Nº ordre: 40225

Université des Sciences et Technologies de Lille

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Mention « Chimie Organique et Macromoléculaire »

Présentée et soutenue publiquement par

Marta J. VITORINO

le 11 Janvier 2010

Polymérisation de l'Isoprène par Catalyse Terres Rares en Présence de Dérivés Inorganiques : Accès à des Nouveaux Elastomères Composites

Rapporteurs :
Etienne FLEURY, Professeur – INSA de Lyon (Lyon)
Tito TRINDADE, Professeur – Universidade de Aveiro (Portugal)

Examinateurs :
Thomas DEVIC, Chargé de Recherches CNRS – Institut Lavoisier (Versailles)
Thierry LOISEAU, Directeur de Recherches CNRS - USTL (Lille)

Président du jury :
André MORTREUX, Professeur – USTL (Lille)
Directeur de thèse :
Marc VISSEAUX, Professeur –USTL (Lille)

"Have you ever stopped and looked around and wondered where all the material that you use comes from, and how it is made?"
"The link between molecules and what they can do is something that chemistry needs to get across. All of the things that you enjoy are down to molecules"

Anthony Ryan

Christmas Lectures, 2002

(The Royal Institution)

Je dédie cette thèse à la mémoire de

Maria de Lourdes M. S. Henriques

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR 8181), Unité Mixte de Recherche entre l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL) et le CNRS, dans l'équipe Synthèses OrganoMétalliques et Catalyse (SOMC), groupe Polymérisation. Je tiens à remercier le Pr Edmond Payen, Directeur de l'Unité, et le Directeur de l'équipe, le Pr André Mortreux, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire, afin que je puisse réaliser ma Thèse de doctorat.

Je remercie le CNRS et la région Nord Pas de Calais pour avoir financé cette thèse.

Merci aux Prs Etienne Fleury et Tito Trindade d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon jury de thèse ainsi qu'au Dr Thierry Loiseau d'avoir bien voulu faire partie de ce jury en tant qu'examinateur de ma Thèse. Je tiens aussi à remercier le Dr Thomas Devic pour sa collaboration et ses conseils dans le domaine des « Metal-Organic-Frameworks », et pour sa participation comme examinateur de cette Thèse.

Je veux profondément remercier le Pr Marc Visseaux, tout d'abord pour avoir été mon Directeur de thèse, et pour m'avoir soutenue dans les moments les plus difficiles, ainsi que de m'avoir encouragée à réaliser ce travail de trois années.

J'adresse mes remerciements à tout le groupe Polymérisation, personnel permanent et non permanent : les Drs Fanny Bonnet et Thomas Chenal, Cristina Violante et Saliha Loughmari leur aide au niveau du laboratoire, leur amitié, leurs encouragements et leur gentillesse. J'ajoute une spéciale attention au Dr Philippe Zinck, pour ses conseils scientifiques, son encouragement et son amitié, à Andreia Valente pour son amitié, son aide et ses encouragements dans les moments plus difficiles (et stressants !), au laboratoire, et en dehors, et finalement le Dr Michael Terrier pour son amitié et sa super aide en me faisant intégrer dans le laboratoire et tous ses conseils pratiques.

Merci aussi aux Drs Régis Gauvin et Mathieu Sauthier, à Jérémy Ternel, Benoît Wahl, et Nela Bejenaru, qui ont contribué à ce que les journées passées au laboratoire fussent joyeuses. Merci à Sébastien Quignon, pour son support et encouragement.

Je veux adresser mes remerciements aussi, à tous les autres permanents et non-permanents (doctorants, post-doctorants et stagiaires), qui font partie de l'équipe SOMC, pour leur amitié et leur aide, au niveau de la vie de tous les jours au laboratoire, sans oublier Claudine Butticaz au niveau administratif.

Je tiens aussi à remercier tous les amis que j'ai pu me faire au long de ces 3 ans, et qui ont été là avec plein d'encouragement – les lillois, les cambrésiens, les roubaisiens, et même les belges – ; un énorme merci !

Merci, aux amis, aux vrais amis, que j'ai laissés au Portugal et qui n'ont jamais oublié de me faire part de leurs encouragements au long de ce temps. Et aussi à tous les proches pour leur amitié et soutien.

A mes parents, à ma sœur et à mon beau-frère, pour leur amour, amitié, soutien et encouragements, sans lesquels je n'aurais pas pu arriver à la fin.

Et enfin, (les derniers sont toujours les premiers), un grand merci du fond du cœur, à Cyril Pirez, pour sa patience, amitié, amour, encouragement et soutien.

A tous, merci beaucoup.

A todos, muito obrigado.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE - OBJECTIFS DE LA THESE 21

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION – MISE AU POINT 27

1.1 Les catalyseurs type Ziegler-Natta à base de néodyme et leurs applications en polymérisation des diènes conjugués 27

1.1.1 Les catalyseurs hétérogènes Ziegler-Natta 27

1.1.2 Les catalyseurs Homogènes Ziegler-Natta 29

1.1.3 Les catalyseurs de type Ziegler-Natta à base de Lanthanides 33

1.1.4 Polymérisation par coordination des diènes conjugués avec des « post-métallocènes » à base de lanthanides 34

1.1.4.1 Généralités 34

1.1.4.2 Les diènes conjugués et leurs applications 35

1.1.4.3 La stéréorégularité 1,4-*cis* et 1,4-*trans*. Le mécanisme de polymérisation 37

1.2 Les Polymères Nanocomposites 39

1.2.1 Généralités 39

1.2.2 Les polymères nanocomposites à base d'argiles 41

1.2.2.1 Les Argiles 42

1.2.2.2 Les polymères Nanocomposites 48

1.2.2.3 Nanocomposites par polymérisation Ziegler-Natta *in situ* intercalaire 53

1.2.3 Les « metal-organic frameworks » et leurs applications pour l'élaboration de matériaux polymères nanocomposites 56

1.2.3.1 Les « metal-organic frameworks » 56

1.2.3.2 Utilisation de « metal-organic frameworks » pour la polymérisation 61

CHAPITRE 2 : POLYMERISATION DE L'ISOPRENE PAR UN CATALYSEUR A BASE DE TRISPHENATE DE NEODYME 65

2.1 Introduction 65

2.2 Systèmes binaires 70

2.2.1 Comparaison de différents pré-catalyseurs 70

2.2.2 Influence de la nature du co-catalyseur en combinaison avec le tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme 75

2.2.3 Influence de la quantité de co-catalyseur en combinaison avec le tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme 78
2.2.4 Influence de la température de polymérisation 83
2.2.5 Influence du temps de polymérisation 86
2.2.6 Influence de la nature du solvant 88
2.2.6.1 Système $Nd(OAr^*)_3$/MAO 88
2.2.6.2 Système $Nd(OAr^*)_3$/MMAO 90
2.2.6.3 Influence d'un solvant chloré 92
2.2.7 Conclusion sur les systèmes binaires 96

2.3 Systèmes ternaires 97
2.3.1 Polymérisations sans temps de maturation 97
2.3.1.1 Influence de la quantité de chlore 97
2.3.1.2 Influence de la température 100
2.3.2 Influence du temps de maturation dans les systèmes ternaires 103
2.3.3 Polymérisations avec un temps de maturation de 30/15min 105
2.3.3.1 Influence de la quantité de chlore 105
2.3.3.2 Influence de la température 108
2.3.3.3 Influence de la quantité de solvant 110
2.3.4 Polymérisations avec un temps de maturation de 30/30 min 112
2.3.4.1 Influence de la quantité de co-catalyseur 112
2.3.4.2 Influence de la température 114
2.3.4.3 Influence du solvant 116
2.3.5 Conclusion sur les systèmes ternaires 120

2.4 Influence de la présence d'un activateur (chloré) dans les systèmes binaires $Nd(OAr^*)_3$ / aluminoxane 123

2.5 Conclusion 125

CHAPITRE 3 : ELASTOMERES COMPOSITES POLYISOPRENE/KAOLIN 129

3.1 Introduction 129

3.2 Elaboration de Composites de polyisoprène en utilisant le MAO supporté sur kaolin comme co-catalyseur 132
3.2.1 Préparation du MAO supporté sur kaolin 132
3.2.2 Composites de polyisoprène en utilisant le MAO supporté sur le kaolin comme co-catalyseur 135

3.2.2.1 Etude du système $Nd(OAr^*)_3$ / KMAO 135
3.2.2.2 Etude du système NdV_3 / KMAO 145
3.2.2.3 Etude en présence de kaolin sec 146
3.2.3 Bilan sur l'influence du kaolin sur la polymérisation de l'isoprène 148

3.3 Caractérisation physico-chimique du matériau polymère 152
3.3.1 Diffraction des Rayons-X (DRX) 152
3.3.2 Analyses Thermogravimétriques (ATG) 153
3.3.3 Calorimétrie différentielle à Balayage (CDB) 156
3.3.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 157

3.4 Conclusion 158

CHAPITRE 4 : « METAL-ORGANIC FRAMEWORKS » COMME CATALYSEURS ZIEGLER-NATTA POUR LA POLYMERISATION CONTROLEE DE L'ISOPRENE 163

4.1 Introduction 163

4.2 Polymérisation de l'isoprène avec le MIL-103(Nd) 164
4.2.1 Influence de la nature du co-catalyseur 165
4.2.2 Influence de la quantité de co-catalyseur 167
4.2.3 Influence de la température 169
4.2.4 Influence du temps de polymérisation 172
4.2.5 Influence du solvant 174
4.2.6 Polymérisations sans solvant 175
4.2.7 Influence de la quantité de monomère 177
4.2.8 Influence de la période de maturation 179
4.2.9 Influence du changement d'ordre d'ajout des réactifs 180
4.2.10 Conclusion sur l'utilisation du MIL-103 181

4.3 Polymérisation avec le MIL-81(Nd) – le plus dense 182
4.3.1 Influence des co-catalyseurs 182
4.3.2 Influence de la quantité de co-catalyseur 184
4.3.3 Influence de la température 186
4.3.4 Influence de la durée de polymérisation 187

4.4 Nature du Système: Homogène ou Hétérogène ? 188

4.5 Activité *vs* Porosité 189

4.6 Impact du co-catalyseur MMAO sur la porosité 190

4.6.1 Analyses Thermogravimétriques (ATG) 191

4.6.2 Mesure du volume poreux 192

4.6.3 Diffraction de Rayons-X et Spectroscopie Infrarouge (DRX et IR) 193

4.7 Caractérisation physico-chimique du matériau polymère 194

4.7.1 Calorimétrie différentielle à Balayage (CDB) 194

4.7.2 Diffraction de Rayons-X (DRX) 195

4.7.3 Spectroscopie d'Absorption de Rayons-X (SAX) 196

4.7.4 Spectroscopie Infrarouge (IR) 197

4.7.5 Analyses Thermogravimétriques (ATG) 198

4.7.6 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 199

4.8 Conclusion 199

CHAPITRE 5 : CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 203

CHAPITRE 6 : PARTIE EXPERIMENTALE 209

6.1 MATERIEL ET PRODUITS CHIMIQUES 209

6.1.1 Matériel 209

6.1.2 Produits Chimiques 210

Solvants 210

Monomère 210

Pré-Catalyseurs et Supports 210

Co-Catalyseurs 210

6.2 TECHINQUES D'ANALYSE 211

6.2.1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 211

6.2.2 Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) 211

6.2.3 Analyse Thermogravimétrique (ATG) 211

6.2.4 Calorimétrie Différentielle à Balayage (CDB) 211

6.2.5 Diffraction par Rayons X 211

6.2.6 Infrarouge 212

6.2.7 XAS et EXAFS 212

6.2.8 MEB 212

6.3 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX 212

6.3.1 Quantification des groupes OH du kaolin 212

6.3.2 Pré-traitement des Supports 213
6.3.2.1 Pré-Traitement du Kaolin avec le MAO 213
6.3.2.2 Pré-Traitement des MOFs 213
6.3.2.3 Polymérisations 214

CHAPITRE 7: ANNEXES 219

7.1 Détermination de la microstructure des polyisoprènes 219

7.2 Spectres de ^{1}H RMN et ^{13}C RMN de quelques polyisoprènes 219

INTRODUCTION GENERALE - OBJECTIFS DE LA THESE

La nanotechnologie est née officiellement en 1959, quand Feynman a considéré la possibilité d'appréhender la matière à l'échelle des atomes. Depuis, les études à l'échelle du nanomètre sont devenues un défi avec plusieurs champs d'applications comme les biosciences et la pharmacologie (nanobiologie), la synthèse chimique (nanomatériaux) ou encore la supraconductivité (nanoélectronique).

Les matériaux composites (matériaux formés par l'union de deux composants ou plus, dont au moins l'un possède des dimensions nanométriques) sont un domaine en très grande expansion aujourd'hui, grâce à l'amélioration des propriétés conférées par les interactions entre particules et milieu.

Les nanomatériaux existent depuis très longtemps. La peinture bleue maya en est un des exemples, où le mélange de nanoparticules métalliques et d'un pigment organique donne un matériau brillant et stable. Cependant, c'est à partir de la moitié du XIX siècle, avec les études de Faraday que la dénomination "nanomatériau" a commencé à prendre de l'importance[1].

Aujourd'hui il existe une vaste variété de nanomatériaux : nanofibres polymères, nanotubes de carbone, nanoparticules métalliques, nanocomposites polymères à base d'argiles, etc… Nous nous sommes intéressés à ces derniers, les nanocomposites polymères à base d'argiles.

Les nanocomposites polymères sont aujourd'hui en plein essor. Les polymères conventionnels présentent souvent des limites d'application, ce qui a entraîné le développement de nouvelles méthodologies de préparation. Ainsi, les nanocomposites représentent une évolution importante dans l'optimisation des matériaux polymères, en augmentant les potentialités en termes d'applications et en améliorant les propriétés par rapport aux matériaux conventionnels.

Les nanocomposites polymères peuvent être renforcés par plusieurs composants, comme le graphite, la silice, les nanotubes de carbone, les argiles, etc. Dans le cas de l'utilisation des argiles, plusieurs méthodes existent pour synthétiser ces matériaux, et selon le mode de dispersion de l'argile dans la matrice polymère, on peut avoir trois types de composites. Les nanocomposites exfoliés sont obtenus quand l'argile est

[1] SESHDRI, R.; *The Chemistry of Nanomaterials – Oxide Nanoparticules*, **2004**, RAO, C. N.R.; MULLER, A.; CHEETHAM, A. K. *Eds., 1st Ed*, 94-95

complètement exfoliée dans le polymère, les nanocomposites intercalaires quand le polymère est intercalé entre les feuillets d'argile, et les microcomposites quand l'argile reste dispersée dans le polymère sous sa forme originelle d'agglomérat.

L'objectif de cette thèse était de synthétiser des composites à l'échelle la plus petite possible, de nature nano- ou micro-, à base de polyisoprène. Le polyisoprène fait partie des élastomères, et cette famille de polymères n'avait jusqu'alors fait l'objet que de peu d'études dans un contexte de nano-matériaux. En particulier, aucune n'était basée sur une polymérisation par coordination, qui est susceptible de conduire à la formation de polymères stéréo-réguliers. Dans ce contexte, nous avons choisi d'envisager la préparation de composites élastomères, soit en mettant en jeu un co-catalyseur supporté, soit en utilisant une stratégie radicalement différente avec un pré-catalyseur faisant lui-même partie intégrante d'un système catalytique hétérogène.
Pour la préparation d'un co-catalyseur supporté, nous avons utilisé une argile, le résultat étant ensuite associé à un pré-catalyseur soluble, de type post-lanthanidocène.
Pour la deuxième stratégie, il nous a semblé judicieux d'envisager la mise en jeu de composés de type « Metal Organic Framework » (MOF) pour la polymérisation.

La première partie des études détaillées dans ce mémoire a, de manière préliminaire, été consacrée à l'étude d'un système conventionnel homogène, en polymérisation de l'isoprène. Cette étude s'imposait puisque le pré-catalyseur choisi, le trisphénate de néodyme ($Nd(OC_6H_3{}^tBu_2)_3$), n'avait lui-même jamais fait l'objet d'études systématiques en polymérisation par coordination de l'isoprène en présence de co-catalyseurs aluminiques. Nous avons cherché à optimiser les conditions de réalisation d'une polymérisation contrôlée, du point de vue de la sélectivité, comme des grandeurs macromoléculaires, en l'associant à des aluminoxanes (systèmes binaires) et à un couple trialkylaluminique/chloroaluminique (systèmes ternaires).

A partir des résultats obtenus avec les systèmes homogènes, nous nous sommes proposés ensuite d'étudier le système hétérogène constitué par des systèmes binaires Nd/Al (comportant notamment le trisphénate étudié ci-dessus comme pré-catalyseur), mais associés au kaolin, comme support de co-catalyseur, et *in fine* comme argile de renfort du matériau composite. Le kaolin a été choisi pour cette étude en référence au fait que ce composé minéral a déjà permis de supporter de manière efficace les aluminoxanes

en polymérisation de type Ziegler-Natta vis-à-vis des oléfines terminales. Cette étude, qui intègre également la caractérisation des matériaux obtenus, constitue le deuxième chapitre.

Dans la dernière partie, l'étude est consacrée à une voie d'accès à des polymères composites totalement nouvelle, mettant en jeu des systèmes catalytiques dans lesquels cette fois le pré-catalyseur est l'élément hétérogène. Nous avons ainsi pu évaluer l'activité en polymérisation contrôlée de l'isoprène de pré-catalyseurs « metal-organic frameworks » (MOF) de type carboxylates. Plusieurs MOF, de porosités différentes, ont été utilisés, en association avec des aluminoxanes. Les matériaux obtenus ont été également caractérisés par un éventail de techniques permettant de déterminer leurs propriétés physico-chimiques.

Chapitre 1

Introduction – Mise au Point

CHAPITRE 1 : Introduction – Mise au point

1.1 Les catalyseurs type Ziegler-Natta à base de néodyme et leurs applications en polymérisation des diènes conjugués

1.1.1 Les catalyseurs hétérogènes Ziegler-Natta

La découverte de la polymérisation de coordination est un fait majeur de la recherche en chimie, et elle conditionne actuellement des applications très importantes dans l'industrie[1].

Avec les travaux de Ziegler et Natta vers le milieu des années 50, la polymérisation par coordination stéréospécifique a connu un très grand développement. Le point de départ, et qui a été à la base d'une révolution dans la recherche et dans l'industrie, fut les travaux de Karl Ziegler en 1953, sur la polymérisation de l'éthylène à basses pressions, avec un brevet : « Process for preparing high-molecular polyethylenes »[2]. Jusqu'alors, d'autres études sur la polymérisation de l'éthylène avaient été menées (à pression élevée), mais sans être réellement reconnues. K. Ziegler a montré qu'il était possible d'obtenir un polyéthylène de densité élevée (HDPE), à partir des halogénures de zirconium ou de titane, activés par des alkylaluminiums, à température et pression ambiantes. Une année plus tard, Natta rapportait la polymérisation stéréospécifique du propylène avec le catalyseur de Ziegler[3]. Ce polymère présentait différents stéréoisomères avec des propriétés différentes. Ce fut également le point de départ de la catalyse de polymérisation organométallique.

[1] a) FRIEBE, L.; NUYKEN, O.; OBRECHT, W.; A*dv.Polym. Sci.*, **2006**, *204*, 1-154; b) OSAKADA, K.; TAKEUCHI, D.; *Adv. Polym. Sci.*, **2004**, *171*, 137-194

[2] WILKE, G.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 5000-5008

[3] HUANG, J., REMPEL, G. L.; *Prog. Polym.* ***Sci.,*** 1995, *20*,459-526

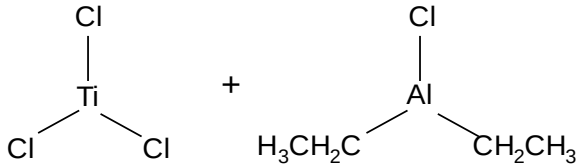


Schéma 1 – Exemple d'un catalyseur Ziegler-Natta

Ces systèmes hétérogènes, constitués d'un composé métallique de transition du groupe IV à VIIIB et d'un métal alkyle ou alkylhalogénure du groupe I à IIIA, constituent les catalyseurs Ziegler-Natta ou catalyseurs de coordination. Les métaux de transition comme le titane ou le zirconium, et les alkylaluminiques, comme le tri-éthylaluminium (TEA), l'iso-butyl-aluminium (Al*i*Bu_3, ou TIBA), ou encore le di-éthylchlorure d'aluminium- ($AlEt_2Cl$), se sont montrés les mieux adaptés comme co-composants des systèmes Ziegler-Natta conventionnels. La catalyse de Ziegler-Natta permettait pour la première fois un contrôle stéréochimique de la polymérisation des oléfines.

