.*, **17**, 131 (1935)
- [10] M. Pike, *Rubber Dev.*, **6**, 70 (1953)
- [11] C. Speight, *Rubber Dev.*, **8**, 18 (1955)
- [12] K. Hiroshima, **Jpn.** **73 16 050** (1969)
- [13] H.M. Nor, J.R. Ebdon, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 143 (1998)
- [14] C.A. Vraneck, H.L. Hsieh, *J. Polym. Sci., Part A*, **46**, 535 (1960)
- [15] T.C.P. Lee, S.H. Morrell, *Kautsh. Gummi Kunstst.*, **31**, 723 (1978)
- [16] C.A. Wentz, E.E. Hopper, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **6**, 209 (1967)
- [17] E. Sheard, *Rubber J.*, **154**, 33 (1972)
- [18] R. Pautrat, J. Marteau, **Fr.** **7403052** (1974)
- [19] K. Mori, J. Fujii, **Jpn.** **64 585** (1974)
- [20] R. Pautrat, *Rev. Gen. Caoutch. Plast.*, **600**, 91 (1980)
- [21] J.C. Brosse, G. Boccaccio, R. Pautrat, "Powdered liq. thermplast. nat. rubber" *Proc. Symp. Malay. Rubb. Res. Dev. Board*, 195 (Phuket, Thaïlande, 1981)
- [22] E. De Barros Lobo Filho, D. Reyx, I. Campistrion, *Makromol. Chem.*, **186**, 2441 (1985)
- [23] D. Reyx, I. Campistrion, A. El Hamdaoui, in *Biodegradable polymers and plastics* (M. Vert, Royal society of chemistry, London, 1992)
- [24] A. El Hamdaoui, D. Reyx, I. Campistrion, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **132**, 406 (1995)
- [25] A. El Hamdaoui, D. Reyx, I. Campistrion, *Eur. Polym. J.*, **35**, 2165 (1999)
- [26] K.F. Gazeley, P.G. Mente, **Brit.** **8628817** (1985)
- [27] Y. Tanaka, **Eur.** **0773230A1** (1997)

- [28] J.F. Rabeck. *Polymer*. **11(6)**, 266 (1966)
- [29] J.I. Cunneen. *Nat. Rubb. Technol.*, **4**, 65 (1973)
- [30] T. Ravindran, M.R.G. Nayar, J.D. Francis, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 159 (1986)
- [31] T. Ravindran, N.M.R. Gopinathan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1227 (1988)
- [32] D.R. Burfield. *Makromol. Chem.*, **189**, 523 (1988)
- [33] I. Abdullah, Z. Zakaria, *Sains Malaysiana*, **18(2)**, 99 (1989)
- [34] I. Abdullah, S.S. Ahmad, *Mater. Forum*, **16**, 353 (1992)
- [35] L.M.K. Tillekeratne, P.V.A.G. Perera, *Rubber Res. Inst. Sri Lanka*, **54**, 501 (1977)
- [36] K. K. Joseph, N. M. R. Gopinathan, *Polymer Science*, 353 (Allied publication. New Dehli. 1991)
- [37] J. Tangpakdee, M. Mizokoshi, *Rubb. Chem. Technol.*, **71**, 795 (1998)
- [38] S. K. Gupta. M.R. Kurup, *Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1095 (1985)
- [39] R. Criegee. *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **14**, 745 (1975)
- [40] S.D. Razumovskii, A.A Kefeli, *Eur. Polym. J.*, **7**, 275 (1971)
- [41] Y. Tanaka, *Polymer*, **34**, 1098 (1993)
- [42] G. Montaudo. E. Scamporrino. *J. Polym. Sci., Part A*, **30**, 525 (1992)
- [43] J.R. Ebdon. S. Rimer, *J. Polym. Sci., Part A*, **35**, 3255 (1997)
- [44] C. Guizard. H. Cheradame, *Eur. Polym. J.*, **15**, 689 (1979)
- [45] D.R. Burfield. *Nature*, **249**, 29 (1974);
D.R. Burfield, S.N. Gan, *Polymer*, **18**, 607 (1977)
- [46] J.S. Orozco. H.J. Cantow, *Polymer Bulletin*, **12**, 203 (1984)
- [47] R.S. Mauler. F.M. Guaragna, D.L. Gobbi, *Eur. Polym. J.*, **33(3)**, 399 (1997)
- [48] P.F. Krey, G.L.B. Galland, R.S. Mauler, *3° Congresso Brasileiro de Polimero*, 174 (Rio de Janeiro, Brasil, 1995)
- [49] C.H. Maurano, G.F. Ferreira, R.S. Mauler, *3° Congresso Brasileiro de Polimero*, 166 (Rio de Janeiro, Brasil, 1995)
- [50] M. Durand, *Le caoutchouc naturel* (Economica Ed., Paris, 1997)
- [51] B. Daviron, "Le caoutchouc naturel dans le monde - Un marché en mutation", *Plantation, recherche et développement* (1994)
- [52] P.W. Allen, K.P. Jones, *Natural Rubber Science and Technology*, chap 1 (A.D. Roberts, Oxford Science, 1988)
- [53] K.F. Gazeley, A.D.J. Gorton, T.D. Pendle, *Natural Rubber Science and Technology*, chap 3-4 (A.D. Roberts, Oxford Science, 1988).