Ces nouveaux systèmes ont été rapidement industrialisés grâce à leur sélectivité, en révolutionnant l'industrie, et donnant une énorme avance à la science. Ziegler et Natta ont été distingués pour leurs découvertes avec le Prix Nobel en 1963.

En choisissant spécifiquement le pré-catalyseur et le co-catalyseur, des polymères stéréoréguliers pouvaient être obtenus, et ce contrôle stéréochimique est le vrai grand avantage des catalyseurs Ziegler-Natta. Cependant le mécanisme de réaction, l'origine de la sélectivité et la nature des centres actifs n'ont été compris que quelque temps plus tard.

Le premier mécanisme de la polymérisation Ziegler-Natta a été proposé par Cossee en 1960, et il a été en général bien accepté jusqu'à aujourd'hui comme mécanisme de base, connu sous le nom de mécanisme de Cossee-Arlman[4] (schéma 2). Selon ce mécanisme la propagation se fait en deux étapes : coordination du monomère au centre actif, puis insertion du monomère coordonné dans la liaison métal-polymère. Néanmoins, Ystenes proposa plus tard un autre mécanisme améliorant le mécanisme de Cossee[5].

[4] BROOKHART, M.; L.H. GREEN, M. L. H.; *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *250*, 395-408

[5] YSTENES, M.; *Makromol. Chem*., **1993**, *66*, 71

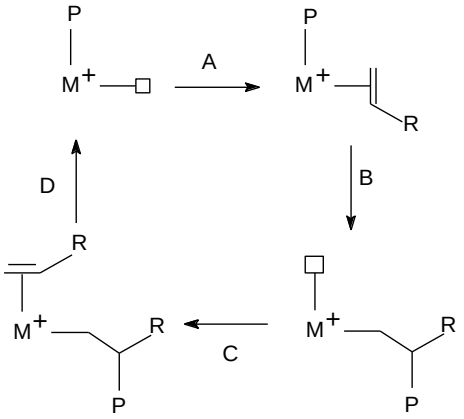


Schéma 2 – Mécanisme de Cosse-Arlman

Ces catalyseurs de coordination remplissent deux fonctions. Premièrement, ils fournissent l'espèce à caractère ionique (de la réaction du pré-catalyseur avec le co-catalyseur) responsable de l'amorçage de la polymérisation. Deuxièmement, le fragment organométallique de catalyseur, constitué du métal accompagné de ses ligands ancillaires, possède des propriétés très spécifiques vis-à-vis de la coordination du monomère. C'est lui qui va provoquer son addition de façon stéréospécifique. La chaine de polymère est libérée du centre actif par une dernière étape, la terminaison, qui se fait normalement par réaction de transfert. Transfert soit au monomère, soit au co-catalyseur, ou bien aussi par des clivages thermiques du centre actif accompagnés d'une élimination de type β-H, ou β-CH_3. Dans la plupart des cas, un agent de transfert est ajouté en plus au système catalytique, permettant un contrôle de la masse molaire du polymère, même si les larges distributions des masses molaires sont attribuées à l'existence de plusieurs types de centres actifs, typiques de ce genre de systèmes, hétérogènes.

1.1.2 Les catalyseurs Homogènes Ziegler-Natta

Le premier catalyseur homogène de type Ziegler-Natta a été reporté par Breslow et Newburg en 1957, pour la polymérisation de l'éthylène[6]. Le système était constitué d'un métallocène, le dichlorure de biscyclopentadiényle titane (ou dichlorure de titanocène, $(C_5H_5)_2TiCl_2$) activé par un chlorure d'aluminium ($AlEt_2Cl$).

Les métallocènes sont des composés organométalliques constitués de deux cycles cyclopentadiényles entourant un centre métallique, appelés aussi composés « sandwich ».

[6] BRESLOW, D. S.; NEWBURG, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072-5073

Le premier exemple a été reporté par Wilkinson en 1952[7], le ferrocène, dont les deux cyclopentadiényles sont parallèles l'un de l'autre, et chacun avec une rotation libre. Deux ans plus tard, Wilkinson reporte d'autres métallocènes, à base de titane, zirconium, vanadium, niobium et tantale[8].

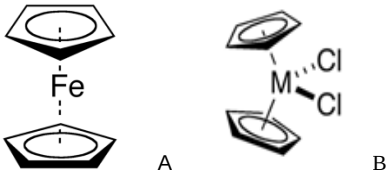


Schéma 3 – a) Ferrocène ; b) dichlorure de titanocène (M = Ti)

Présentant une chimie très polyvalente, le développement des nouveaux métallocènes a continué, mais sans grand intérêt à l'échelle industrielle, jusqu'au moment de leurs applications comme pré-catalyseurs Ziegler-Natta.

Au contraire des premiers catalyseurs Ziegler-Natta, ceux à base de métallocènes, homogènes, sont bien définis. Ils sont dénommés « single site catalysts » (permettant d'obtenir des polymères avec des masses molaires contrôlées), et ont aussi permis d'étudier de façon intime les mécanismes de formation des espèces actives en catalyse de polymérisation[9].

[7] WILKINSON, G.; ROSENBLUM, M.; WHITING, M. C.; WOODWARD, R. B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74* (8), 2125–2126

[8] WILKINSON, G.; BIRMINGHAM, I. m.; *J. Am. Chem. Soc*,**1954**, *76* (17), 4281-4284

[9] KAMINSKY, W.; *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 3907-3945

Tableau 1 – Systèmes catalytiques Ziegler-Natta: Conventionnelles *vs* Métallocéniques/MAO[10]

CARACTERISTIQUE	CATALYSEUR ZIEGLER-NATTA CONVENTIONNEL	CATALYSEUR ZIEGLER-NATTA METALLOCENE
Dispersion du système catalytique	Hétérogène	Homogène
Métal de transition	Ti, V, Cr	Zr, Ti, Hf
Co-Catalyseur	Alkyl-aluminium	Aluminoxane
Sites actifs	Multiples	Identiques
Monomères	Oléfines et dioléfines	Oléfines et dioléfines
Distribution des co-monomères	Non-uniforme	Uniforme
Microstructure des polymères	Isotactique, syndiotactique, atactique	« sur mesure »
Polydispersité	Large	Etroite

La découverte accidentelle du méthylaluminoxane, MAO (réaction du triméthylaluminium, $AlMe_3$, avec l'eau) a permis à Kaminsky *et. al*, de montrer que ce nouveau composé était un excellent activateur du Cp_2ZrMe_2, pour la polymérisation de l'éthylène[11]. Quelque temps plus tard Sinn et Kaminsky ont reporté l'utilisation du MAO oligomérique.

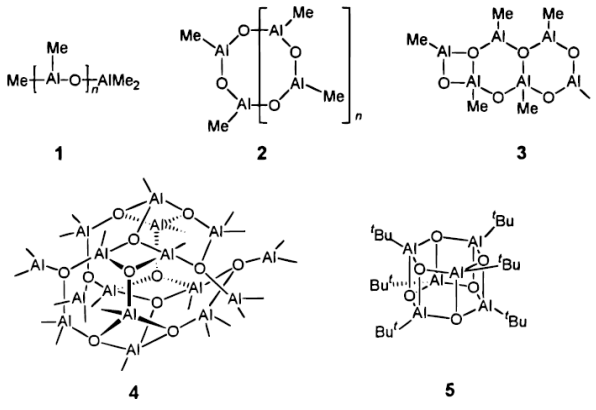


Schéma 4 – Structures possibles du MAO[12]

[10] MARQUES, M. F. V.; JUNIOR, P. A. C.; GUIMARÃES, M. J. C., COUTINHO, F. M. B.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia,* **1998,** *Jul/Set*, 26-40

[11] a) REDDY, S. S.; SIVARAM, S.; *Prog. Polym. Sci.*, **1995**, *20*, 309-367;

[12] CHEN, E. Y. X.; MARKS, T. J.; *Chem. Rev.* **2000,** *100*, 13911434

Le MAO venait augmenter l'activité des systèmes homogènes Ziegler-Natta. C'était le point de départ du développement de plusieurs familles de catalyseurs homogènes Ziegler-Natta[13] extrêmement performants.

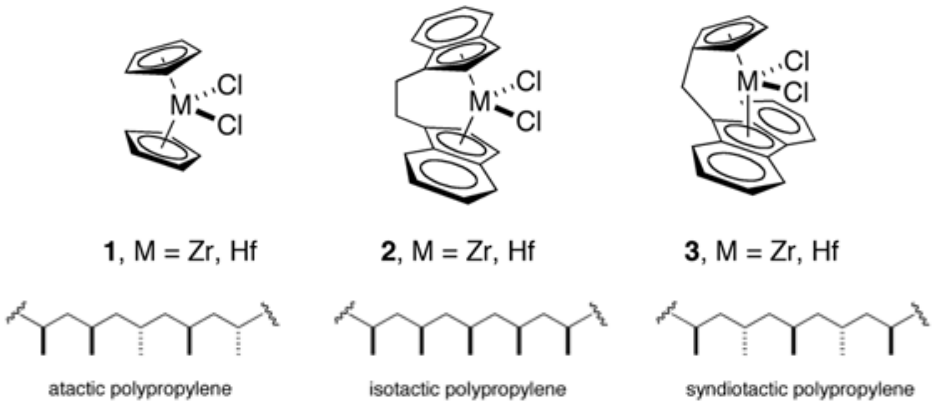


Schéma 5 – Pré-catalyseurs Ziegler-Natta, Kaminsky 1970

Au début des années 80, Brintzinger a été le premier à envisager l'utilisation d'un métallocène avec un pont chiral (« ansa »-métallocènes), pour la polymérisation stéréospécifique du propène.

Un pas important en catalyse de polymérisation fut franchi avec l'avènement des systèmes catalytiques basés sur des pré-catalyseurs dits « à géométrie contrainte » (ou CGC catalysts) développés par DOW CHEMICALS dans les années 1990. Ces complexes appelés hémi-métallocènes ne comportent quant à eux qu'un seul ligand de type cyclopentadiényle. On parle aussi de structure de type « hemi-sandwich ». Grâce à ce type de catalyseurs, on put accéder à la copolymérisation contrôlée de l'éthylène avec des co-monomères variés : α-oléfines, styrène, norbornène, etc…[14].

Depuis les années 1980 les post-métallocènes, complexes comportant des ligands anioniques non cyclopentadiényles intégrant des hétéroatomes ([N,N], [N,O], [N,P], etc…) ont été développés en très grand nombre sous l'impulsion notamment de Brookhart et de Gibson, et également de l'industrie (procédé SHOP - Shell Higher Olefin Process)

[13] a) KAMINSKY, W.; *Catalysis Today*, **2000**, *62*, 23-34; b) KAMINSKY, W.; LABAN, A.; *Appl. Catal. A: General*, **2001**, *200*, 47-61

[14] MCKNIGHT, A. L.; WAYMOUTH, R. M.; *Chem. Rev.*, **1998,** *98*, 2587-2598

[15]. Grâce à ce type de catalyseurs, qui font toujours aujourd'hui l'objet d'intenses recherches, il est à présent possible de préparer des polymères et copolymères très sophistiqués dont les propriétés sont modulables en fonction de la nature des co-monomères, de leur taux d'insertion, etc…
Plus récemment, les post-métallocènes à base de lanthanides ont connu un regain d'intérêt à leur tour, en particulier pour la polymérisation des oléfines[16].

Dans un article « highlight » récent, V. Busico fait un point général sur les avancées en catalyse de polymérisation par des complexes de coordination, de type métallocène, hemi-métallocène et post-métallocène[17]. Il indique notamment les perspectives excitantes à venir dans ce domaine, incluant en particulier la synthèse de nouvelles familles d'élastomères par polymérisation de type « chain shuttling », qui consiste à faire fonctionner deux systèmes catalytiques en tandem, en présence d'un agent de transfert.

1.1.3 Les catalyseurs de type Ziegler-Natta à base de Lanthanides

Nous avons vu précédemment que les métallocènes étaient des composés très stables, grâce aux deux groupes cyclopentadiényles. L'effet de stabilisation de ces deux ligands rigides a été exploré par Pearce et Lappert dans une étude comparative entre des centres titane (III) et de lanthanides (III), de leur comportement en alkylation. Les découvertes reportées entre 1975 et 1980 ont montré des similitudes, mais aussi des comportements de natures différentes pour les deux types de centres métalliques, quand ils sont activés par des organoaluminiques. Avec ces découvertes le modèle des catalyseurs Ziegler-Natta à base des lanthanides est apparu[18,19].

[15] GIBSON, V. C. ;SPITZMESSER, S. K.; *Chem. Rev.* **2003,** *103,* 283-315

[16] GROMADA, J. ; CARPENTIER, J. F. ; MORTREUX, A. ; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248,* 397–410

[17] BUSICO, V.; *Macromol. Chem. Phys.* **2007,** *208*, 26-29

[18] FISCHBACH, A.; ANWANDER, R.; *Adv. Polym. Sci.*, **2006**, *204*, 155-281

[19] HSIEH, H. L.; YEH, G. H. C.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*,**1986**, *25*, 456-463

1.1.4 Polymérisation par coordination des diènes conjugués avec des « post-métallocènes » à base de lanthanides

1.1.4.1 Généralités

Un des premiers exemples pour la polymérisation sélective des diènes, avec un système binaire du type « post-métallocène » à base de lanthanides, fut le chlorure de néodyme ($NdCl_3$) activé par des trialkylaluminiums, reporté par Shen en 1964[20]. D'autres systèmes catalytiques ont suivi, essentiellement à base de dérivés trivalents homoleptiques LnX_3 additivés de ligands organiques donneurs d'électrons, comme le THF[21], des alcools[22], et le tributylphosphate (TBP)[23]. Ces derniers types de systèmes présentaient l'avantage d'une meilleure solubilité par rapport aux halogénures, ce qui leur conférait une meilleure activité, ainsi qu'une augmentation de la sélectivité 1,4-*cis*, quand ils étaient associés à des alkylaluminiums.

Récemment, d'autres familles de pré-catalyseurs homoleptiques de lanthanides (notamment de néodyme) ont été reportés, comme les amidures (par exemple $Nd[N(SiMe_3)_2]_3$[24]) et dernièrement les trisborohydrures (par exemple $Nd(BH_4)_3$[25]).

Cependant, une des familles de complexes homoleptiques à base de lanthanides qui a probablement fait l'objet du plus grand nombre d'études depuis les années 1960, en polymérisation des diènes, est représentée par les complexes à ligands oxygénés. Parmi

[20] GAO, W.; CUI, D. ;*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4984-4991

[21] KWAG, G.; KIM, D.; LEE, S.; BAE, C. ; *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 1279–1283

[22] a) RAO, G. S.; UPADHYAY, V. K**. ;** JAIN, R. C.; *Angew. Makromol. Chem.* **1997,** *251,* 193-205; b) WANG, C.; *Mat. Chem. Phys.* **2005**, *89*, 116–121; c) REN, C.; LI, G.; DONG, W.; JIANG, L.; ZHANG, X.; WANG, F.; *Polymer 48* (**2007**) 2470-2474

[23] a) IOVU, H.; HUBCA, G. ; SIMIONESCU, E. ; BADEA, E. G. ; DIMONIE, M.; *Angew. Makromol. Chem. 249* (**1997**) 59-77 b) URAZBAEV, V. N. ; EFIMOV, V. P. ; SABIROV, Z. M. ; MONAKOV, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *89*, 601–603

[24] BOISSON, C. ; BARBOTIN, F. ; SPITZ, R. ; *Macromol. Chem. Phys.* (**1999**) *200*, 1163–1166

[25] BONNET, F. ; VISSEAUX, M.; PEREIRA, A. ; BOUYER, F. ; BARBIER-BAUDRY, D. ; *Macromol. Rapid Commun*., **2004**, *25*, 8, 873-877

ces complexes, on trouve des précurseurs du type carboxylate ($Ln(OCOR)_3$)[26], alcoolate ($Ln(OR)_3$[27], et alkylphosphate ($Ln(OPOR)_3$)[1].

Les carboxylates et les alcoolates (auxquels on peut associer à un degré moindre les phénates[28]) ont été étudiés de manière très intensive, soit sous forme de systèmes binaires, soit ternaires, pour la polymérisation du butadiène-1,3, et de l'isoprène.[29] Les carboxylates de néodyme, associés à des co-catalyseurs à base de dérivés aluminiques (trialkylaluminium, dialkylaluminium halogénures ou dialkylaluminium hydrures) [28] sont aujourd'hui parmi les plus utilisés dans l'industrie pour la polymérisation des diènes conjugués. Les carboxylates sont préparés à partir des acides versatiques, octanoiques, et naphténoiques, dont le caractère aliphatique favorise une augmentation de solubilité dans les solvants aliphatiques. Ces complexes ont en parallèle donné lieu à de nombreuses études par des équipes de recherche au niveau académique, notamment le versatate de néodyme pour la polymérisation du butadiène[30] .

1.1.4.2 Les diènes conjugués et leurs applications

Les diènes conjugués étudiés de la manière la plus systématique sont l'isoprène et le butadiène. La polymérisation de ces monomères par coordination est d'une extrême importance au niveau recherche académique comme au niveau industriel.

Selon la sélectivité du catalyseur, on peut obtenir des polymères (polyisoprènes et polybutadiènes) 1,4-*cis* et 1,4-*trans* (avec des doubles liaisons C=C dans la chaine

[26] a) WILSON, D. J.; *Polym. Intern.*, **1996**, *39*, 235-242; b) FISCHBACH, A.; PERDIH, F. ; SIRSCH, P.; SCHERER, W.; ANWANDER, R.; *Organometallics* **2002**, *21*, 22

[27] a) GROMADA, J.; CHENAL, T.; MORTREUX, A.; ZILLER, J. W.; LEISING, F.; CARPENTIER, J. F.; *Chem. Commun.*, **2000**, 2183–2184 ; b) DONG, W. ; MASUDA, T.; *J. Polym Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2002**, 40, 1838–1844; c) GROMADA, J.; MORTREUX, A.; NOWOGROCKI, G.; LEISING, F. ; MATHIVET, T. ; CARPENTIER, J. F.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3247-3253

[28] GROMADA, J.; LE PICHON, L.; MORTREUX, A.; LEISING, F.; CARPENTIER, J. F. ; *J. Organomet. Chem*. *683* (**2003**) 44-55

[29] DONG, W.; MASUDA T.; *Polymer*, **2003**, *44*, 1561–1567

[30] a) QUIRK, R.P.; KELLS, A.M.; YUNLU, K.; CUIF, J.-P.; *Polymer*, **2000**, *41*,5903–5908; b) FRIEBE, L.; NUYKEN, O.; WINDISCH, H. ; OBRECHT, W.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, *203*, 1055-1064; c) FRIEBE, L.; WINDISCH, H.; NUYKEN, O.; OBRECHT, W.; *J. Macromol. Sci. Part A—Pure Appl. Chem.*, **2004,** *A41*, No. 3, pp. 245–256

principale), et 1,2 (avec des groupes vinyliques sur les carbones chiraux, induisant une tacticité). Le polyisoprène permet quant à lui une quatrième configuration du type 3,4 (donnant des polymères syndiotactiques ou isotactiques) (schéma 6). La structure des polymères est directement liée aux propriétés physiques et aux applications qui en découlent. Ces élastomères ont comme principales applications les pneumatiques et aussi les adhésifs.

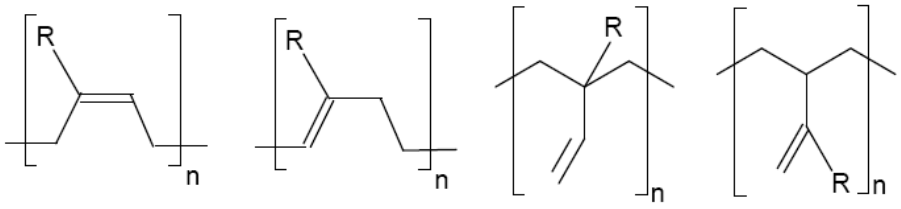


Schéma 6 – Différents motifs de polydiènes 1,3 (R = H, polybutadiène; R = CH_3, polyisoprène)

Le polybutadiène-1,2 peut exister sous une forme amorphe (polymère atactique), et deux formes cristallines (polymère isotactique et syndiotactique). C'est un polymère à la fois thermoplastique et élastomère. Commercialement, l'isomère syndiotactique est utilisé pour la fabrication de semelles de chaussures, tubes ou tuyaux. La production du polybutadiène-1,2 99% amorphe a été reportée en 1981[31]. Le polybutadiène-1,4-*cis* est surtout employé pour la fabrication de pneus, d'enduits d'étanchéité, de ceintures, de joints, tuyaux, élastiques, gants, etc. Cette variété de polybutadiène est très importante en raison de ses propriétés physiques. Il peut être synthétisé à partir de catalyseurs Ziegler-Natta à base de titane associé à des aluminiques, avec un taux élevé de sélectivité (*cis*-92-98%). De plus, les systèmes catalytiques qui permettent d'obtenir une sélectivité supérieure à 98% ont été obtenus avec des systèmes ternaires à base de néodyme : $Nd(OCOR)_3/AlEt_2Cl/AlR_3$ (98-99%), et $NdCl_3/AlR_3$/donneur comme par exemple un alcool (*vide infra*) (99%). D'autres systèmes sont aussi connus, comme les dérivés allyliques de métaux de transition, à base de nickel, chrome, et cobalt. De son côté, le polybutadiène-1,4-*trans*, est surtout utilisé pour les flancs des pneumatiques, les ceintures, tuyaux, joints, etc… et il est aussi un des composants d'autres caoutchoucs synthétiques. Il présente une bonne adhésion aux métaux et une résistance à l'abrasion ainsi qu'une bonne durabilité. Les principaux producteurs sont des grandes compagnies comme BAYER, BRIDGESTONE/FIRESTONE, GOODYEAR, MICHELIN, etc.

[31] HALASA, A. F.; LOHR, D. F.; HALL, J. E.; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* , **1981**, *19(6)*, 1357-1360

Le polyisoprène-1,4-*cis* possède d'excellentes propriétés élastomériques, grâce à ses températures de fusion et de transition vitreuse peu élevées (35,3 °C et -73 °C, respectivement). Ainsi, il est utilisé pour la production des pneumatiques, du caoutchouc, de la tôle de caoutchouc, d'élastiques, tuyaux, joints, articles de sport, gants, formulations adhésives, etc. Il est issu du caoutchouc naturel, produit naturellement par 200 espèces de plantes, parmi lesquelles seulement un arbre a une vraie importance commerciale, l'*Hevea Brasiliensis*, qui est à l'origine de 99% du caoutchouc naturel consommé sur la planète. Le polyisoprène-1,4-*cis* peut être synthétisé par polymérisation de coordination, ou éventuellement anionique à basse température, alors que par voie radicalaire ou cationique on obtient des mélanges d'isomères. Le polyisoprène-1,4-*trans* est beaucoup plus dur que l'isomère *cis* (Tg = -53°C et Tm = 60 °C)[32] et est utilisé surtout pour la fabrication de balles de golf de haute qualité, d'accessoires orthopédiques et attelles, de ceintures de transmission, de protections et gainages de câbles, en formulations adhésives etc. Ce type de polymère est produit naturellement par un type particulier d'*hevea*, la *Gutta Percha*. Les catalyseurs les plus utilisés pour produire du PI *trans* sont à base de chlorure de vanadium activés par des aluminiques. Plus récemment, des systèmes homogènes ont permis d'atteindre des sélectivités de 98-99 % -*trans*[33].

1.1.4.3 La stéréorégularité 1,4-*cis* et 1,4-*trans*. Le mécanisme de polymérisation

On considère aujourd'hui que l'utilisation de catalyseurs à base de terres rares permet une polymérisation des diènes-1,3 beaucoup plus stéréospécifique que celle impliquant des catalyseurs à base de métaux de transition[34]. Les lanthanides sont des éléments volumineux, avec un fort caractère acide de Lewis (ils possèdent des orbitales f vacantes), et autorisent de nombreux modes de coordination, d'où une grande polyvalence de ces systèmes catalytiques.

Selon le pré-catalyseur et le co-catalyseur choisi, un type de polymérisation pourra être privilégié. Le mode de coordination de chaque monomère sur le centre métallique

[32] SONG, J. S.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *82*, 81-89

[33] a) BONNET, F.; VISSEAUX, M.; PEREIRA, A.; BARBIER-BAUDRY, D.; *Macromolecules*, **2005**, *38*, 3162-3169; b) ZIMMERMANN, M. ; TÖRNROOS, K. W. ; ANDWANDER, R., *Angew. Chem., Int. Ed.,* **2008,** *47*, 775

[34] HSLEH, H. L.;. YEH, G. H. C; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1986**, *25*, 456-463

dépendra du centre métallique lui même, mais aussi de son environnement, c'est-à-dire des ligands présents dans la sphère de coordination du métal, et aussi du solvant dans lequel se développe la catalyse de polymérisation. Le choix du système catalytique est très important pour garantir une structure unique et stéréorégulière, et la recherche de nouveaux systèmes catalytiques sélectifs et toujours plus actifs, demeure un challenge d'actualité.

Les aspects mécanistiques des polymérisations stéréospécifiques sont un des problèmes les plus intéressants à la fois de la chimie des polymères et de la chimie organométallique. La polymérisation des diènes par coordination implique deux étapes : la coordination du monomère sur le métal, suivie de l'insertion du monomère coordonné dans la liaison active, métal-carbone ou métal-hydrogène.

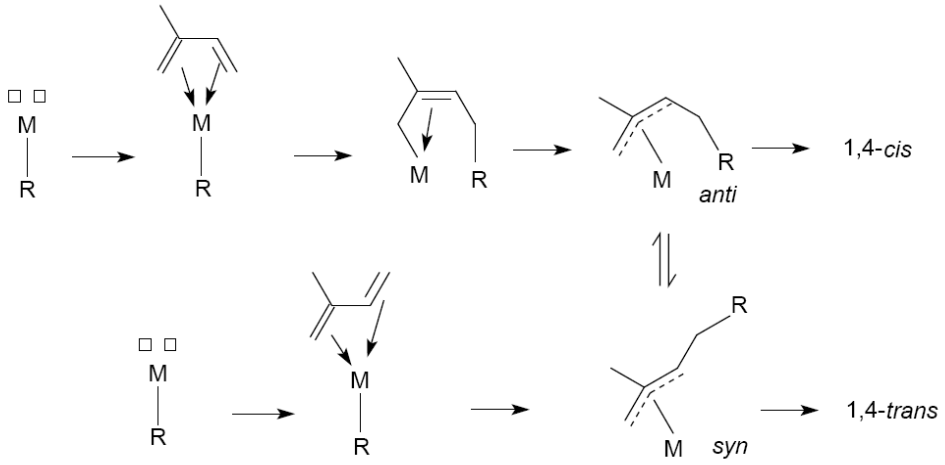


Schéma 7 – Etapes clés du mécanisme de polymérisation de l'isoprène

La première étape est la coordination du premier monomère. En raison de la taille importante de l'élément lanthanide, la polymérisation du type 1,4- est souvent favorisée, et les deux insaturations du monomère sont concernées par la coordination (alors que pour la polymérisation 1,2-, une seule des deux insaturations est impliquée dans la coordination). Une coordination du monomère de type s-*cis* sur le métal donne lieu à la formation d'une espèce active allylique de type *anti*, alors qu'une coordination du monomère sur le métal de type s-*trans* conduit à l'isomère *syn.* L'espèce intermédiaire peut se réarranger en σ-allyle, ce qui permet la rotation d'un groupement vinylique autour

de la liaison C2-C3 du monomère (schéma 7). Ce réarrangement est l'isomérisation « *syn-anti* » [37,35]. Il est en général observé quand la température augmente.

1.2 Les Polymères Nanocomposites

1.2.1 Généralités

Puisqu'un composite est la combinaison de deux ou plusieurs matériaux qui sont physiquement différents, un matériau nanocomposite est un composite dans lequel au moins une des phases est de dimension de l'ordre du nanomètre[36]. Dans ce type de matériau, des nanoparticules sont dispersées dans une matrice continue. Ainsi, un polymère nanocomposite peut être un composite où la phase de matrice continue est le polymère et la phase de dimensions nanométriques est un matériau inorganique, argileux par exemple (dans ce cas on aura un polymère nanocomposite lamellaire).

En nanotechnologie, la synthèse et les applications des polymères nanocomposites occupent une place très importante. Les polymères nanocomposites sont une classe de matériaux encore relativement récents, avec des propriétés supposées être beaucoup plus développées que les propriétés d'un polymère conventionnel. Le fait de présenter des particules inorganiques, d'une taille de l'ordre du nanomètre (par exemple des argiles, avec une structure en feuillets), dispersées dans une matrice polymère, permet non seulement de renforcer le polymère, mais aussi et surtout d'améliorer largement leurs performances physiques, et physico-chimiques. Une bonne dispersion de la charge dans la matrice polymère augmente les interactions entre la charge et le polymère, ce qui confère des propriétés améliorées au matériau qui en résulte, comme par exemple la stabilité thermique, les propriétés de retard au feu, de barrière aux gaz, en plus des simples propriétés mécaniques.

---

[35] a) MONAKOV, Y.; *Kinetics and Catalysis*, **2001**, *42, 310–316;* b) ROBERT, D.; ABINET, E.; SPANIOL, T. P.; OKUDA, J.; *Chem. Eur. J*. **2009**, sous presse.

[36] WORK, W. J.; HORIE, K.; HESS, M.; STEPTO, R. F. T. ; *Pure Appli. Chem.*, **2004**, *76*, 1985

Il existe plusieurs types de charges utilisées pour renforcer les polymères dans un but d'élaboration de nanocomposites, et selon l'origine de cette charge, nous pouvons distinguer les nanocomposites à renforts lamellaires, fibrillaires/tubulaires, sphériques, etc (figure 1).

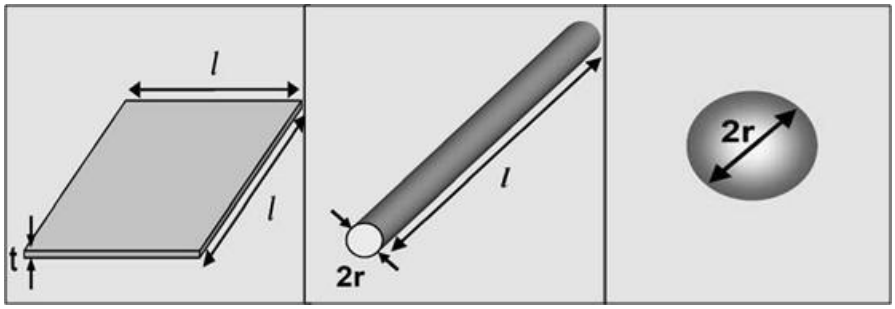


Figure 1 – Exemples de géométries des charges de renforcement des polymères (lamellaire, tubulaire/fibrillaires et sphérique[37]

Les polymères nanocomposites renforcés par des matériaux stratifiés ou en feuillets, sont par exemple les polymères qui possèdent au sein de la matrice polymère des matériaux inorganiques comme les argiles (phyllosilicates), comme par exemple, la montmorillonite, le talc, l'hectorite, le kaolin, etc. Les phyllosilicates ont une structure bidimensionnelle. Les renforts tubulaires, de type 1D, les plus utilisés sont les nanotubes de carbone[38]. Un exemple de support sphérique (qui est de type 3D) est la silice (SiO_2)[39, 40]. Il existe d'autres types de renfort, comme les zeolithes[41] et les « metal-organic frameworks » (MOFs), qui actuellement sont encore beaucoup moins utilisés. Néanmoins, les MOFs sont en forte expansion dans le domaine de la catalyse, et on commence à voir paraître des applications pour la catalyse de polymérisation[42].

[37] THOSTENSON, E.T.; LI, C.; CHOU, T-W.; *Composites Sci. Tec.*, **2005**, *65*, 491-516

[38] SAFADI, B.; ANDREWS, R. ; GRULKE, E. A. ; *J. App. Polym. Sci.*, **2001**, *84(14)*, 2660-2669

[39] VON WERNE, T. ; PATTEN, T. E. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 7409-7410

[40] PATWARDHAN, S. V.; CLARSON, S. J.; *Polym. Bull.*, **2002,** *28*, 367-367

[41] FRISH, H. L.; MARK, J. E.; *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1735-1738

[42] a) CHUCK, C. J.; DAVIDSON, M. G.;. JONES, M. D.; KOCIOK-KO1HN, G.; LUNN, D.; WU, S.; *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 6595-6597; b) UEMURA, T.; YUKARI ONO, Y.; KITAGAWA, K.; KITAGAWA, S.; *Macromolecules*, **2008,** *41*, 87-94

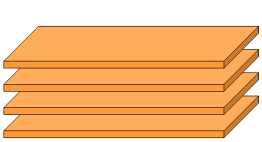
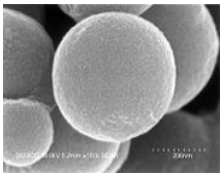
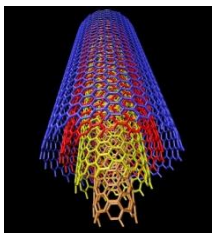
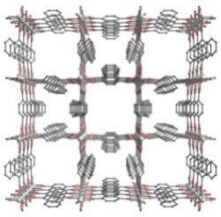
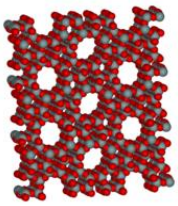
<table>
<tr><th colspan="2">Phyllosilicates – Argile</th><th>Silice</th></tr>
<tr><td colspan="2"> </td><td></td></tr>
<tr><th>Nanotube de carbone</th><th>MOF</th><th>Zéolite</th></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
</table>

Figure 2 - Exemples de supports (renforts)

1.2.2 Les polymères nanocomposites à base d'argiles

Avec l'objectif d'améliorer les propriétés des polymères, les polymères nanocomposites à base d'argiles se sont beaucoup développés ces dernières années[43].

La découverte initiale a été sans aucun doute l'obtention d'un polyamide 6 nanocomposite par Toyota au début des années 90. Ce nouveau matériau obtenu par polymérisation *in situ*, possède dans la matrice polymère une argile dispersée de taille nanométrique, la montmorillonite[44].

A partir de ces travaux, plusieurs polymères nanocomposites avec des argiles comme renforts ont été reportés. De nombreuses études furent réalisées, montrant l'amélioration des propriétés physiques et mécaniques des nouveaux matériaux.

L'obtention de polydiènes nanocomposites a suscité un certain intérêt dans ce contexte, et quelques études ont été reportées, notamment sur les nanocomposites à base de polyisoprène. Cependant, la synthèse de nanocomposites de polyisoprène par la voie *in situ*, en particulier à base des catalyseurs de lanthanides, n'avait jamais été reportée quand nous avons commencé cette étude. Très récemment, un groupe de chercheurs italiens a

[43] OKADA, A.; USUKI, A.; *Macromol. Mater. Eng.*, **2006,** *291*, 1449–1476

[44] RAY, S. S.; OKAMOTO, M.; *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, *28*, 1539–1641

réussi à produire du polybutadiène nanocomposite par polymérisation *in situ* à l'aide d'un catalyseur à base de cobalt[45].

1.2.2.1 Les Argiles

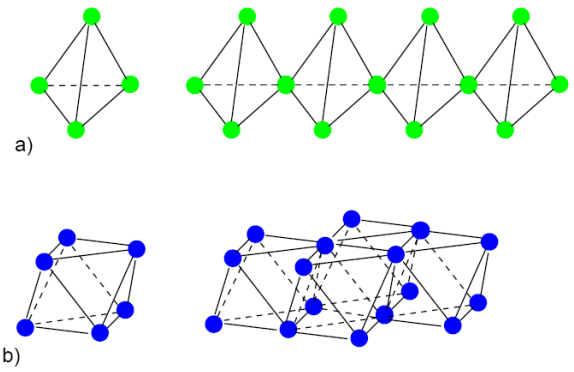
a) Les argiles - définition

Le terme "argile" englobe plusieurs concepts et en conséquence plusieurs significations, selon la discipline concernée. L'argile se définit globalement comme un matériau naturel très fin, et riche en minéraux divers. Il s'agit d'une roche sédimentaire, composée de silicates en général d'aluminium, plus au moins hydratés, et qui présente une structure feuilletée, comme les phyllosilicates, qui explique leur plasticité, ou bien une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui leur confère de bonnes qualités d'absorption. Les argiles sont normalement cristallisées, même s'il existe des argiles amorphes.[46]

b) Nomenclature, classification et structure

Pour définir la structure d'une argile, quatre niveaux d'organisation s'imposent :

- les plans qui sont constitués par les atomes ;
- les couches qui sont formées par plusieurs plans, et qui peuvent être tétraédriques ou octaédriques :

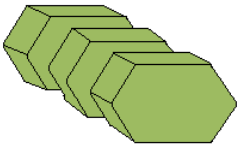


- les feuillets, qui résultent de la combinaison des couches (figure 3) ;

[45] LEONE, G.; BOGLIA, A.; BERTINI, F.; CANETTI, M.; RICCI, G.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, *210*, 279–286

[46] MEIRA, J. M. L.; *Comunicações Técnicas*, **2001**, *Janeiro*, IX.1-X.7

❖ les cristaux, qui proviennent de l'empilement de plusieurs feuillets.



Les argiles peuvent être classées en quatre grands groupes : le groupe de la Kaolinite, le groupe de la Smectite, le groupe de la Chlorite, et les Micas[47]. Ce classement est basé sur les épaisseurs des feuillets, qui varient entre 0,7 nm et 1,4 nm, sur la disposition des couches tétraédriques et octaédriques, sur la charge des feuillets, et aussi sur la nature des espèces qui peuvent occuper l'espace inter-feuillets.

Indépendamment du type d'argile, les feuillets sont séparés par l'espace inter-feuillet, appelé « gap » de Van der Waals[48]. Dans cet espace, appelé espace basal ou espace inter-feuillets, on peut trouver des molécules d'eau, et aussi des cations qui compensent la charge négative des feuillets (sauf si les feuillets sont neutres). Le type, et la quantité des espèces dans l'espace inter-feuillet dépend de la grandeur de l'espace et donc des variations dimensionnelles macroscopiques de l'argile quand elle s'hydrate (on observe alors une dilatation), ou quand elle s'assèche (et se contracte).

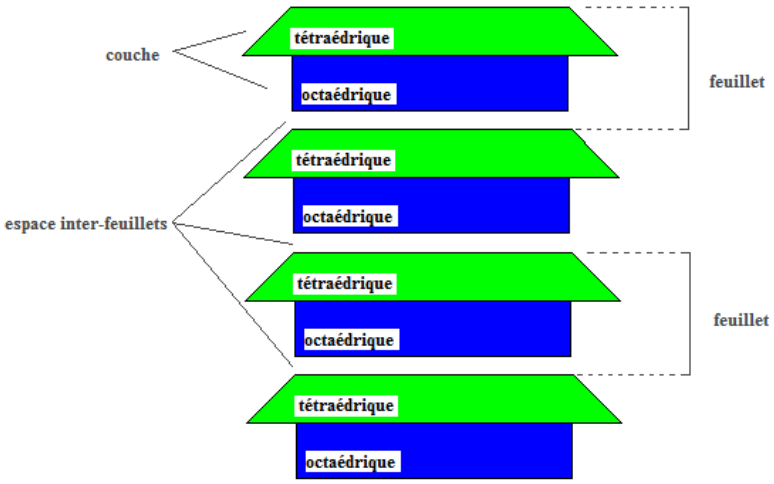


Figure 3 – Schéma d'une argile

Dans le groupe de la Kaolinite, les argiles présentent des feuillets constituées d'une couche tétraédrique (notée *T*) de silice (SiO_4) liée par les atomes d'oxygène et

[47] BISHOP, J. L.; LANE, M. D.; DYAR, M. D.; BROWN, A. K.; *Clay Minerals*, **2008**, *43*, 35-54

[48] GIANNELIS, E. P.; *Adv. Materials*, **1996**, *8*, 29-35

d'une couche octaédrique (notée *O*) d'alumine ($Al(OH-)_5O$). Ce genre d'argiles est du type TO, ou 1:1. Cette famille d'argiles regroupe des exemples comme la Kaolinite (avec des feuillets d'épaisseur de 7Å), la Greenalite, et l'Amésite.