- [54] M. Brédimas, M. Barquins, J.P. Queslel, "Molécules géantes et caoutchouc", *Revue du palais de la découverte*, **19** (187)
- [55] J.C. Daniel, "Les latex synthétiques", *Pour la science* (1988)
- [56] M. Blow, *Rubber Technology and Manufacture*, chap 1-2 (Plastics Rubber Institute, London, 1971)
- [57] S. Sabharwal, T.N. Das, C.V. Chaudhari, *Radiat. Phys. Chem.*, **51**(3), 309 (1998)
- [58] J. D'Auzac, J.L. Jacob, H. Chrestin, in *Physiology of Rubber Tree Latex* (CRS press.)
- [59] D.C. Blackley, A.A. Nor Aisah, R. Twaits, *Plastics and Rubber : Materials and applications*, **77** (1979)
- [60] B.P. Binks, in *Modern aspects of emulsion science* (UK, 1998)
- [61] J. Bibette, B. Cabane, D. Langevin, *Images de la recherche* (CNRS, 1994)
- [62] J. Bibette, *L'Actualité chimique*, **2-3**, 23 (1996)
- [63] J.L. Jacob, J. D'Auzac, J.C. Prévôt, J.B. Serier, "Une usine à caoutchouc naturel : l'Hévéa". *La Recherche* , **26**, 538 (1995)
- [64] X. Gidrol, H. Chrestin, H.-L. Tan, A. Kush, *J. Biol. Chem.*, **269**(12), 9278 (1994)
- [65] P. Hanower, J. Brzozowska, C. Lioret, *Physiol. Veg.*, **14**(4), 677 (1976)
- [66] H. Hasma, *J. Nat. Rubb. Res.*, **6**(2), 105 (1991)
- [67] S.F. Chen, C.S. Ng, *Rubb. Chem. Techn.*, **57**, 243 (1983)
- [68] I. Cayré, K. Pueck, O. Mengual, *Spectra Analyse*, **202**, 32 (1998)
- [69] E.F. Isaacs, R.S. Chow, *Am. Chem. Soc.*, **51** (1992)
- [70] J.R. Emery, M. Tabbelout, *Revue Phys. Appl.*, **25**, 243 (1990)
- [71] D.J. McClements, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **37**, 33 (1991)
- [72] D.J. McClements, *Langmuir*, **12**, 3454 (1996)
- [73] P. Le Perchec, *Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection* (CNRS, Nathan, 1994)
- [74] C. Pichot, *Polym. Adv. Technol.*, **6**, 427 (1995)
- [75] M. Antonietti, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 441 (1995)
- [76] Y. Chevalier, *Lettre des sciences chimiques*, **58** (1996)
- [77] D.C. Blackley, in *Emulsion polymerisation* (Applied Science Publishers,)
- [78] A. Lattes, I. Rico, *Pour la science*, **173**, 44 (1992)
- [79] L.A. Gugliemelli, W.M. Doane, C.R. Russell, *J. Polym. Sci.*, **23**, 635 (1979)
- [80] D.B. Patterson, D.H. Beebe, J. Lal, *Polym. Sci. Techn.*, **21**, 383
- [81] I.A. Tutorskii, I.Y. Slonim, *Polymer Sciences USSR*, **10**, 692 (1968)
- [82] J.I. Cuneen, G.M.C. Higgins, W.F. Watson, *J. Polym. Sci.*, **40**, 1 (1959)