Les argiles qui appartiennent à ce groupe sont beaucoup utilisées en céramique, comme renforts pour les peintures, plastiques et caoutchouc, et aussi dans l'industrie du papier, pour fabriquer du papier brillant utilisé dans la plupart des magazines.

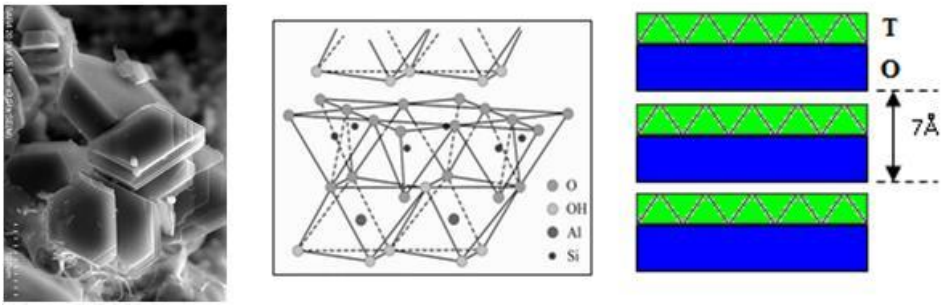


Figure 4 – Représentation d'une argile 1:1 (groupe kaolinite)[49]

Le groupe de la Smectite comprend une couche octaédrique (notée *O*) d'alumine entre deux couches tétraédriques (notées *T*) de silice, où les deux couches sont inversées l'une par rapport à l'autre, sous forme d'un groupe de type TOT, ou 2:1, où chaque feuillet a une épaisseur de 9,5 Å à 15 Å. Typiquement dans ce groupe on retrouve la Montmorillonite, la Saponite, et l'Hectorite. Ce type d'argile est largement utilisé dans l'industrie en raison de ses propriétés exceptionnelles, comme sa capacité élevée d'échange cationique, sa surface spécifique, sa réactivité de surface, ses propriétés d'adsorption et dans le cas particulier de l'Hectorite, une viscosité élevée et une bonne transparence en solution[50].

[49] POPPE, L.J.; PASKEVICH, V.F.; HATHAWAY, J.C.; BLACKWOOD, D.S.; *U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041* (**2001**)

[50] CARRADO, K. A.; *Appl. Clay Sci.*, **2000**, *17*, 1-23

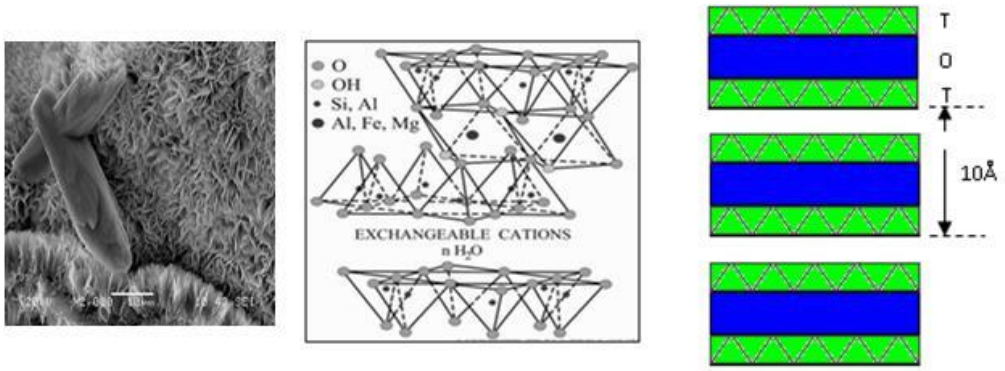


Figure 5 - Représentation d'une argile 2:1 (groupe smectite)[52]

Le groupe Chlorite est un groupe de type 2:1, c'est à dire qu'il se compose de deux feuillets TOT, et l'espace inter-feuillets est occupé par une couche de Brucite (couche d'hydroxydes chargée positivement, par des ions Mg et Fe^{2+}). Les feuillets ont typiquement une épaisseur de 14 Å.

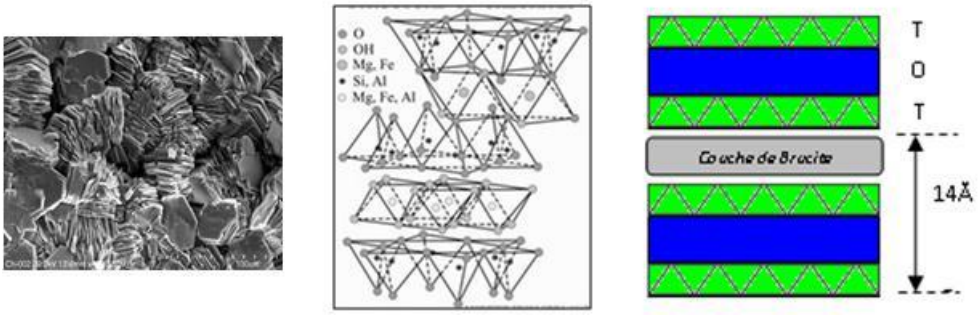


Figure 6 - Représentation cristallographique d'une argile TOT du type chlorite[52]

Le groupe mica, est aussi un groupe du type 2:1, composé par des feuillets TOT, avec un espace inter-feuillets d'environ 10 Å.

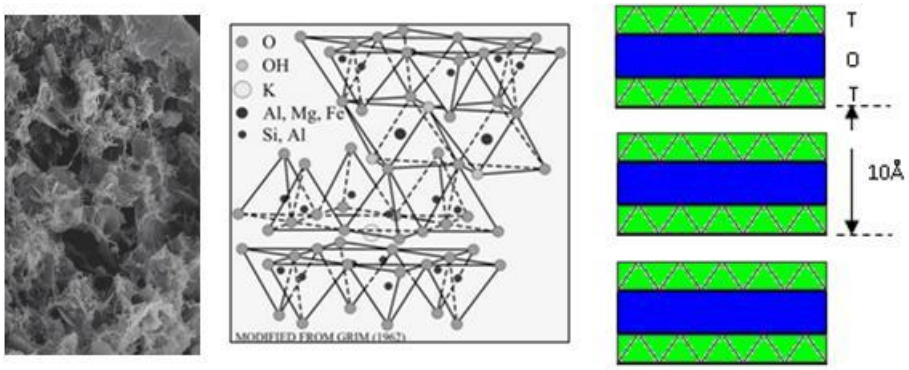


Figure 7 – Représentation cristallographique d'une argile TOT du type mica[52]

c) Synthèse

Même si les argiles existent en abondance dans la nature, quelques groupes de recherche se sont consacrés à l'élaboration d'argiles de synthèse. Les principaux points visés pour la synthèse des argiles sont la pureté, la variété de compositions, la reproductibilité, et les différents designs possibles, comme les tailles des pores et les types et quantité de charges[51]. Une des applications de ces argiles synthétiques, sont précisément les nanocomposites[52,53,54].

d) Propriétés chimiques et physiques

Les argiles se présentent sous la forme d'une poudre très fine avec des propriétés très caractéristiques comme la forme, la surface spécifique, la capacité d'adsorption d'eau, le gonflement, et la capacité d'échanges ioniques.

La surface spécifique (totale) des argiles dépend évidement du type d'argile, et se divise en surface externe (entre les particules d'argile) et surface interne (espace interfoliaire). Le tableau 2 suivant montre les surfaces typiques pour plusieurs argiles.
Selon le groupe d'argile, la capacité d'adsorption d'eau varie. L'eau incorporée dans la structure d'une argile provoque un gonflement et modifie la dimension des feuillets de 2,5 à 5,2 Å, pour une couche d'eau. Cette capacité est directement liée à la surface interne. Une surface interne élevée permet une incorporation plus facile de molécules d'eau, et de là un gonflement des couches. Ce phénomène se produit surtout dans les argiles du groupe de la Smectite (2:1, TOT).

[51] CARRADO, K. A.; *Appl. Clay Sci.*, **2000**, *17*, 1-23

[52] FISCHER, H. R.; GIELGENS, L. H.; KOSTE, T. P. M.*; Acta Polymer*, **1999**, *50*, 122-126

[53] MORGAN, A. B.; CHU, L. L.; HARRIS, J. D.; *Fire Mater*., **2005**, *29*, 213–229

[54] MANIAS,E.; TOUNY, A.;WU, L.; STRAWHECKER, K.; LU, B.; CHUNG, T. C.; *Chem. Mater.*, **2001,** *13*, 3516-3523

Tableau 2 Surface spécifique des quelques argiles[55]

Argile	Surface spécifique, m^2/g		
	Interne	**Externe**	**Total**
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Chlorite	0	15	15
Illite	5	25	30
Kaolinite	0	15	15

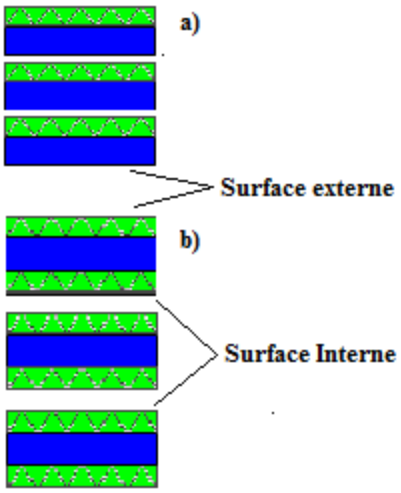


Figure 8 -Surfaces Internes et Externes d'un Kaolinite a) et d'une Smectite b)

e) Capacité d'échange cationique

Une propriété très importante des argiles est leur capacité à interagir avec plusieurs espèces chimiques. Ces espèces chimiques qui peuvent être moléculaires ou ioniques, pourront être absorbées ou adsorbées par la surface externe ou interne des argiles[56]. Cette propriété s'appelle la Capacité d'Echange Cationique et est souvent exprimée en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile séchée.

Tableau 3 – CEC de quelques argiles[57]

Argile	CEC (meq/100g)
Smectite	80-120
Vermiculite	120-150
Chlorite	20-40
Illite	20-40
Kaolinite	1-10

[55] REEVES, G. M., SIMS, I.; CRIPPS, J. C.; *Clay Materials Used in Construction*, Geological Society of London, **2006**

[56] DOHRMANN, R.; *Appl. Clay Sci.*, **2006**, *34*, 31–37

[57] AL-ANI T.; SARAPÄÄ, O. *Clay and Clay Mineralogy, Geological Survey of Finland*, **2008,** *M19/3232/41*, 1-94

1.2.2.2 Les polymères Nanocomposites

a) Types de polymères nanocomposites lamellaires

Il existe trois types de polymères nanocomposites selon la séparation des feuillets et du matériau lamellaire (figure 9) : les conventionnels ou microcomposites (où la phase argileuse reste en agglomérats dans la phase polymère), les intercalés (où les chaînes de polymère sont intercalées entre les feuillets d'argile, d'où la formation d'une structure multi-feuillets ordonnée) et les exfoliés (où les feuillets d'argile sont exfoliés et dispersés, supprimant l'empilement régulier, dans la matrice polymère)[58].

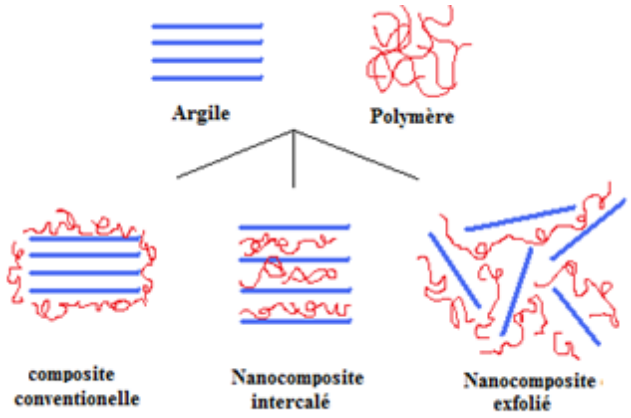


Figure 9 - Représentation schématique des différents types de polymères composites

Chaque type de nanocomposite possède ses propres propriétés et caractéristiques. Dans le premier cas, le composé inorganique et le polymère restent immiscibles, et le polymère n'a pas pu pénétrer dans l'espace interlamellaire. Comme les plaquettes d'argile qui n'ont pas été séparées forment des « tactoïdes » d'une dimension de l'ordre de quelques microns dans la matrice polymère, les propriétés du composite restent identiques à celles de composites conventionnels[59].

Pour le deuxième cas où au moins une chaîne de polymère se situe entre deux couches, le matériau inorganique est dilaté mais demeure toujours ordonné, et les propriétés du composite s'améliorent. Les nanocomposites intercalés sont définis par l'augmentation de l'espace interfeuillets, qui doit augmenter de 20 à 30 Å[59]. Dans le dernier cas, le composé inorganique est complètement exfolié ou délaminé, et la structure cristalline n'est plus pas ordonnée[59].

[58] GIANNELIS, E. P.; KRISHNAMOORTI, R.; MANIAS, E.; *Adv. Polym. Sci,.* **1999**, *138*, 107-143

[59] DUBOIS, P.; ALEXANDRE, M.; *Adv. Eng. Mater.*, **2006**, *8(3)*, 147-154

D'une manière générale, ces structures dépendent aussi des matériaux mis en jeu (le type de polymère et d'argile, le silicate lamellaire) et des méthodes de préparation.

b) Préparation des polymères nanocomposites

Pour préparer un polymère nanocomposite il faut que le polymère et l'argile soient miscibles, donc l'argile, généralement hydrophile, doit être modifiée pour devenir organophile, ce qui correspond au cas le plus simple (sinon il faut modifier le polymère lui-même). Il existe plusieurs méthodes pour rendre une argile organophile[60,61]:

- Echange ionique avec des cations organiques (généralement des cations tensioactif)
- Réactions avec des acides (acides hydrophobes – acides gras, acides sulfoniques, acides phosphoriques)
- Adsorption directe de molécules
- Formation d'une liaison covalente à partir d'une réaction de « greffage » des composés organiques.

La méthode la plus utilisée est la modification par exchange ionique avec des ions alkylammonium.

Différentes méthodes peuvent être employées pour synthétiser des polymères nanocomposites[62].

- *Le mélange en solution* : cette voie, consiste en fait à disperser l'argile dans un solvant où le polymère est aussi soluble. Etant donné qu'en général les forces d'empilement des argiles sont faibles, le choix du solvant est très important, car il doit permettre l'exfoliation des feuillets. Le solvant qui se trouve dans les galeries est déplacé par les molécules de polymère, et éliminé par chauffage/évaporation. L'argile intercalée demeure intacte, et un polymère nanocomposite est formé. C'est les cas par exemple des composites d'acétate de polyvinyle[63], de polyethylène(PE)[64] et de polyoxyde d'ethyléne

[60] PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V.; *App. Clay Sci.*, **2008**, 42, 8-24

[61] ZHANG, J.; MANIAS, E.; WILKIE, C. A.; *J. Nanosci. Nanotec.*, **2008**, *8*, 1597-1615

[62] ALEXANDRE, M. ; DUBOIS, P. ; *Mat. Sci. Eng.*, **2000**, *28*, 1-63

[63] STRAWHECKER, K. E.; MANIAS, E.; *Chem. Mater.* **2000,** *12*, 2943-2949

[64] JEON, H. G.; JUNG, H.-T; LEE, S. W.; HUDSON, S. D.; *Polym. Bull*., **1998**,*41*, 107–113

(POE)[65]. Même si cette méthode permet de synthétiser des polymères de faible (voire sans) polarité, du point de vue économique, c'est une méthode qui consomme de grandes quantités de solvants. Elle est donc peu respectueuse de l'environnement et se révèle économiquement prohibitive.

- *La polymérisation in situ* a été développée par Toyota et implique l'intercalation des monomères entre les feuillets, suivi de leur polymérisation au sein de ces feuillets (d'où le terme de polymérisation *in situ*). Pour faciliter le processus, les catalyseurs peuvent être supportés à la surface de l'argile avant d'ajouter le monomère. Plusieurs nanocomposites ont été obtenus par cette voie, comme par exemple un nanocomposite à base de poly(ε-caprolactone), par Giannelis en 1993[66], des nanocomposites de polystyrène ou de poly(methylmetacrylate) (par Okamoto en 2000[67]), de polyethylène (par Rong[68]), ou de polypropylène (par Hu[69]). Si les matériaux synthétisés par cette voie montrent des propriétés surprenantes, ils restent limités à une petite échelle (laboratoire). En revanche, à l'échelle industrielle, les conditions complexes nécessaires à la synthèse de tels matériaux (comme la taille des réacteurs et la présence d'additives) ont pour le moment freiné leur développement[70].

- *Le procédé par mélange à l'état fondu* (ou « melt-intercalation ») est basé sur l'addition directe d'un polymère à l'état fondu avec une argile organophile. Le polymère et l'argile sont mélangés ensemble, et pressés, par exemple dans le cas du polystyrène (Giannelis, 1993)[71,72]. Cette méthode est très simple, et en raison de l'absence de solvant très utilisée dans le milieu industriel.

La polymérisation *in-situ* et l'intercalation par mélange à l'état fondu sont les deux principales méthodes pour obtenir des nanocomposites à base d'argiles[73].

---

[65] OGATA, N.; KAWAKAGE, S.; OGIHARA, T.; *J. App. Polym. Sci*., **1997**, *66(3)*, 573-581

[66] MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P.; *Chem. Mater.*, **1993**, *5*, 1064-1066

[67] OKAMOTO, M.; MORITA, s.; TAGUCHI, H.; KIM, Y. H.; KOTAKA, T.; TATEYAMA, H.; *Polymer*, **2000**, *41(10)*, 3887-3890

[68] RONG, J. ; JING, Z.; LI, H.; SHENG, M.; *Macromo. Rap. Comm.*, **2001**, *22*, 329-334

[69] MA, J. ; QI, Z.; HU, Y. ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *82(14)*, 3611-3617

[70] ESFANDIARI, A.; NAZOKDAST, H.; RASHIDI, A-S.; YAZDANSHENAS, M-E.; *J. Applied Sci.*, **2008**, *8(3)*, 545-561

[71] VAIA, R. A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E. P.; *Chem. Mater.*, **1993**, *5 (12)*, 1694-1696

[72] VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P.; *Macromolecules* **1997,** *30*, 8000-8009

[73] SHEN, Z.; SIMON, G. P.; CHENG, Y. B.; *Polymer*, **2002**, *43*, 4251-4260

c) Propriétés des nanocomposites

Ces nanocomposites présentent des propriétés[74] exceptionnelles, qui dépendent du type d'argile, si celle-ci est modifiée ou pas, du type de polymère, et finalement du mode de synthèse :

- *Propriétés thermiques et propriétés de barrières :*[75]

  La stabilité thermique des nanocomposites a été mise en évidence la première fois avec les travaux de Blumstein en 1965, dans le cas du PMMA/MMT intercalé. Par comparaison par analyse thermogravimétrique de polymères purs et des polymères composites correspondants, l'auteur a pu établir une nette amélioration de la stabilité thermique. En général, les composites avec des argiles non exfoliées ne montrent quant à eux pas de grande différence à ce niveau. De la même manière, Doh reporta des caractéristiques similaires à partir de nanocomposites de polystyrène[76], avec différents taux (en masse) d'argile.

  Le retard au feu est une des propriétés clé des nanocomposites. Celle-ci est directement liée à la stabilité thermique. Les argiles présentent le grand avantage sur les additifs ignifugeants classiques (additifs halogénés), d'être moins chers et de ne pas transgresser les normes environnementales[77].