- [83] J.I. Cunneen, W.P. Fletcher, F.W. Shipley, *Trans. I. R. I.*, **34**, 260 (1958)
- [84] J.I. Cunneen, F.W. Shipley, *J. Polym. Sci.*, **36**, 77 (1959)
- [85] A.R.R. Menon, C.K.S. Pillai, G.B. Nando, *Eur. Polym. J.*, **34(7)**, 923 (1998)
- [86] M.A. Golub, J. Heller, *Can. J. Chem.*, **41**, 937 (1963)
- [87] R.S. Lehrle, S.L. Willis, *Polymer*, **38(4)**, 5937 (1997)
- [88] J. Lebras, *Les dérivés chimiques du caoutchouc naturel*, (Dunod, Paris, 1950)
- [89] C. S. L. Baker, D. Barnard, *Polym. Prep.*, **26(2)** (1985)
- [90] C. S. L. Baker, I.R. Gelling, *Rubber World*, 15 (1985)
- [91] I.R. Gelling, *J. Nat. Rubb. Res.*, **6(3)**, 184 (1991)
- [92] J.H. Bradbury, M.C.S. Perera, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 2196 (1988)
- [93] D.R. Burfield, A.H. Eng, *Polymer*, **30**, 2019 (1989)
- [94] I.R. Gelling, A.J. Tinker, H.B.A. Rahman, *J. Nat. Rubb. Res.*, **6(1)**, 20 (1990)
- [95] N.R.G. Ivan, M. Giurginca, S. Jipa, E. Tavaru, E. *J. Nat. Rubb. Res.*, **8(1)**, 31 (1993)
- [96] J.C. Brosse, J. C. Soutif, C. Pinazzi, *J. Polym. Sci.*, **180**, 2109 (1979)
- [97] C. Roux, M. Pautrat, *J. Polym. Sci.*, Part C, **16**, 4687 (1969)
- [98] P. Chhim, *Double liaison – Chimie des peintures*, **413-414**, 34 (1990)
- [99] N. Viet Bac, *Eur. Polym. J.*, **26(10)**, 1055 (1990)
- [100] N. Viet Bac, M. Mihailov, L. Terlemezyan, *J. Polym Mater.*, **7**, 55 (1990)
- [101] D. Swern, in *Organic Peroxides*, 2, chap 5, 355 (Wiley Interscience, New York, 1971)
- [102] B. Plesnicar, *Org. Chem.*, **5(c)**, 211 (1978)
- [103] A.F. Hegarty, in *Comprehensive Organic Chemistry*, 2, chap 9, 1105 (Sutherland Ed. Pergamon press, Oxford)
- [104] A. Rosowsky, In *Heterocyclic Compounds with Three and Four Membered Rings*, Part 1, chap 1 (A. Weissberger Ed, Interscience Pub. New York, 1964)
- [105] A.S. Rao, in *Comprehensive Organic Synthesis*, 7, chap 3, 357 (B.M. Trost Ed. Pergamon press, Oxford, 1991)
- [106] A.S. Rao, *Tetrahedron*, **39(14)**, 2323 (1983)
- [107] F.P. Greenspan, in *Chemical Reactions of Polymers*, chap 2, 152 (E.M. Fettes, Interscience Publishers, New York, 1964)
- [108] R. Pummerer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **55**, 3458 (1922)
- [109] S.C. Ng, L.H. Gan, *Eur Polym. J.*, **17**, 1073 (1981)
- [110] I.R. Gelling, "Controlled viscoelasticity by natural rubber modification". *Proc. Int. Rubb. Conf.*, 140 (1979)
- [111] D.R. Burfield, K.L. Lim, K.S. Law, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1661 (1984)

- [112] C. S. L. Baker, I.R. Gelling, R. Newell, *Rubb. Chem. Techn.*, **58**, 67 (1985)
- [113] A. B. Amu, S. B. Dulngali, *J. Nat. Rubb. Res.*, **4(2)**, 119 (1989)
- [114] H. A. Rahman, I. R. Gelling, P. K. Freakley, *J. Nat. Rubb. Res.*, **9(4)**, 213 (1994)
- [115] U. S. Ishiaku, Z. A. Mohd Ishak, H. Ismail, M. Nasir, *Polym. Intern.*, **41**, 327 (1996)
- [116] P. D. Bartlett, *Rec. Chem. Prog.*, **18**, 111 (1957)
- [117] C. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9513 (1998)
- [118] S. Yamabe, C. Kondou, T. Minato, *J. Org. Chem.*, **61**, 616 (1996)
- [119] K. J. Shea, J. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3044 (1992)
- [120] M. Mimoun, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 734 (1982)
- [121] J. March, in *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Ed (J. Wiley, New York, 1985)
- [122] C. Pinazzi, J. C. Soutif, J. C. Brosse, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **5**, 1652 (1973)
- [123] C. Roux, R. Pautrat, *J. Polym. Sci.*, Part C, **16**, 4687 (1969)
- [124] J. H. Bradbury, M. C. S. Perera, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3347 (1985)
- [125] M. C. S. Perera, J. A. Elix, J. H. Bradbury, *J. Polym. Sci.*, Part A, **26(2)**, 637 (1988)
- [126] N. Viet Bac, M. Mihailov, L. Terlemezyan, *Eur. Polym. J.*, **27(6)**, 557 (1991)
- [127] N. Viet Bac, M. Mihailov, L. Terlemezyan, *J. Polym. Mater.*, **10**, 3 (1993)
- [128] N. Viet Bac, C. C. Huu, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, **A33(12)**, 1949 (1996)
- [129] L. H. Gan, S. C. Ng, *Eur. Polym. J.*, **22(7)**, 573 (1986)
- [130] S. Roy, B. R. Gupta, B. R. Maiti, *J. Elastom. Plast.*, **22**, 280 (1990)
- [131] N. Viet Bac, L. Terlemezyan, M. Mihailov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2965 (1991)
- [132] B. George, S. Abraham, N. M. Mathew, *Ind. J. Nat. Rubb. Res.*, **5(1,2)**, 179 (1992)
- [133] S. P. Vernekar, M. B. Sabne, S. D. Patil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44(12)**, 2107 (1992)
- [134] S. Roy, C. S. S. Namboodri, B. R. Maiti, B. R. Gupta, *Polym. Eng. Sci.*, **33(2)**, 92 (1993)
- [135] N. Viet Bac, L. Terlemezyan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50(5)**, 845 (1993)
- [136] S. Roy, B. Maiti, B. Gupta, *Polym. React. Eng.*, **2(3)**, 215 (1994)
- [137] S. Roy, B. Maiti, B. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2573 (1991)
- [138] I. R. Gelling, *Rubb. Chem. Techn.*, **58**, 86 (1985)
- [139] O. Hayashi, *Kobunshi Ronbunshu*, **37(3)**, 195 (1980)
- [140] O. Hayashi, *Kobunshi Ronbunshu*, **37(3)**, 327 (1980)
- [141] O. Hayashi, *Polym. J. Jpn.*, **13**, 215 (1981)
- [142] I. R. Gelling, **Brit. 2113692** (1983)
- [143] I. R. Gelling, *Rubb. Chem. Techn.*, **58(1)**, 86 (1984)
- [144] I. R. Gelling, "Hight molecular weight epoxidized Natural Rubber", MRPRA