  Les nanocomposites présentent également des propriétés de barrière aux gaz améliorées. Avec une argile intercalée, on observe un retard de la diffusion de gaz dans la matrice polymère (figure 10). Ce type de propriété a été souvent décrit, pour des matériaux à base de polyimide, ou polylactide[78].

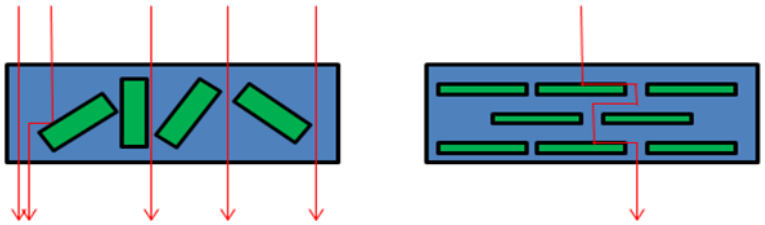


Figure 10 – Chemin à parcourir dans un composite immiscible (à gauche) et un nanocomposite intercalé (à droite)

[74] POWELL, C. E.; BEALL, G. W.; *Cur. Opin. Sol. Sta. Mater. Sci.*, **2006**, *10*, 73-80

[75] GILMAN, J. W.; *App. Clay Sci*. **1999**, *15*, 31–49

[76] DOH, J. G.; CHO, I.; *Polym. Bull.*, **1998**, *41*, 511-518

[77] KASHIWAGI, T.; DU, F.; DOUGLAS, J. F.; WINEY, K. I.; HARRIS Jr, R. H.; SHIELDS, R. J.; *Nature - materials*, **2005**, *4*, 928-933

[78] RAY, S.; OKAMOTO, M.; *Prog. Polym. Sci*., **2003**, *28*, 1539–1641

❖ *Propriétés mécaniques :*

Les propriétés mécaniques comme l'élasticité, les propriétés viscoélastiques, la plasticité et la résistance à la rupture, ainsi que la résistance au choc, sont aussi sensiblement améliorées. Ceci a été démontré dans le cas de nanocomposites de polystyrène, polyéthylène et polypropylène à base d'argiles[61].

d) Techniques d'analyse

Les techniques les plus utilisées pour caractériser ce genre de matériaux sont surtout la diffraction de rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET)[79].

La DRX permet d'identifier la structure du composite, et de mettre en évidence si l'additif inorganique est intercalé, exfolié, ou tout simplement si l'on a un composite conventionnel (figure 7). Le discernement est fait selon la distance interlamellaire mesurée, le « basal plane spacing », d_{001}. Le d_{001} est la distance entre deux feuillets d'un matériau lamellaire. Ainsi s'il n'y a pas de polymère à l'intérieur des galeries, cela signifie qu'il n'y aura aucune différence sur les résultats d'analyse DRX entre le matériau lamellaire seul, et le matériau lamellaire associé au polymère. Nous sommes alors en face d'un système composite de type conventionnel. Si du polymère est localisé dans les galeries, d'une façon à modifier la distance entre les feuillets, on se trouve en présence d'une structure intercalée. Et enfin, si les feuillets d'argile sont dispersés au hasard dans la matrice polymère, l'empilement régulier disparaît, et le composite possède une structure exfoliée (figure 11).

Dans les cas qui peuvent susciter des doutes, comme par exemple si la distance entre les feuillets est trop importante ou si la structure ordonnée n'est plus présente, il est nécessaire d'avoir recours au MET, grâce auquel on peut observer directement comment l'argile est dispersée au sein de la matrice polymère.

Récemment, ont été mises au point des méthodes d'évaluation de la nanodispersion par RMN du solide. Cette méthode, qualitative, repose sur la mesure des temps de relaxation d'éléments contenus dans l'argile[80].

---

[79] MORGAN, A. B ; GILMAN, J. W.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, *87(8)*, 1329-1338

[80] BOURBIGOT, S.; VANDERHART, D. L. ; GILMAN, J. W. ; BELLAYER, S. ; STRETZ, H.; PAUL, D. R. ; *Polymer*, **2004**, *45*, 7627–7638

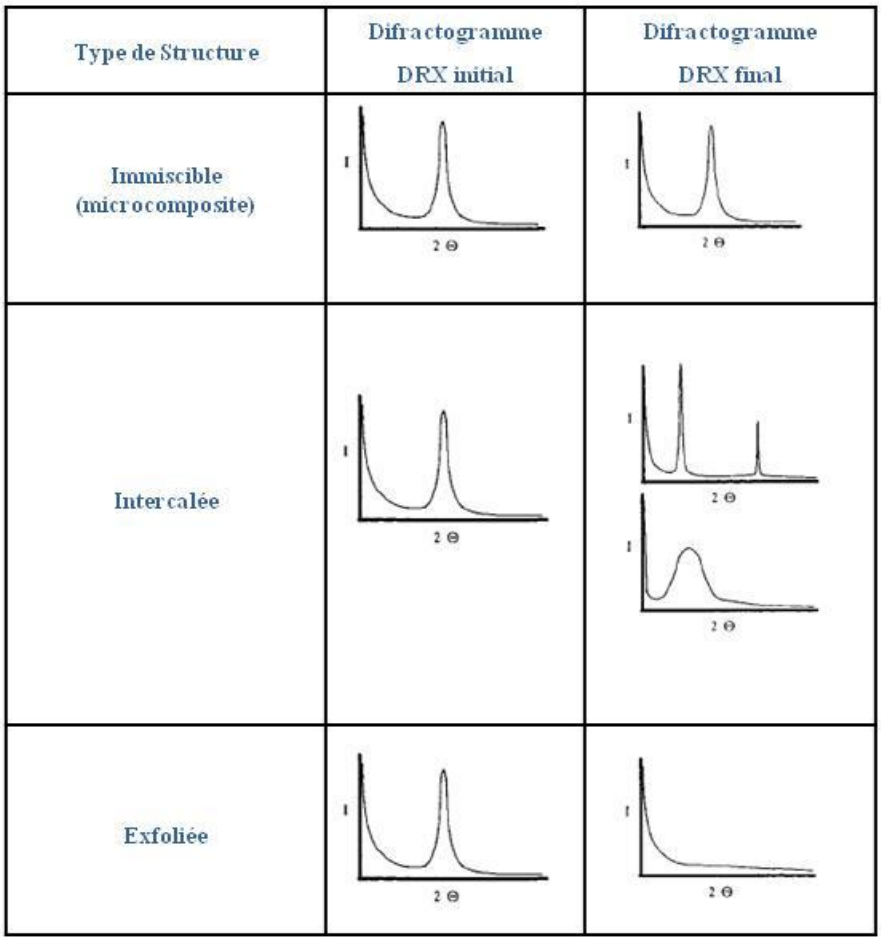


Figure 11 – Diffraction de rayons X de plusieurs structures hybrides (adapté de[72])

1.2.2.3 Nanocomposites par polymérisation Ziegler-Natta *in situ* intercalaire

Le principe de la polymérisation *in situ* intercalaire est de réaliser la polymérisation directement entre les feuillets d'argile. Tout d'abord, l'argile est gonflée par le monomère, ce qui conduit à son exfoliation, suivie de la polymérisation. La polymérisation peut être conduite par chauffage, par irradiation, ou via un amorceur préalablement fixé sur l'argile par exchange cationique, comme vu précédemment, afin de la rendre organophile.

Tout naturellement, les spécialistes de la catalyse se sont intéressés à cette méthode d'élaboration de nanocomposites : le catalyseur est alors greffé sur la surface modifiée (par un additif organique) d'une argile, puis le monomère est ensuite ajouté, et l'on

procède à la polymérisation. Des nanocomposites de polyéthylène ont pu être obtenus par cette méthode, à l'aide d'un catalyseur à base de palladium supporté (figure 12)[81] :

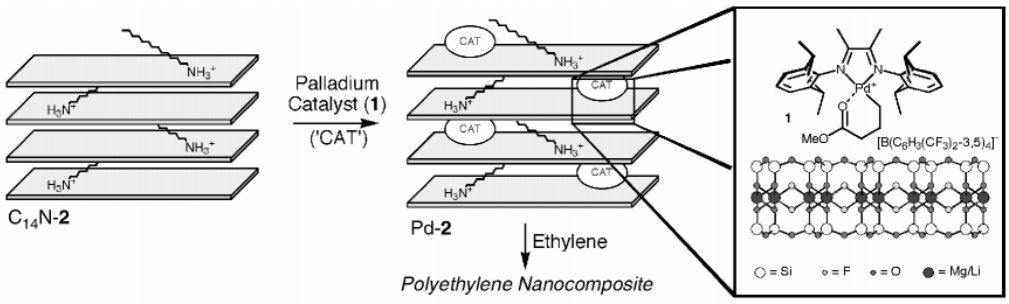


Figure 12 – Elaboration de polyéthylène nanocomposite par un catalyseur supporté à base de palladium

D'autres types de catalyseurs supportés ont été reportés, notamment des catalyseurs Ziegler-Natta métallocènes pour la polymérisation d'oléfines[82].

Deux méthodes peuvent être envisagées pour préparer des nanocomposites par catalyseurs supportés :

- Soit le pré-catalyseur est greffé sur le support, suivi de la réaction avec le co-catalyseur, donnant les espèces catalytiques actives en polymérisation : c'est ainsi le cas de la polymérisation de l'éthylène sur nanosilice, où le pré-catalyseur est directement généré sur le support (schéma 8), puis fait réagir dans un deuxième temps avec le co-catalyseur MAO[83].

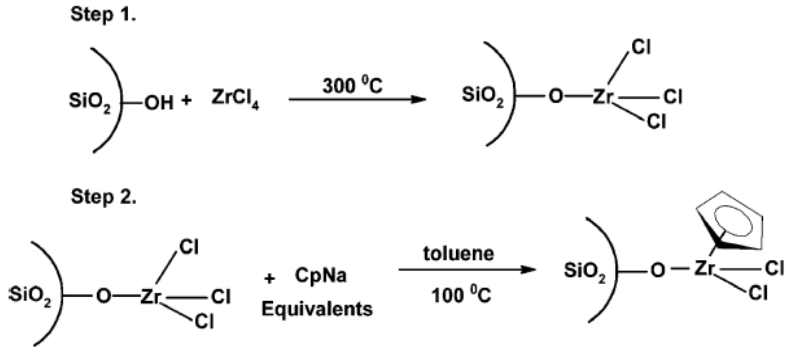


Schéma 8 – Schéma de formation du pré-catalyseur à base de zirconium sur la nanosilice

[81] BERGMAN, J. S.; CHEN, H.; GIANNELIS, E. P.; THOMAS, M. G.; COATES, G. W. ; *Chem. Commun.*, **1999**, 2179–2180

[82] ALEXANDRE, M. ; MARTIN, E. ; DUBOIS, P. ; GARCIA-MARTI, M. ; JEROME R. ; *Macromol. Rapid Commun.*, **2000,** *21*, 931–936

[83] REDDY, C. S. ; RATNA, D.: DAS C. K., *Polym Int*, **2008**, *57*, 282-291

- Soit c'est le co-catalyseur qui est fixé sur le support, suivi de la réaction avec le pré-catalyseur, donnant les espèces catalytiques actives en polymérisation. Wang a procédé de cette manière pour la polymérisation de l'éthylène à l'aide d'un catalyseur à base de zirconium associé à du MAO immobilisé sur une surface de kaolin (schéma 9)[84].

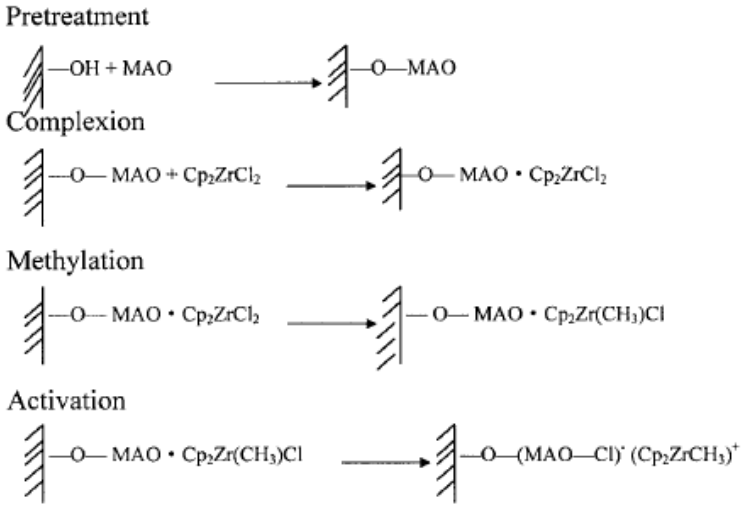


Schéma 9 – Schéma de formation des centres actifs par le système catalytique Cp_2ZrCl_2/MAO immobilisé, sur une surface du kaolin

Dans les exemples présentés, aucun des supports n'a été préalablement modifié. Cependant, il est courant de procéder à un pré-traitement organique[85] dans le cas de l'utilisation d'une argile de type montmorillonite (2 :1), par exemple par des alkylammonium[86], qui sont facilement échangeables avec les cations présents dans l'argile. Ce pré-traitement interfeuillets permet un premier gonflement de l'argile, ce qui peut influencer la morphologie du nanocomposite obtenu.

[84] X. WANG, Q. WU, J. DONG, Y. HU, Z. QI *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, *85*, 2913–2921

[85] Y. HUANG, K. YANG, J. Y. DONG, *Polymer* **2007**, *48*, 4005-4014

[86] K. YANG, Y. HUANG, J. Y. DONG, *Polymer* **2007**, *48*, 6254-6261

1.2.3 Les « metal-organic frameworks » et leurs applications pour l'élaboration de matériaux polymères nanocomposites

Les solides poreux sont très utilisés dans l'industrie en raison de leurs propriétés très particulières, conséquences de la taille et de la forme des pores qu'ils possèdent, et de leur capacité à héberger des molécules « hôtes ». Lorsque ces composés sont constitués d'un squelette inorganique (au sens anglo-saxon du terme), ils sont appelés Porous Coordination Polymers (PCPs) ou Metal-Organic Frameworks (MOFs). Les MOF sont constitués d'unités inorganiques fortement liées par des ligands organiques polytopiques, qui définissent des réseaux hybrides tridimensionnels avec dans certains cas des porosités très élevées[87,88,89]. Ils peuvent être synthétisés avec une grand partie des éléments du tableau périodique, comme les alcalino-terreux, les métaux de transition, et même les lanthanides.

1.2.3.1 Les « metal-organic frameworks »

a) Les MOFs – définition

Pour qu'un solide soit appelé « Metal-Organic Framework » (MOF) il doit posséder certaines caractéristiques comme des liaisons fortes qui donnent sa robustesse au matériau, des unités de liaison disponibles pour des modifications par synthèse organique, et présenter une structure bien définie[90]. En fait, un MOF est un matériau construit à partir d'unités inorganiques (clusters, réarrangements 3D or chaines) connectés à des unités organiques complexes, comme les carboxylates, les phosphonates, etc., par des liaisons fortes. Ce genre de matériau se présente sous la forme d'un réseau tridimensionnel où les deux moitiés sont présentes, et sa structure cristalline permet un nombre varié d'applications.

[87] KITAGAWA, S. KITAURA, R. NORO, S.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, *43*, 2334-2375;

[88] YAGHI, O. M.; O'KEEFFE, M.; OCKWIG, N. W.; CHAE, H. K.; EDDAOUDI, M.; KIM, J.; Nature, **2003**, *423*, 705-714

[89] FEREY, G.; *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191-214

[90] ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004**, *73*, 3-14

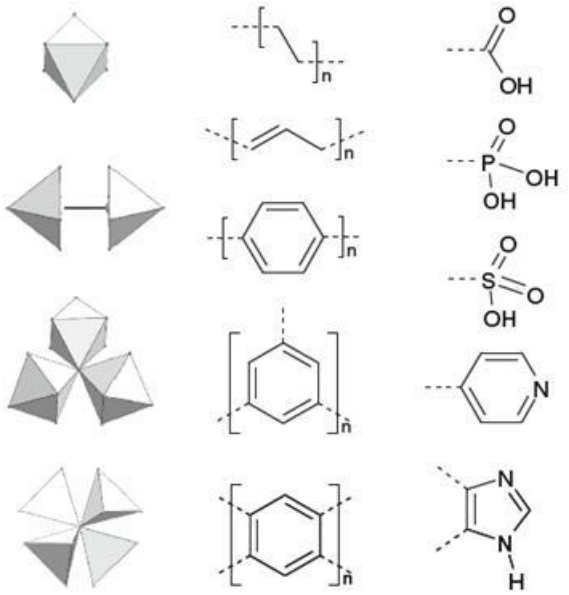


Schéma 10 - Unités inorganiques typiques, unités organiques et fonctions présentes dans les MOFs.[91]

b) Morphologie et structure

Presque tous les métaux du tableau périodique, des alcalino-terreux (Ca, Mg) aux métaux de transition (Sc, Ti…Zn), aux métaux *p* (Al, Ga, In) et aux lanthanides, peuvent être utilisés pour la préparation de matériaux hybrides[91]. Ces derniers méritent une attention particulière car ils peuvent concilier leurs propriétés de terres rares (luminescence[92,93,94], magnétisme[95] et catalyse[96]) avec la porosité du matériau.

---

[91] DEVIC, T.; SERRE, C.; *Ordered Porous Solids*, chapter 4 "Porous Metal Organic Frameworks: from synthesis to applications", **2009**, 77-99

[92] REINEKE, T. M.; EDDAOUDI, M.; FEHR, M.; KELLEY, D.; YAGHI, O. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651-1657

[93] CHEN, B.; YANG, Y.; ZAPATA, F.; LIN, G.; QIAN, G.; LOBKOVSKY, E.; B. *Adv. Mater.* **2006**, *19*, 1693-1697

[94] CHEN, B.; YANG, Y.; ZAPATA, F.; QIAN, G.; LOBKOVSKY, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6178-6179

[95] (a) N. ROQUES, D. MASPOCH, I. IMAZ, A. DATCU, J.-P. SUTTER, C. ROVIRA, J. VECIANA, *Chem. Commun.* **2008**, 3160-3162; (b) N. XU, W. SHL, D.-Z. LLAO, S.-P. YAN, P. CHENG, *Inorg. Chem.* **2008**, *46*, 8748-8756; (c) R. BAGGIO, R. CALVO, M. T. GARLAND, O. PENA, M. PEREC, A. RIZZI, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8979-8987; (d) S. C. MANNA, E. ZANGRANDO, A. BENCINI, C. BENELLI, N. R. CHAUDHURI, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9114-9122

[96] (a) GANDARA, F.; PERLES, J.; SNEJKO, N.; IGLESIAS, M.; GOMEZ-LOR, B.; GUTIERREZ-PUEBLA, E.; MONGE, M. A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 7998-8001; (b) GANDARA, F. ; DE

Chaque métal peut se lier à différents ligands organiques et ainsi conduire à la formation de matériaux, avec des propriétés distinctes. Les unités structurales seront choisies en fonction des propriétés envisagées pour le MOF. Ceci peut inclure par exemple des propriétés d'ordre magnétiques, ou bien optiques (excentricité) dans le cas d'applications d'optique non-linéaires (NLO)[97].

Les ligands organiques utilisés sont de plusieurs types, et en raison de leur grande variété, conjuguée aux différentes propriétés intrinsèques des métaux eux-mêmes, la famille des MOFs n'arrête pas de grandir et avec elle toujours plus de nouvelles applications sont envisageables.

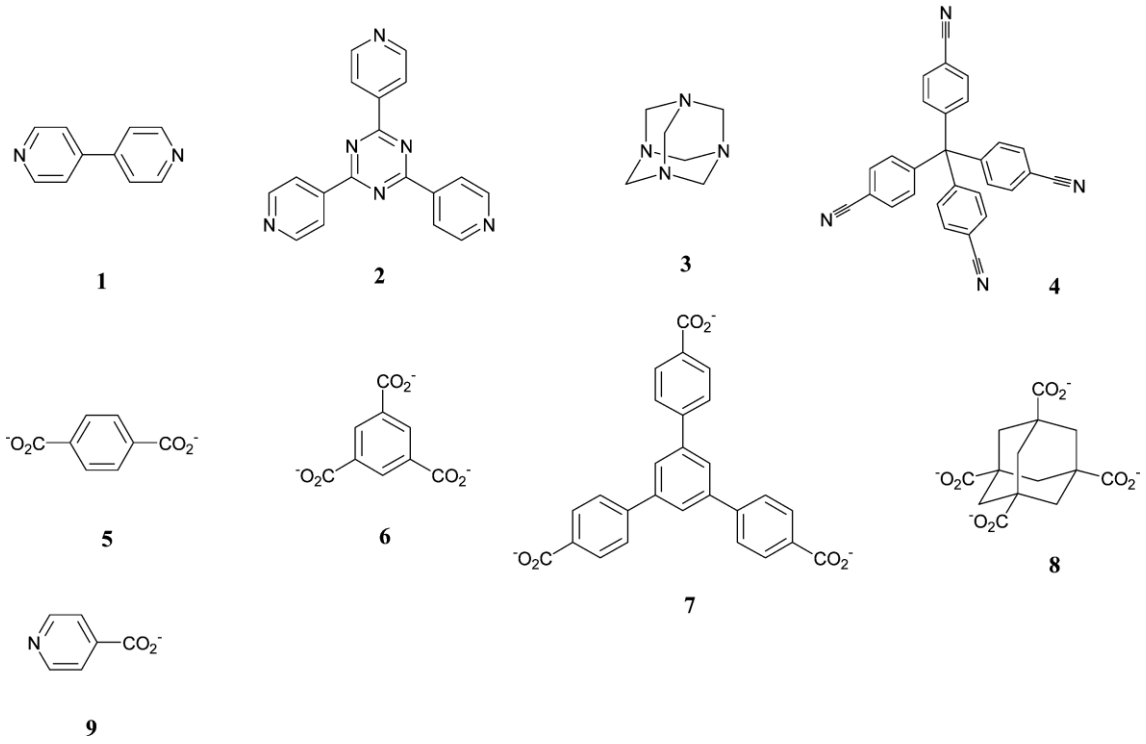


Schéma 11 – Exemples de ligands organiques rigides utilisés pour l'élaboration de MOFs[98]

ANDRES, A.; GOMEZ-LOR, B.; GUTIERREZ-PUEBLA, E.; IGLESIAS, M.; MONGE, M. A.; PROSPERIO, D. M.; SNEJKO, N.; *Cryst. Growth Des.*. **2008**, *8*, 378-380.

[97] JANIAK, C.; *Dalton Trans.*; **2003**, 2781-2804

[98] JAMES, S. L.; *Chem. Soc. Rev.*, 2003, **32**, 276–288

c) Synthèse

La plus part des MOFs sont synthétisés en solution, en partant d'une espèce métallique et d'une ou plusieurs espèces organiques (ligands organiques), entre 25 °C et 250 ºC, et à différentes pressions en autoclave en polytétrafluoréthylène (PTFE). Le temps de réaction peut varier de quelques heures à plusieurs jours[91].

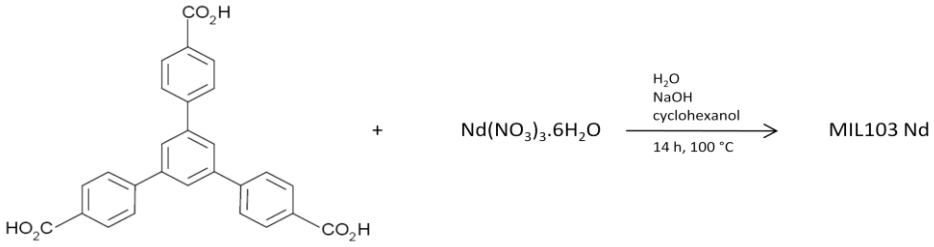


Schéma 12 – Synthèse du MIL103-Nd

d) Propriétés chimiques et physiques et leurs applications

Les solides organique-inorganiques hybrides cristallins sont apparus récemment comme une nouvelle classe de composés poreux d'intérêt non-négligeable, en raison de leurs propriétés et leurs applications potentielles en catalyse[99], stockage de gaz[100], séparation[101], et relargage controle de medicaments[102], qui viennent concurrencer les zeolithes.

---

[99] (a) FUJITA, M. KWON, Y. J. WASHIZU, S. OGURA, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151-1152; b) J. S. SEO, D. WHANG, H. LEE, S. I. JUN, J. OH, Y. J. JEON, K. KIM, *Nature* **2000**, *404*, 982-986, (c) C. WU, A. HU, L. ZHANG, W. LIN, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940-8941; (d) C.D. NICOLA, Y. Y. KARABACH, A. M. KIRILLOV, M. MONARI, L. PANDOLFO, C. PETTINARI, A. J. L. POMBEIRO, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 221-230; (e) C. WU, W. LIN, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1075-1078; (f) S. OPELT, S. TÜRK, E. DIETZSCH, A, HENSCHEL, S. KASKEL, E. KLEMM, *Catalysis Communications* 2**008**, *9*, 1286-1290. (g) W. LIN, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2486-2490; (h) L. ALAERTS, J. WAHLEN, P. A. JACOBS, D. E. DE VOS, *Chem. Commun.* **2008**, 1727-1737;

[100] (a) R. E. MORRIS, P. S. WHEATLEY, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 4966-4981; (b) M. DINCA, J. R. LONG, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 6766-6779; (c) J. L. C. ROWSELL, O. M. YAGHI, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 4670-4679

[101] (a) R. Q. SNURR, J. T. HUPP, S. T. N'GUYEN, *AIChE J.* **2004**, *50*, 1090–1095; (b) B. L. CHEN, C. LIANG, J. YANG, D. S. CONTRERAS, Y. L. CLANCY, E. B. LOBKOVSKY, O. M. YAGHI, S. DAII, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 1390–1393; (c) L. ALAERTS, C. E. A. KIRSCHHOCK, M. MAES,

Les films de matériaux microporeux ont une grande importance dans l'élaboration de membranes et senseurs chimiques. Dans cette perspective, un travail pionnier et récent à base de MOF a été réalisé par R. Fischer *et al.* en 2005, avec la préparation de films polycristallins de MOF-5 sur une surface d'or (111).

Plusieurs résultats ont montré que les MOFs peuvent présenter dans certains cas une capacité d'adsorption égale voir supérieure à celle des zeolithes ou des charbons activés. Cette propriété permet alors d'envisager la mise au point d'adsorbants efficaces pour les « green-house gazes » (gaz polluants domestiques) comme le dioxyde de carbone et le méthane, pour le stockage d'hydrogène, ou encore pour la séparation des gaz. De fait, les procédés de séparation représentent l'une des plus importantes applications des MOFs, non seulement pour les gaz mais aussi pour la séparation d'oléfines, dans la mesure où l'application ne requiert pas une stabilité chimique ou une stabilité thermique trop élevée.

Un des grands axes de développement, est la catalyse. L'un des avantages principaux dans ce contexte est l'incorporation de centres catalytiques potentiels, un autre étant la possibilité de changer ou de transformer le voisinage des centres catalytiques à façon, par des variations du mode de synthèse.

Les « metal-organic frameworks » ou polymères de coordination sont certainement une nouvelle famille de matériaux poreux qui combine la chimie organique et la chimie inorganique. Au niveau industriel il s'agit de matériaux très prometteurs, étant donné leur grande surface spécifique, associée à la flexibilité et à la robustesse, qui permettent une mobilité des espèces « guest » dans les nanopores, avec nombreuses applications à la clé[103].

M. A. VEN DER VEEN, V. FINSY, A. DEPLA, J. A. MARTENS, G. V. BARON, P. A. JACOBS, J. F. M. DENAYER, D. E. De Vos, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 4293–4297; (d) M. EDDAOUDI, H. LI, O. M. YAGHI, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1391–1397; (e) S. TAKAMIZAWA, C. KACHI-TERAJIMA, M. KOHBARA, T. AKATSUKA, T. JIN, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 837–848.

[102] P. HORCAJADA, C. SERRE, G. MAURIN, N. A. RAMSAHYE, F. BALAS, M. VALLET-REGI, M. SEBBAN, F. TAULELLE, G. FEREY, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6774.

[103] MUELLER, U.; SCHUBERT, M. ; TEICH, F.; PUETTER, H.; SCHIERLE-ARNDT, K.; PASTRE, J.; *J. Mater. Chem*., **2006**, *16*, 626–636

1.2.3.2 Utilisation de « metal-organic frameworks » pour la polymérisation

Jusqu'à maintenant il n'y a pas beaucoup d'exemples de polymères obtenus à partir de « metal-organic frameworks ». Il a cependant été montré que les MOFs pouvaient être utilisés comme précurseurs, notamment, pour la polymérisation contrôlée d'esters cycliques par « Ring Opening Polymerization » (ROP) [104.] Les auteurs sont parvenus à obtenir une bonne activité et un indice de polymolécularité peu élevé. De plus, cette technique présente un intérêt non-négligeable pour préparer des composites polymères à partir d'un solide hybride dispersé au sein d'une matrice polymère qui montre des propriétés physiques et chimiques améliorées, comparées à son homologue organique polymère pur[105]. Un deuxième exemple a été reporté par Kitagawa, en polymérisant le styrène par voie radicalaire en présence de MOF[106]. Un effet de la structure inorganique sur la durée de vie des espèces propageantes ainsi que sur l'arrangement spécifique des monomères a pu être démontré. Il s'agit ici davantage d'une polymérisation par inclusion au sein d'un support inorganique.

[104] C. CHUCK, M. DAVIDSON, M. JONES, G. KOCIOK-KÖHN, M. D. LUNN, S. WU, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 6595-6597

[105] US 0062625A1 (2007), the Goodyear Tyre and Rubber Company, invs.: KOSTER, G.; BOSES, C. E. F. ZIMMER, R. J.; FUNCHS, H. B.; OZEL, F.;LAUER, W. A.; BRAUN, L. C.

[106] UEMURA, T.; KITAGAWA, K.; HORIKE, S.; KAWAMURA, T.; KITAGAWA, S.; MIZUNO, M.; ENDO, K.; *Chem. Commun.*, **2005**, 5968–5970

Chapitre 2

Polymérisation de l'isoprène par un catalyseur à base de trisphénate de néodyme

CHAPITRE 2 : Polymérisation de l'isoprène par un catalyseur a base de trisphénate de néodyme

2.1 Introduction

Les polymères renforcés par des charges (argiles, nano-tubes, silice, graphite, etc…) montrent des propriétés nettement améliorées par rapport aux polymères d'origine, et ce d'autant plus que la charge est intimement dispersée au sein de la matrice polymère. Plusieurs méthodes d'élaboration de polymères composites (micro, nano) ont été décrites, notamment en utilisant des argiles. La polymérisation catalytique *in situ* est sans conteste celle qui donne les meilleurs résultats de ce point de vue. L'argile est alors utilisée comme support soit du pré-catalyseur soit du co-catalyseur. De plus, afin d'assurer une dispersion optimale de la charge minérale au sein de la matrice polymère dans un tel contexte, ces argiles sont en général modifiées de manière « organique », c'est-à-dire par ajout de dérivés organiques (souvent des sels ammonium). Cependant, il existe certains cas de figure où une telle modification ne s'est pas avérée nécessaire, et c'est le cas en particulier lors de l'utilisation du kaolin comme support[1].
Selon que le composé minéral est modifié ou non, le résultat se traduira au final par des composites morphologiquement différents.

Comme déjà rappelé dans l'introduction, nous nous intéressons à la préparation de polyisoprène composite (associé à une charge inorganique) élaboré par polymérisation *in situ*, en utilisant des catalyseurs à base de néodyme, ce métal étant particulièrement performant vis à vis de ce type de monomères. Nous nous sommes orientés vers des systèmes catalytiques moléculaires simples comportant des complexes de néodyme de type carboxylate (versatate), alcoolate, et phénate. Les deux premiers[2,3,4] sont décrits

[1] a) HINDRYCKX, F.; DUBOIS, P.; JEROME, R.; TEYSSIE, P.; MARTI, M. G.; *J. App. Polym. Sci.* , **1997**, *64(3)*, 423-438; b) ALEXANDRE, M.; MARTIN, E.; DUBOIS, P.; GARCIA-MARTI, M. ; JEROME, R. ; *Macromol. Rapid Commun.*, **2000,** *21*, 931–936

[2] a) QUIRK, R.P.; KELLS, A. M.; YUNLU, K.; CUIF, J.-P; *Polymer*, **2000**, *41*, 5903-5908; b) FRIEBE, L.; NUYKEN, O.; WINDISCH, H.; OBRECHT, W.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, *203*, 1055-1064

[3] a) GROMADA, J.; CHENAL, T.; MORTREUX, A.; ZILLER, J. W.; LEISING, F. E.;CARPENTIER, J. F.; *Chem. Commun.*, **2000**, 2183–2184; b) GROMADA, J.; MORTREUX, A.; CHENAL, T.; ZILLER, J.

comme efficaces dans la littérature tandis que le troisième n'a été abordé que brièvement par Anwander et Carpentier dans un tel contexte[5].

Avant d'étudier la polymérisation en présence de charges et leur influence sur le procédé, il nous a semblé indispensable de nous focaliser dans un premier temps sur la polymérisation à l'aide des pré-catalyseurs cités ci-dessus mais en milieu homogène, et donc en l'absence de charges, de manière à pouvoir définir les meilleures conditions de réactions. Ces dernières seront alors transposées aux études de polymérisation en présence de composés inorganiques pour aboutir aux polymères composites espérés (ceci sera abordé au chapitre 3 de ce mémoire).

Comme pré-catalyseur, nous avons choisi en premier lieu le tris(2,6-di-tert-butyl - phénate) ($Nd(OAr^*)_3$) (schéma 14). Ce complexe de néodyme est un composé homoleptique, n'ayant fait l'objet que de relativement peu d'études en polymérisation à ce jour, tout au moins vis-à-vis des dienes conjugués.

L'utilisation de composés moléculaires homoleptiques pour la catalyse de polymérisation est relativement récente. Ces derniers sont apparus comme une alternative aux métallocènes ou hémi-métallocènes pour la polymérisation des oléfines. Ils ont été qualifiés de « post-métallocènes », et représentent une nouvelle génération de catalyseurs. Des pré-catalyseurs moléculaires homoleptiques ont été très étudiés pour les métaux du groupe IV[6], et relativement peu en ce qui concerne les lanthanides[7].

Parmi les familles de « post-métallocènes », nous nous sommes intéressés comme indiqué plus haut aux composés possédant des liaisons Ln-O- (notamment, Nd-O-), comme les alcoolates (et phénates) et les carboxylates (versatates). Le ligand alcoolate a

---

W. ; LEISING, F. ; CARPENTIER, J. F. ; *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8(16)*, 3773-3788 ; c) GROMADA, J.; FOUGA, C. ; CHENAL, T. ; MORTREUX, A. ; CARPENTIER, J. F. ; *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, *203(3)*, 550-555; d) GROMADA, J.; MORTREUX, A.; NOWOGROCKI, G. ; LEISING, F.; MATHIVET, T.; CARPENTIER, J. F.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3247-3253

[4] a) DONG, W.; MASUDA, T.; *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 1838-1844; b) DONG, W; ENDO, K.; MASUDA, T.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, *204*, 104–110

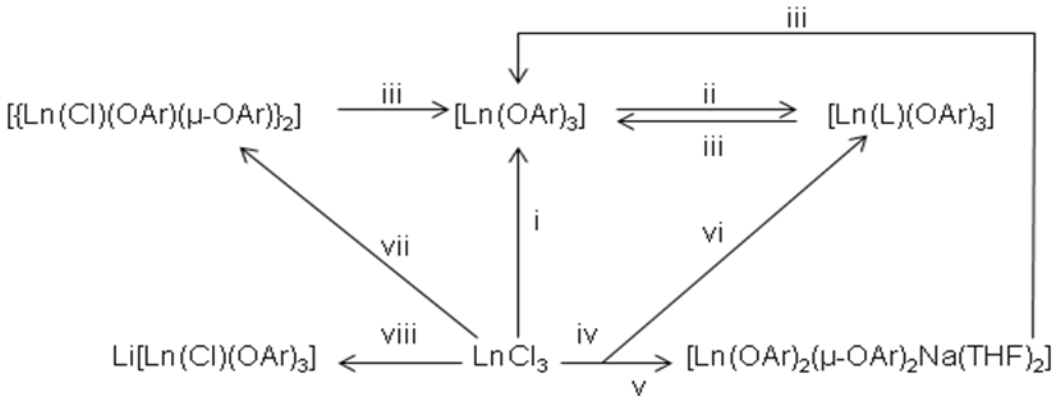
[5] a) GROMADA, J. ; LE PICHON, L.; MORTREUX, A.; LEISING, F. ; CARPENTIER, J. F. ; *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *683*, 44-55 ; b) FISCHBACH, A.; MEERMANN, C.; EICKERLING, G.; SCHERER,W.; ANWANDER, R.; *Macromolecules*, **2006**, *39*, 6811-6816

[6] OSAKADA, K.; TAKEUCHI, D.; *Adv. Polym. Sci.*, **2004**, *171*, 137-194

[7] FRIEBE, L.: NUYKEN, O.; OBRECHT, W.; *Adv. Polym. Sci.*, **2006**, *204*, 1-154

été considéré par certains auteurs comme comparable, dans une certaine mesure, à un ligand cyclopentadiènyle[8]. Par ailleurs, ces composés se montrent en général plus solubles que les chlorures, et le ligand oxygéné est meilleur nucléofuge, en particulier en série phénate[9]. Ce caractère nucléofuge peut être un avantage pour l'étape d'alkylation initiale lors de l'amorçage d'une polymérisation. En ce qui concerne les tris-phénates, il s'agit le plus souvent de composés monomoléculaires clairement solubles au contraire des alcoolates, qui sont souvent plus difficiles à isoler et qui souvent se présentent sous la forme de « clusters » de structures diverses, dépendants des modes de synthèse utilisées.

Les phénates de lanthanide monomoléculaires peuvent être obtenus en utilisant différentes voies de synthèse[10] (schéma 13).



i) 3 $NaOAr(OEt_2)$, THF, reflux, >36 h; ii) L= THF ou $P(O)Ph_3$, benzène, 20 °C, 18 h; iii) sublimation sous vide; iv) 3 $NaOAr(OEt_2)$, THF, 20 °C, 16 h, reflux successive, 24 h, élimination de solvant sous vide, pentane, filtration ; v) précipitation de iv) ; vi) filtrat de iv) ; vii) 3 $[Li(\mu\text{-}OAr)(OEt_2)]_2$, toluène, 20 °C, 72 h, reflux successive, 24 h, élimination de solvant sous vide ; viii) 3 $[Li(\mu\text{-}OAr)(OEt_2)]_2$, toluène, 20 °C, 48 h, reflux successive, 36 h, élimination de solvant sous vide.

Schéma 13 – Schéma général pour la synthèse de phénates de lanthanides

Le tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme est un phénate très encombré, ce qui lui confère une structure non associée. La possibilité de former des « adduits » est davantage

[8] GROMADA, J. ; CARPENTIER, J. F. ; MORTREUX, A. ; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 397-410

[9] a) EVANS, W. J.; BROOMHALL-DILLARD, R. N. R.; ZILLER, J. W.; *Organometallics*, **1996**, *15*, 1351-1355; b) HITCHCOCK, P.; LAPPERT, M. F.; SMITH, R. G.; BARLETT, R. A.; POWER, P. P.; *J. Chem. Soc.*, **1998**, 1007-1009

[10] HITCHCOCK, P.; LAPPERT, M. F.; SINGH, A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., **1983**, 1499-1501

caractéristique des phénates moyennement substitués, ou peu substitués[11]. Plus substitué est le ligand, plus la capacité de former des structures associés diminue et plus la formation de produits sans chlore est favorisée[12,10].