- [145] K. W. Bentley, G. W. Kirby, in *Elucidation of Organic Structures by Physical and Chemical methods*, IV, 2nd Ed, part II (Wiley interscience Ed. New York, 1973)
- [146] A. H. Haines, in *Methods for the Oxidation of Organic Compounds*, chap 6-7, (Academic press, London, 1988)
- [147] I. M. Kolthoff, P. J. Elving, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 14, part II, 99 (Wiley Interscience, New York, 1971)
- [148] G. Dryhurst, in *Periodate Oxidation of Diol and other Funtional Groups* (Pergamon press, Oxford, 1970)
- [149] B. Sklarz, *Quarterly Reviews Chem. Soc.*, **21**, 3 (1967)
- [150] E. L. Jackson, in *Organic Reactions*, II, chap 8, 341 (Wiley Interscience, 1944)
- [151] A. S. Perlin, in *The Carbohydrates*, 1B, chap 25, 1167 (W. Pigman, Academic press, 1980)
- [152] R. D. Guthrie, *Adv. Cabohydrate Chem.*, **16**, 105 (1961)
- [153] K. Inomata, Y. Nakayama, H. Kotake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 565 (1980)
- [154] H. O. House, In *Modern Synthetic Reactions*, 353 (W.A. Benjamin Ed, 1972)
- [155] G. J. Buist, C. A. Bunton, *J. Chem. Soc.*, 1406 (1954)
- [156] G. J. Buist, C. A. Bunton, *J. Chem. Soc.*, 1099 (1966)
- [157] J. N. Haseltine, M. P. Cabal, N. B. Mantlo, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3850 (1991)
- [158] J. P. Nagarkatti, K. R. Ashley, *Tetrahedron letters*, **46**, 4599 (1973)
- [159] D. Reyx, I. Campistrone, *Makromol. Chem.*, **187**, 2801 (1986)
- [160] D. Reyx, I. Campistrone, *Makromol. Chem.*, **191**, 251 (1990)
- [161] K.J. Ivin, J.C. Mol, in *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization* (Academic press, San Diego, 1997)
- [162] N. Calderon, *Tetrahedron Lett.*, 34, 3327 (1967)
- [163] A. Aluminiar, M.A. Yarmo, M.Z.A. Rahman, *Polym. Bull.*, 23, 119 (1990)
- [164] P.B. Van Dam, M.C. Mittelmeija, C. Roelharva, *J. Chem. Soc.*, 1221 (1972)
- [165] E. Thorn-Csanyi, *Angew. Makromol. Chem.*, **94**, 181 (1981)
- [166] J.L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **141**, 161 (1970)
- [167] R.H. Grubbs, C.R. Hoppin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 634 (1977)
- [168] N. Calderon, H.Y. Chen, K.W. Scott, *Adv. Chem. Ser.*, **91**, 399 (1969)
- [169] E. Thorn-Csanyi, J. Hammer, J.U. Zilles, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 797 (1994)
- [170] W. Ast, K. Hummel, *Naturwissenschaften*, **57**, 545 (1970)
- [171] R.R. Schrock, J.K. Lee, R. O'Dell, J.H. Osham, *Macromolecules*, **28**, 5933 (1995)
- [172] K.B. Wagener, J.C. Marmo, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 5557 (1995)
- [173] T. Hishiguchi, K. Fukuzumi, K. Sugisaki, *J. Catal.*, **70**, 24 (1991)