En plus des voies présentées sur le schéma 13, il est encore possible une autre voie qui s'est montrée encore plus avantageuse, puisqu'elle évite les sels de la métathèse, et les longues étapes de filtration ou centrifugation : l'alcoolyse des complexes trisamidure. Cette réaction est basée sur l'addition des alcools, phénols, ou même silanols, aux trisamidures de lanthanides, eux même préparés à partir de trichlorures :

$$LnCl_3.3THF + 3{,}5\ NaN(SiMe_3)_2 \longrightarrow Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3 + 3\ NaCl + 0{,}5\ NaN(SiMe_3)_2$$

$$\mathbf{Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3 + 3\ HOR \longrightarrow Ln(OR)_3 + 3\ HN(SiMe_3)_2}$$

Parmi les phénates déjà décrits et reportés, nous nous sommes proposés d'étudier le tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme (que l'on notera $Nd(OAr^*)_3$ par la suite, schéma 14), qui se présente sur la forme d'un complexe monomoléculaire. Ce type de composé s'est montré efficace pour la polymérisation des lactones par ouverture de cycle (ROP, « Ring Opening Polymerization »). Ainsi, le tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) d'yttrium a été utilisé par Feijen *et. al*, comme un catalyseur efficace pour l'obtention de polyesters, par polymérisation du L--lactide et de l'ε -caprolactone[13].

[11] a) DANIELE, S.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; HITCHCOCK, P. B.; LAPPERT, M. F.; *Inorg. Chem. Comm.*, **2000**, *3*, 218–220; b) PONCELET, O.; SARTAIN, W. J., HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; FOLTING,K.; CAULTON, K. G.; *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 263-267

[12] MEHROTRA, R. C.; SINGH, A.; TRIPATHI, U. M.; *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 1287-1303

[13] a) STEVELS, W.; ANKONE, J. K.; DIJKSTRA, P.; FEIJEN, J., *Macromolecules*, **1996**, *29(9)*, 3332-3 b) STEVELS, W.; ANKONE J. K.; DIJKSTRA, P.; FEIJEN, J., *Polymer Prepints*, **1996,** *37(2)*, 190-191

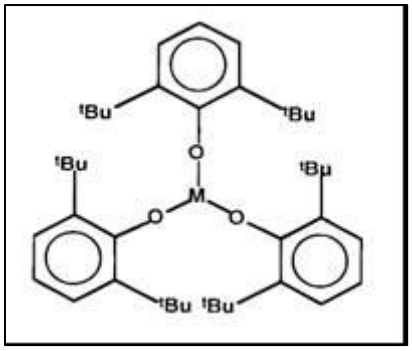


Schéma 14 -Tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de lanthanide (M= lanthanide comme par exemple : Nd, Y, La, etc.)

Les co-catalyseurs aluminiques comme le tris-éthylaluminium (TEA) et le méthylaluminoxane (MAO), sont souvent employés dans l'activation des pré-catalyseurs du type métallocène, pour la polymérisation des diènes-1,3, comme par exemple pour la polymérisation du butadiène[7,14]. De plus, il a été montré que le MAO était capable d'activer aussi des carboxylates à base de néodyme sans aucune source de chlore, pour donner un polybutadiène 1,4-*cis*, un tel résultat n'ayant pas été possible avec le TEA.

Il existe quelques études en polymérisation de l'isoprène, à l'aide de pré-catalyseurs « post-métallocènes » comme les carboxylates et les alcoolates, activés par des aluminiques, on peut citer en particulier les travaux de Masuda, où la polymérisation de l'isoprène a été développée à partir de systèmes catalytiques à base d'isopropylate de néodyme associé à des co-catalyseurs aluminoxanes (MAO et MMAO)[4.a),4.b)].

Ainsi nous nous sommes proposés de mettre en jeu et d'étudier un pré-catalyseur monomoléculaire, soluble, comportant des ligands nucléofuges, le tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme ($Nd(OAr^*)_3$ comme pré-catalyseur de référence pour la polymérisation de l'isoprène. Il sera comparé en termes de performances à un alcoolate, le trisisopropoxyde de néodyme $Nd(O^iPr)_3$, et au versatate NdV_3, dans nos conditions expérimentales. Nous nous efforcerons de déterminer les conditions optimales de polymérisation de façon à pouvoir, dans le cadre du chapitre suivant (chapitre 3), réaliser la synthèse de polyisoprène composite de la manière la plus contrôlée possible.

Les travaux de recherche effectués consisteront à utiliser différents co-catalyseurs, largement étudiés dans la littérature, mis en jeu soit dans des systèmes binaires soit dans des systèmes ternaires, et d'évaluer leurs performances, en jouant sur

[14] a) FISCHBACH, A.; ANWANDER, R.; *Adv. Polym. Sci.*, **2006**, *204*, 155–281

certains paramètres de réaction telle que la température de réaction, le pourcentage de co-catalyseur ajouté, le temps de réaction, etc…

2.2 Systèmes binaires

Tout d'abord nous allons présenter les résultats des tests de polymérisation obtenus pour les différents systèmes binaires avec le phénate de néodyme ($Nd(OAr^*)_3$ comme pré-catalyseur.

Pour effectuer les tests de polymérisation, le pré-catalyseur, le solvant, le co-catalyseur, et le monomère, ont été ajoutés dans cet ordre en boîte à gants (BAG), et mis en réaction à une certaine température en dehors de la BAG.

2.2.1 Comparaison de différents pré-catalyseurs

Pour évaluer l'activité du pré-catalyseur choisi (qui comporte trois fonctions phénate) de façon comparative, nous avons donc réalisé des tests de polymérisation avec un autre pré-catalyseur qui possède au moins une liaison Nd-O : le versatate de néodyme (comportant trois fonctions carboxylate) et nous avons comparé avec des résultats déjà reportés par Masuda, avec le trisisopropylate de néodyme (schéma 15). Les pré-catalyseurs ont tous été activés avec le MAO.

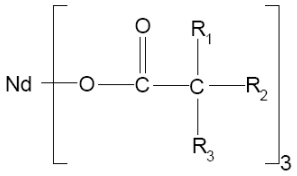
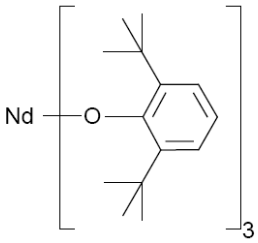
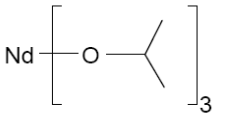
Versatate de néodyme	Tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme	Isopropylate de néodyme
		
NdV_3	$Nd(OAr^*)_3$	$Nd(OiPr)_3$

Schéma 15 – Structure moléculaire des différents pré-catalyseurs testés

Les versatates sont les sels d'un mélange d'acides carboxyliques C_{10}, α,α'-di-substitués (acide versatique). Ces sels dérivés des acides carboxyliques ont montré une bonne activité, quand ils présentent des ramifications au niveau du carbone α, au contraire des sels obtenus à partir des acides carboxyliques non ramifiés. Ceci peut être dû au fait que la ramification sur le carbone α donne une meilleure solubilité et donc une alkylation plus rapide et efficace, conduisant à des espèces actives en polymérisation[15]. L'utilisation de ce type de sels concerne essentiellement la polymérisation du butadiène[16,2.b)] et les résultats décrits ne sont pas nécessairement transposables à l'isoprène.

Conversion et sélectivité

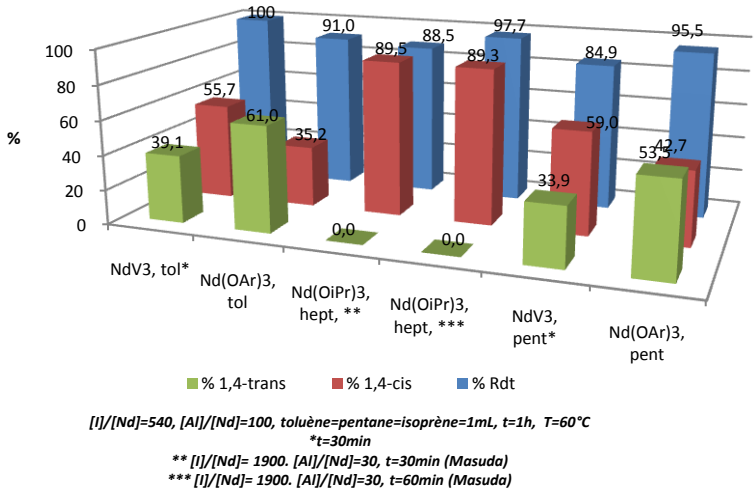
Le versatate de néodyme et le phénate $Nd(OAr^*)_3$ ont été testés dans différents solvants, le toluène et le pentane (un aromatique et l'autre non aromatique). Les résultats sont rassemblés dans le graphique 1, auxquels sont ajoutés ceux obtenus par Masuda dans des conditions de polymérisation comparables.

Parmi les trois composés homoleptiques, le versatate de néodyme est le plus actif, comme attendu. Nous observons par ailleurs que l'isopropylate de néodyme est celui qui conduit au meilleur compromis entre la sélectivité et la conversion. Indépendamment de la nature du solvant, les systèmes versatate et phénate, ne sont pas très sélectifs. De plus, le phénate montre une sélectivité plutôt 1,4-*trans*, et le versatate plutôt 1,4-*cis*.

[15] MELLO, I. L.; COUTINHO, F. M. B.; SOARES, B. G.; NUNES, D. S. S.; COSTA, M. A. S.; SANTA MARIA, L. C.; *Quim. Nova*, **2004**, *27(2)*, 277-286

[16] QUIRK, R. P.; KELLSA, A.M.; YUNLUB, K.; CUIFB, J.-P.; *Polymer*, **2000**, *41*, 5903–5908; b) QUIRK, R. P.; KELLS, A. M.; *Polym. Int.*, **2000**, *49*, 751-756

Les versatates de terres rares ont souvent été étudiés pour la polymérisation du butadiène, donnant des polymérisations très rapides, de très bons résultats sur la conversion, et aussi des polybutadiènes très stéréoréguliers, quand insérés dans des systèmes ternaires, où une source de chlore est ajoutée. Pourtant, Wilson[17] a montré que quand le versatate était activé par le MAO, la réaction était rapide, même si la sélectivité en 1,4-*cis* baissait d'environ de 10%, par rapport au système ternaire avec une source de chlore. On observe ici que le système n'est pas sélectif pour la polymérisation de l'isoprène, même si le rendement est optimal.



Graphique 1 – Influence de la nature du pré-catalyseur sur la conversion et la sélectivité, pour le système binaire Nd/MAO

Le phénate montre une légère prédisposition vers la sélectivité 1,4-*trans*, avec 61 % dans le toluène. Ce résultat contraste avec les résultats publiés par Masuda[4.a)], où l'isopropylate de néodyme activé par le MAO donne un polymère 1,4-*cis* stéréoregulier.

Même si les trois pré-catalyseurs sont porteurs de ligands oxygénés, et que tous trois sont activés par le même co-catalyseur, ils conduisent à des polymères avec une microstructure sensiblement différente :

	$Nd(OiPr)_3$	**NdV_3**	**$Nd(OAr^*)_3$**
1,4-*cis* (%)	89,5	55,7	35,2
Rdt (%)	88,5	100	91,0

[17] WILSON, D. J.; *Polym. Inter.*, **1996**, *39*, 235-242

Le phénate de néodyme se montre plutôt sélectif en 1,4-*trans* (61 %), quand il est activé par le méthylaluminoxane. L'isopropylate est *cis*-sélectif (89,5 %), alors que le versatate n'apparaît pas sélectif, dans ces conditions.

La sélectivité est évidemment liée à la nature des ligands du pré-catalyseur. Ceux-ci auront une influence à plusieurs niveaux :

- par leur contribution stéréo-électronique en tant que ligands présents au sein de l'espèce active lors de la propagation (Y représente le ligand oxygéné ancillaire, I un monomère isoprène) :

$$Y_2Ln\text{-}(I)_n + I \rightarrow Y_2Ln\text{-}(I)_{n+1}$$

- par les conséquences qu'ils imposent au niveau de la molécularité du pré-catalyseur.

Au contraire des trisphénates, le plus souvent monomériques, l'isopropylate et le versatate de néodyme sont des pré-catalyseurs qui présentent une structure oligomérique, ce qui peut contribuer aussi pour un type de sélectivité différente[18]. Cette structure oligomérique fait que les néodymes situés plus à l'extérieur des « agrégats » sont les centres métalliques sont plus faciles à alkyler pour former des espèces catalytiques actives en polymérisation[19].

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

L'isopropylate de néodyme donne des polyisoprènes avec des masses molaires nettement plus élevées (largement plus du double) comparées aux résultats obtenus avec le phénate ou avec le versatate, mais pour un rapport monomère/catalyseur = 1900 les conversions sont quant à elles comparables. En termes d'efficacité d'amorçage, elles sont comprises autour de 40 à 60 % pour les trois pré-catalyseurs. On peut observer que dans le cas du versatate l'efficacité est meilleure pour l'isoprène que décrite dans le cas du butadiène qui en général se limite aux alentours de 20 %, ceci pouvant à nouveau être relié à la molécularité du pré-catalyseur[17].

[18] a) MELLO, I. J.; COUTINHO, F. M. B.; *J. App. Polym. Sci.*, **2009**, *112*, 1496-1502; b) KRITIKOS, M.; MOUSTIAKIMOV, M.; WIJK, M.; GUNNAR WESTIN, G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., **2001**, 1931–1938;

[19] KWANG, G.; *Macromolecules*, **2002**, *35*, 4875-4879

Tableau 4 – Variation des grandeurs macromoléculaires avec la nature du pré-catalyseur, pour le système binaire Nd/MAO

Entrée[a)]	Pré-Catalyseur	Solvant	t (min)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
1	NdV_3	Toluène	30	100	91,4	36,7	40,4	2,2 Monomodal
2	NdV_3	Pentane	30	84,9	76,2	31,2	40,9	2,2 Monomodal
3	$Nd(OAr^*)_3$	Toluène	60	91,0	57,6	33,4	58,1	1,7 Monomodal
4	$Nd(OAr^*)_3$	Pentane	60	95,5	94,5	35,1	37,1	1,6 Monomodal
A[f) 4.a)]	$Nd(O^iPr)_3$	Heptane	30	88,5	211,0	114,3	54,1	2,0
B[f) 4.a)]	$Nd(O^iPr)_3$	Heptane	60	97,7	210,0	126,2	60,0	1,9

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 540 ; [MAO]/[Nd]= 100 ; V(toluène)= V(pentane)= V(isoprène) = 1 mL ; T = 60 °C

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité Ip= Mw/Mn

f) [I]/[Nd]= 1900 ; [MAO]/[Nd]= 30 ; T = 60°C

Le phénate de néodyme donne des polymères avec un indice de polymolécularité autour de 1,6-1,7, alors qu'elle est plutôt située vers des valeurs de l'ordre de 2 pour les deux autres pré-catalyseurs, ce qui va dans le sens d'une unicité de site actif dans le cas de $Nd(OAr^*)_3$, comme attendu, vue la structure monomoléculaire du pré-catalyseur. Ceci peut être simplement associé à sa bonne solubilité, elle-même liée à la nature moléculaire du pré-catalyseur. Les espèces actives seraient ainsi générées de façon plus rapide dans le milieu réactionnel.

Une telle relation structure moléculaire / efficacité d'amorçage / polymolécularité a déjà été mise en lumière avec le phénate de néodyme (avec ou sans THF coordonné) associé à un dialkylmagnésien pour la polymérisation du butadiène[5.a)].

Dans les études d'optimisation qui suivront, le phénate $Nd(OAr^*)_3$ sera régulièrement comparé aux deux autres pré-catalyseurs.

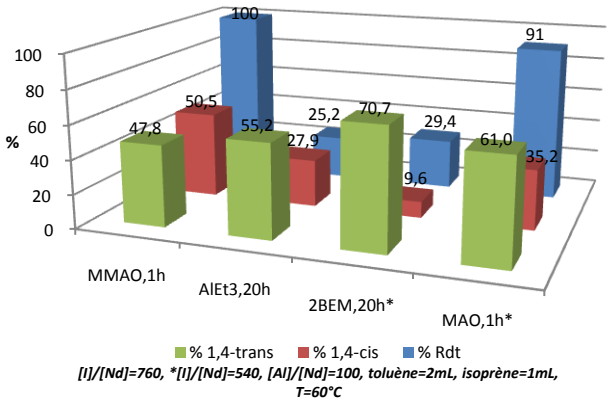
2.2.2 Influence de la nature du co-catalyseur en combinaison avec le tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme

Comme déjà mentionné, il y a dans la littérature plusieurs systèmes décrits pour la polymérisation des diènes conjugués, notamment le butadiène, à partir d'alcoolates ou de carboxylates de terres rares en association avec des co-catalyseurs aluminiques ou magnésiens[4.a), 5.a),20].

Pour la première partie de notre étude, nous avons décidé de tester le phénate de néodyme ($Nd(OAr^*)_3$) en présence de quelques co-catalyseurs à base d'aluminium : le méthylaluminoxane (MAO), le méthylaluminoxane modifié (MMAO) et le tri-éthylaluminium (TEA), mais aussi avec un magnésien, le butyléthylmagnésium (BEM). Pour les aluminoxanes nous avons décidé de réaliser les premiers essais avec une concentration élevée (100 équivalents par néodyme) en aluminium, d'après les données de la littérature.

Conversion et sélectivité

Avec les co-catalyseurs à base d'aluminium, nous pouvons constater que le phénate de néodyme activé par des aluminiques, favorise la formation d'un polymère peu stéréorégulier.



Graphique 2 - Influence de la nature du co-catalyseur sur la conversion et la sélectivité, pour le système binaire $Nd(OAr^*)_3$/Al

[20] a) DONG, W.; MASUDA, T.; *Polymer*, **2003**, *44,* 1561-1567; b) EVANS, W. J.; GIARIKOS, D. G.; ZILLER, J. W.; *Organometallics*, **2001**, *20*, 5751-5758

Entre les quatre co-catalyseurs choisis, les aluminoxanes montrent une bien meilleure activité, avec un taux de conversion de 100 %, après 1 h de réaction de polymérisation. Tandis que le TEA, et le BEM ne conduisent qu'à une conversion d'environ 25-30 % après 20 h.

Même si la sélectivité n'apparaît pas nettement dans ces premiers tests en faveur de l'un ou l'autre des isomères, nous pouvons dire qu'avec des aluminiques et plus encore avec des magnésiens, le $Nd(OAr^*)_3$ est quand même propice à former des espèces catalytiques qui favorisent la formation du polyisoprène 1,4-*trans*.

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Les masses molaires obtenues sont faibles malgré une grande quantité d'aluminium. On constate par ailleurs que le MAO et le MMAO donnent des valeurs de polymolécularité assez différentes. Avec le MMAO, l'indice de polymolécularité (Ip) est de 2, et la distribution des masses donne une courbe monomodale avec un épaulement, indiquant la présence possible d'espèces actives de nature différente. On peut également envisager l'existence de réactions de transfert[21,22] sur la base d'une efficacité d'amorçage supérieure à 100%. En revanche, le MAO présente une polymolécularité de 1,7 sans épaulement visible.

Des résultats de Masuda, nous observons que le MAO et MMAO favorisent la formation d'un polymère fortement 1,4-*cis* stéréorégulier (90-93%). Mais cependant, le MMAO permet d'obtenir des courbes des distributions des masses molaires plus étroites, dû éventuellement au fait que le MAO est plus inhomogène que le MMAO. Ce type de comportement ne se vérifie pas dans notre cas. La distribution des masses molaires ne change pas énormément selon le type d'aluminoxane (entrée 5 *vs* entrée 10), sauf quand la quantité de MMAO augmente, avec alors une tendance à former plus d'un type de sites catalytiques (courbe de distribution des masses molaires monomodale, mais avec un épaulement).