- [174] P.O. Nubel, C.A. Lutnant, H.B. Yobelson, *Macromolecules*, **27**, 7000 (1994)
- [175] S. Rougel, *Synthèse d'oligomères téléchéliques : Dégradation de polydiènes par métathèse en présence d'alcènes bifonctionnels*, DEA de l'Université du Maine, Le Mans (1998)
- [176] F. Morvan, *Modification des 1,4-polydiènes époxydés et résines époxydées par les acides di(alkyl ou aryl)phosphoriques*, Thèse de l'Université du Maine. Le Mans (1994)
- [177] E. De Barros Lobo Filho, *Dégradation du caoutchouc par le couple phénylhydrazine / oxygène – Etude structurale sur molécules modèles*, Thèse de l'Université du Maine, Le Mans (1984)
- [178] P. Phinyocheep, *Synthèse d'élastomères photoréticulables par modification chimique du caoutchouc naturel liquide*, Thèse de l'Université du Maine, Le Mans (1988)
- [179] A. Challioui, *Alcoxylation du 1,4-polyisoprène époxydé et de ses molécules modèles catalysée par le nitrate d'ammonium cérique*, Thèse de l'Université du Maine, Le Mans (1994)
- [180] C. Challioui-Gillet, *Dégradation du caoutchouc naturel en phase latex par oxydation contrôlée*, Thèse de l'Université du Maine, Le Mans (1994)
- [181] A. El Hamdaoui, *Production de caoutchoucs liquides par oxydation accélérée des latex d'hévéa – Mécanismes de l'accélération par la phénylhydrazine*, Thèse de l'Université du Maine. Le Mans (1999)
- [182] M.L. Kaplan, P.C. Kellehen, *Rubb. Chem. Technol.*, **45**(2), 423 (1972)
- [183] M.A. Golub, M.S. Hogen, *Rubb. Chem. Technol.*, **48**, 952 (1975)
- [184] M.A. Golub, M.L. Rosenberg, R.V. Gemmen, *Rubb. Chem. Technol.*, **50**, 704 (1977)
- [185] J.L. Abad, J. Casas, *J. Org. Chem.*, **58**, 3991 (1993)
- [186] J.E. Davey, M.J.R. Loadman, *British Polym. J.*, **16**, 134 (1984)
- [187] K. Berckmoes, P.J. Declercq, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5857 (1995)
- [188] D. Mohajer, S. Tangestaninejad, *J. Chem. Soc. - Chem. Commun.*, 240 (1993)
- [189] D. Mohajer, S. Tangestaninejad, *Tetrahedron Lett.*, **35**(6), 945 (1994)
- [190] A.J. Bailey, W.P. Griffith, A.J.P. White, *J. Chem. Soc.- Chem. Commun.*, 1833 (1994)
- [191] A.J. Bailey, W.P. Griffith, P.D. Savage, *J. Chem. Soc. - Dalton Trans.*, 3537 (1995)
- [192] W.P. Coker, R.E. Lane, **US 4120877** (1978)
- [193] T.D. Pendle, P.E. Swinyard, P.E., *J. Nat. Rubb. Res.*, **6**(1), 1 (1991)
- [194] J.B. Gomez, S. Hamzah, *J. Nat. Rubb. Res.*, **4**(3), 204 (1990)
- [195] H. Bartels, M.L. Hallensleben, G. Pampus, *Angew. Makromol. Chem.*, **180**, 73 (1990)
- [196] A. Subramaniam, *Rubb. Chem. Technol.*, **45**(1), 346 (1972)

- [197] R.D. Mair, A.J. Graupner, *Anal. Chem.*, **36**(1), 194 (1964)
- [198] D. Swern, in *Organic Peroxides* (Wiley Interscience, New York, 1970)
- [199] J.-C. Brosse, M. Bonnier, G. Legeay, *Makromol. Chem.*, **183**, 303 (1982)
- [200] H. Kubota, *React. Polym.*, **17**, 263 (1992)
- [201] H. Kubota, M. Yamamoto, *React. Funct. Polym.*, **29**, 77 (1996)
- [202] D.J. Carlsson, D.M. Wiles, *Macromolecules*, **2**(6), 597 (1969)
- [203] J.L. Gardette, J. Lemaire, *Polym. Photochem.*, **7**, 409 (1986)
- [204] G. Tocnnies, R.P. Momiller, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 3054 (1942)
- [205] H.A. Liebhafsky, W.H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 190 (1940)
- [206] V.R. Kokatnur, M. Jelling, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1432 (1941)
- [207] Jr.J. English, J.G. Delafield, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2120 (1947)
- [208] D.R. Burfield, S.N. Gan, *J. Polym. Sci.*, **13**, 2725 (1975)
- [209] D.R. Burfield, *J. Nat. Rubb. Res.*, **1**(3), 202-208 (1986)
- [210] J.P. Busnel, *Polymer*, **23**, 137 (1982)

Résumé

Cette thèse a pour premier objectif de valider des stratégies originales pour préparer des macromonomères de type oligoisoprène téléchélique à partir de cis-1,4-polyisoprènes synthétiques (PI) ou de caoutchoucs naturels (NR) et pour deuxième objectif de contribuer à la compréhension des processus de modification chimique des polymères lorsqu'ils sont dispersés dans des latex réactifs. Au plan appliqué, les oligoisoprènes téléchéliques ainsi obtenus peuvent présenter des avantages par rapport aux oligoisoprènes téléchéliques de synthèse en raison de leur haute teneur en structure cis-1,4 et la conduite des réactions dans des latex présentent un intérêt environnemental en permettant de s'affranchir des inconvénients liés à l'utilisation des solvants.

Deux réactions de rupture de chaîne ont été sélectionnées.

La première, par métathèse croisée des structures alcène macromoléculaire avec des alcènes organiques, a nécessité une adaptation du système catalytique permettant d'éviter les réactions secondaires par cyclisation cationique. Cependant le gain en spécificité qui a permis la transformation de PI de $M_n = 2-3 \cdot 10^5$ en cis-1,4 polyisoprènes de $M_n = 10-25 \cdot 10^3$, a entraîné une perte d'efficacité et cette méthode n'a pas permis l'obtention maîtrisée de polymères téléchéliques.

La deuxième, par clivage sélectif des oxiranes de cis-1,4-polyisoprènes époxydés a par contre été validée. Dans le THF, la spécificité et la sélectivité de la réaction de clivage des oxiranes avec l'acide periodique a permis de transformer le PI en cis-1,4-polyisoprènes carbonyl-téléchéliques de M_n directement reliées aux teneurs en époxyde. De plus, les études ont permis de définir des conditions de clivage des unités polyisopréniques par action directe de l'acide periodique, dans ce cas les M_n sont reliées aux proportions d'acide periodique.

Les réactions sur le caoutchouc naturel ont été conduites dans des latex stabilisés par un tensioactif non ionique. Dans le but d'augmenter les vitesses de réactions, ont été définies les conditions limite de concentrations en réactifs et de température compatibles avec une stabilité colloïdale permettant d'éviter une coagulation prématurée. Dans ces conditions, l'époxydation du NR par le système $H_2O_2/HCOOH$ a permis l'obtention de latex de caoutchoucs naturels époxydés (ENR) à différents taux et la réaction de clivage des oxiranes par l'acide periodique a fourni des caoutchoucs liquides (LNR) de $M_n = 10-25 \cdot 10^3$ constitués majoritairement d'unités cis-1,4 et accessoirement de motifs époxydés. Dans ces conditions, l'acide periodique n'agit plus seulement comme agent de clivage des oxiranes mais également comme co-oxydant dans des réactions d'époxydation entrant en compétition avec les réactions de clivage.

Sur ces bases, il a été montré que cette méthode d'obtention de LNRs peut être adaptée à l'obtention de caoutchoucs liquides téléchéliques (TLNR) de M_n ajustables, par clivage en solution (THF) des oxiranes d'ENRs extraits des latex dans lesquels ils ont été préparés.

Matière première renouvelable

Latex de caoutchouc naturel

Caoutchouc naturel époxydé

Cis-1,4-polyisoprènes téléchéliques

Rupture de chaîne polymère

Métathèse croisée

Clivage oxydant des oxiranes

Acide periodique