---

[21] BRITOVSEK, G. J. P.; COHEN, S. A.; GIBSON, V. C.; MEURS, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 10701-10712

[22] VISSEAUX, M.; MAINIL, M. ; TERRIER, M. ; MORTREUX, A. ; ROUSSEL, P. ; MATHIVET, T. ; DESTARAC, M. ; *Dalton Trans.*, **2008**, 4558-4561

Tableau 5 - Variation des grandeurs macromoléculaires avec la nature du co-catalyseur, pour le système binaire Nd(OAr*)$_3$/Al

Entrée[a)]	Co-Catalyseur	t (h)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
5	50 MMAO	1	100	65,9	51,7	78,4	1,5 Monomodal
6	100 MMAO	1	100	44,5	51,7	116,2	2,0 Monomodal*
7	50 TEA	20	11,5	2,5	5,9	238,2	2,2 Monomodal
8	100 TEA	20	25,2	3,2	13,0	405,9	2,2 Monomodal
9[f)]	2 BEM	20	3,5	-	-	-	-
10	45 MAO	1	100	130,1	51,7	39,7	1, 7 Monomodal
3[g)]	100 MAO	1	91,0	57,6	33,4	58,1	1,7 Monomodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 760 ; [Al]/[Nd]= 100 ; V(toluène)= 2 mL ; V(isoprène) = 1 mL ; T = 60 °C

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité. Ip= Mw/Mn

f) [I]/[Nd]= 540; quantité de polymère insuffisante pour réaliser la CES

g) [I]/[Nd]= 540

**Courbe CES monomodale avec épaulement*

Les polymères obtenus à partir du co-catalyseur TEA ont des masses avec une distribution monomodale très large, ce qui peut éventuellement montrer la présence de plusieurs espèces actives. Le fait que des réactions de transfert à l'aluminium puissent se produire pendant la polymérisation est indiqué par l'efficacité élevée observée (>100%, entrées 7 et 8). Le TEA, indépendamment de sa quantité, favorise des masses molaires de polymère environ 50 fois plus petites que celles obtenues avec le MAO, et de l'ordre de 25 fois plus petites que les masses molaires de polymères obtenus avec le MMAO (entrée 10 *vs* entrée 5 *vs* entrée 7). Ces masses molaires petites sont en accord avec le taux de conversion, de plus il se vérifie une augmentation de réactions de transfert, avec une efficacité qui atteint les 400%. Cette augmentation d'efficacité avec le TEA, par rapport à l'efficacité avec les aluminoxanes, est directement associée aux différentes structures de chaque co-catalyseur. De plus le TEA montre une faible activité (par rapport aux aluminoxanes), avec un temps de réactions 20 fois supérieur, et une conversion maximale jamais atteinte. Le TEA a une structure monomérique, tandis que le MAO a une structure

un peu indéfinie, et qui peut faire des oligomères linéaires ou cycliques[23]. Ceci traduit la classique réactivité des aluminoxanes par rapport aux alkylaluminiques.

En résumé, le système présente un meilleur compromis sélectivité/conversion quand le phénate de néodyme est activé par un aluminoxane, MAO ou MMAO et, pour un temps de réaction court :

	45 MAO	**50 MMAO**
1,4-*trans* (%)	61,2	47,9
Rdt (%)	100	100
Ip	Monomodal (1,7) 1 type de centre actif	Monomodal (1,5) 1 type de centre actif

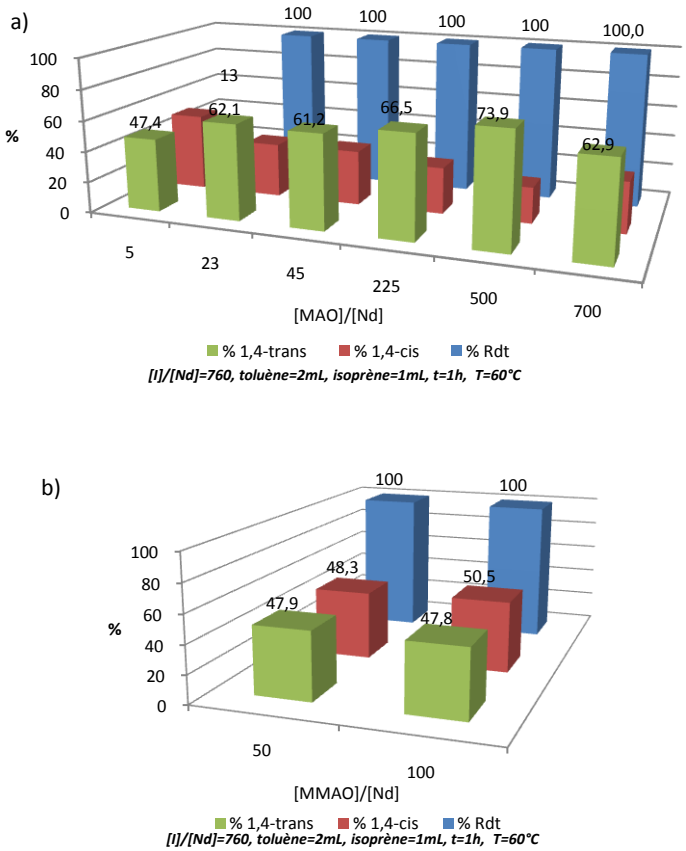
2.2.3 Influence de la quantité de co-catalyseur en combinaison avec le tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme

Etant donné que les aluminoxanes donnent un taux de conversion proche du maximum, nous avons décidé de poursuivre les études avec le MAO et MMAO, et faire varier le rapport [Al]/[Nd], afin de tenter d'améliorer la sélectivité du système.

Conversion et sélectivité

Nous constatons en fait que ce pré-catalyseur n'a pas besoin d'être présent en grandes quantités, pour produire un système catalytique actif pour la polymérisation de l'isoprène (graphique 3). Ceci est en accord avec les travaux de Masuda sur la polymérisation de l'isoprène avec le système binaire $Nd(O\textit{i}Pr)_3$/MAO[4.a)], et contraste avec le système $Nd(carboxylate)_3$/MAO utilisé pour la polymérisation du butadiène, actif avec des rapports [Al]/[Nd] largement supérieurs à 100 équivalents (carboxylate = versatate)[17].

[23] LUHTANEN, T. N. P.; LINNOLAHTI, M. ; PAKKANEN, T. A. ; *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *648*, 49-54



Graphique 3 - Influence de la quantité de co-catalyseur sur la conversion et sur la sélectivité : a) MAO/ Nd(OAr*)$_3$, et b) MMAO/ Nd(OAr*)$_3$

Les deux aluminiques sont tous les deux très actifs puisque à partir de 25 équivalents de MAO et 50 équivalents de MMAO, nous obtenons une conversion de 100 %. Ce comportement est conforme aux résultats publiés par Masuda sur le plan de l'activité, où l'isopropylate Nd(O*i*Pr)$_3$ réagit avec 30 équivalents de MAO, dans l'heptane ([I]/[Nd]=1900, 60 °C, 1 h), pour donner 97,7% de conversion. En revanche il y a une nette différence en termes de sélectivité (89,3 % PI *1,4-cis* avec l'isopropylate) (tableau 6)[4.a)].

Tableau 6 – Comparaison de la conversion et de la sélectivité, entre le système Nd(OAr*)$_3$/Al et le système Nd(O*i*Pr)$_3$/Al

Entrée[a)]	[Al]/[Nd]	[I]/[Nd]	Solvant	t (min)	Rdt (%)	1,4-*cis* (%)	1,4-*trans* (%)
C[4]	30 MAO	1900	Heptane	60	97,7	89,3	0
11	25 MAO	760	Toluène	60	100	35,1	62,1
D[4]	50 MMAO	3000	Heptane	90	34,3	83,4	0
5	50 MMAO	760	Toluène	60	100	48,3	47,9
E[4]	100 MMAO	3000	Heptane	45	100	88,5	0
F[4]	100 MMAO	3000	Toluène	90	100	89,4	0
6	100 MMAO	760	Toluène	60	100	50,5	47,8

a) Conditions expérimentales T = 60 °C

Avec le MMAO[20.a)] (50 équivalents, 90 min et 100 équivalents, 45 min), le même auteur obtient des taux de conversion entre 34,3% et 100%, avec une sélectivité 1,4-*cis* comprise entre 83,4% et 88,5%, dans l'heptane. Il est à noter que ces polymérisations ne donnent lieu à aucune unité 1,4-*trans* (tableau 3).

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Sur le tableau 7, nous observons que le MAO permet de préparer des polymères présentant des courbes de distribution des masses monomodales, ce qui indique que la taille des chaînes de polymère est quasi uniforme (1,5<Ip<1,7), et par ailleurs que le système binaire Nd(OAr*)$_3$/MAO semble présenter une unicité de site catalytique, indépendamment de la quantité de co-catalyseur utilisé. Ceci peut être rattaché à la nature moléculaire et à solubilité du pré-catalyseur comme déjà discuté précédemment.

Tableau 7 - Variation des grandeurs macromoléculaires avec la quantité de co-catalyseur, pour les systèmes binaires $Nd(OAr^*)_3$/MAO et $Nd(OAr^*)_3$/MMAO

Entrée[a)]	[Al]/[Nd]	Co-Catalyseur	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
12	5	MAO	13,0	81,8	6,7	8,2	1,6 Monomodal
11	23	MAO	100	160,3	51,7	32,2	1,7 Monomodal
10	45	MAO	100	130,1	51,7	39,7	1, 7 Monomodal
13	225	MAO	100	51,3	51,7	100,8	1,5 Monomodal
14	500	MAO	100	42,8	51,7	120,8	1,5 Monomodal
15	700	MAO	100	29,6	51,7	174,6	1,5 Monomodal
5	50	MMAO	100	65,9	51,7	78,4	1,5 Monomodal
6	100	MMAO	100	44,5	51,7	116,2	2,0 Monomodal*
16[f)]	3	TEA	0	-	-	-	-
7[f)]	50	TEA	11,5	2,5	5,9	238,2	2,2 Monomodal
8[f)]	100	TEA	25,2	3,2	13,0	405,9	2,2 Monomodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 760 ; toluène= 2 mL ; isoprène= 1 mL ; t= 1 h ; T= 60°C

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c)Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité Ip= Mw/Mn

f) t= 20 h

** Courbe CES monomodale avec épaulement*

Il faut remarquer de plus que l'efficacité d'amorçage dépasse 100 % à partir de 225 eq de MAO, ce qui traduit l'occurrence de réactions de transfert à l'aluminium. Il est probable que ce transfert se produit également pour des quantités inférieures d'aluminique, ce qui impose de prendre une certaine distance quant à l'interprétation de ce terme « efficacité d'amorçage ».

Un tel transfert en polymérisation des diènes conjugués par des systèmes catalytiques à base de terres rares en présence de co-catalyseurs aluminiques a déjà été observé[2.b)].

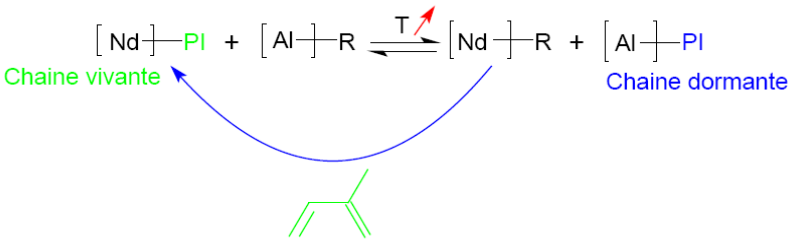
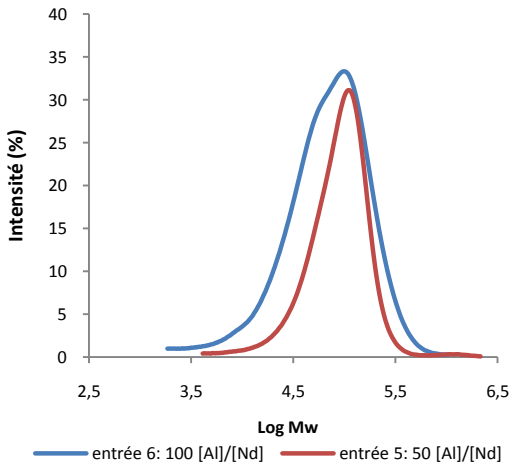


Schéma 16 - Réaction de transfert à l'aluminium

En revanche, les résultats obtenus pour le Nd(OAr*)$_3$/MAO ne se vérifient pas pour le système Nd(OAr*)$_3$/MMAO, puisqu'en doublant la quantité de MMAO, la courbe de distribution des masses passe de monomodale à une courbe pseudo-modale (graphique 4), avec un léger épaulement vers la formation des sites catalytiques responsables de la formation de polymères de petites masses. Cet épaulement indique de façon univoque l'existence de plus d'un type d'espèces actives. Il est aussi à remarquer que pour ce système les efficacités d'amorçage sont inférieures à 100%, indiquant « l'absence » de réactions de transfert (avec toutefois une prudence de rigueur, voir ci-dessus).



Graphique 4 - Comparaison entre les courbes de distribution de masses, en augmentant la quantité de MMAO

En ce qui concerne les masses molaires, nous observons qu'elles diminuent avec l'augmentation de concentration en aluminium, pour les deux co-catalyseurs, et qu'en même temps l'efficacité augmente, probablement favorisée par les réactions de transfert avec l'aluminium.

Tableau 8 - Comparaison des grandeurs macromoléculaires, entre le système Nd(OAr*)$_3$/Al et le système Nd(O*i*Pr)$_3$/Al

Entrée[a)]	[Al]/[Nd]	[I]/[Nd]	solvant	t (min)	Rdt (%)	Mn_{exp} x10^{-3} c) (g/mol)	Ip
C[4]	30 MAO	1900	Heptane	60	97,7	210	1,9
11	25 MAO	760	Toluène	60	100	160	1,7
D[4]	50 MMAO	3000	Heptane	90	34,3	835	1,1
5	50 MMAO	760	Toluène	60	100	65,9	1,5
E[4]	100 MMAO	3000	Heptane	45	100	470	1,6
F[4]	100 MMAO	3000	Toluène	90	100	402	1,5
6	100 MMAO	760	Toluène	60	100	44,5	2,0

a) Conditions expérimentales T= 60 °C

En résumé, le tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme se montre très actif pour de relativement faibles quantités d'aluminoxane (50 équivalents), tout comme cela avait été observé pour le Nd(O*i*Pr)$_3$. Avec une quantité importante de MMAO, on observe des réactions de transfert à l'aluminium.

En termes de sélectivité, le MMAO ne favorise pas la formation de polymères stéréoréguliers, et ceci indépendamment du rapport Al/Nd.

Le MAO donne un système catalytique dont la sélectivité (1,4-*cis*) augmente légèrement avec l'augmentation en aluminium.

Finalement, le meilleur compromis est obtenu avec le MAO, avec une conversion maximale, une polymolécularité maîtrisée, et une sélectivité d'environ 60% en 1,4-*trans*. Ceci tranche avec les systèmes reportés par Masuda, où un polyisoprène 1,4-*cis* était obtenu.

	45 MAO
1,4-*trans* (%)	61,2
Rdt (%)	100
Ip	Monomodal (1,7) 1 type de centre actif

2.2.4 Influence de la température de polymérisation

Deux températures de polymérisation de l'isoprène dans le toluène avec le phénate Nd(OAr*)$_3$ ont été étudiées : température ambiante, et 60 °C. Les principaux résultats figurent dans le graphique 5.

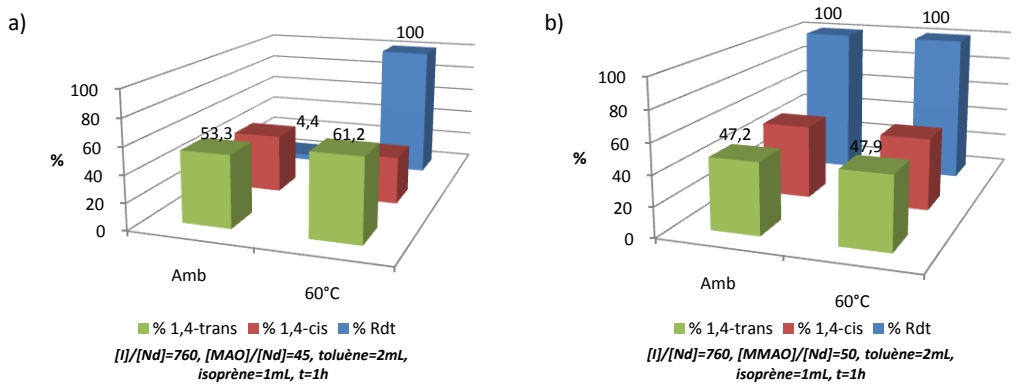
Conversion et sélectivité

On constate que le MMAO conduit à une très bonne activité dès la température ambiante, avec une conversion de 100% en 1 h (pour 50 équivalents de MMAO), tandis que le MAO ne permet d'obtenir qu'une très faible conversion de 4,4% (pour 45 équivalents en aluminique).

L'effet de la température est net dans le cas du MAO, puisque l'on observe une conversion totale dès 60 °C avec le MAO.

En termes de sélectivité, pour le système avec le MAO, quand la température augmente la sélectivité en 1,4-*trans* augmente, ce qui peut être imputé à la classique isomérisation « *syn-anti* »[24]. Quant au co-catalyseur MMAO, même à basse température (où habituellement la configuration 1,4-*cis* est favorisée), il s'avère non sélectif.

En comparant nos résultats avec ceux publiés par Masuda en série alcoolate de Nd, on constate que les comportements sont identiques : la température améliore la conversion et favorise la formation de polymère 1,4-*trans*.



Graphique 5 - Influence de la température sur la conversion et sur la sélectivité : a) Nd(OAr*)$_3$/45MAO, et b) Nd(OAr*)$_3$/50 MMAO

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

La température a une influence sur les grandeurs macromoléculaires. En général, on s'attend à ce que les masses molaires augmentent si la conversion augmente. Si l'on raisonne sur l'influence de la température à conversion totale (et nous nous limiterons ici au cas du MMAO), on observe qu'en présence d'un grand excès d'aluminique (tableau

[24] MONAKOV, Y. B.; SABIROV, Z. M.; URAZBAEV, V. N.; EFIMOV, V. P.; *Kinetics and Catalysis*, **2001**, *42(3)*, 310-316

6), les masses molaires diminuent (et donc l'efficacité augmente), ce qui est caractéristique de réactions de transfert à l'aluminium[2.b)].

Tableau 9 - Variation des grandeurs macromoléculaires avec la température, pour les systèmes binaires Nd(OAr*)$_3$/MAO et Nd(OAr*)$_3$/MMAO

Entrée[a)]	Co-Catalyseur	T (°C)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
17	45 MAO	Amb	4,4	-	2,3	-	-
10	45 MAO	60	100	130,1	51,7	39,7	1, 7
18	50 MMAO	Amb	100	100,8	51,7	51,2	1,5
5	50 MMAO	60	100	65,9	51,7	78,4	1,5
19	100 MMAO	Amb	100	66,3	51,7	77,9	1,6
6	100 MMAO	60	100	44,5	51,7	116,2	2,0*

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd] = 760 ; toluène = 2 mL ; isoprène = 1 mL ; t = 1 h

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c)Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

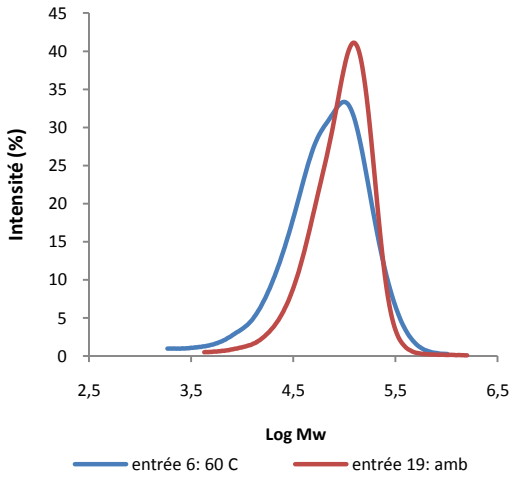
e) Indice de polymolécularité. Ip= Mw/Mn

f) Quantité insuffisante pour réaliser la CES

** Courbe CES monomodale avec épaulement*

La polymolécularité demeure à peu près constante, donc le transfert est relativement lent. Dans le cas d'un transfert rapide, on devrait observer un affinement de la distribution macromoléculaire[25]. Cet effet de transfert lent est aussi soutenu par l'augmentation de la polymolécularité pour 100 MMAO, qui passe de 1,6 à 2,0 (graphique 6), avec un épaulement, donnant une courbe quasi-bimodale, signe de la formation de chaînes à des moments différents lors du processus.

[25] PELLETIER, J. F.; MORTREUX, A.; OLONDE, X. ; BUJADOUX, K. ; *Angew. Chem. Int. Engl.*, **1996**, *35(16)*, 1854-1856



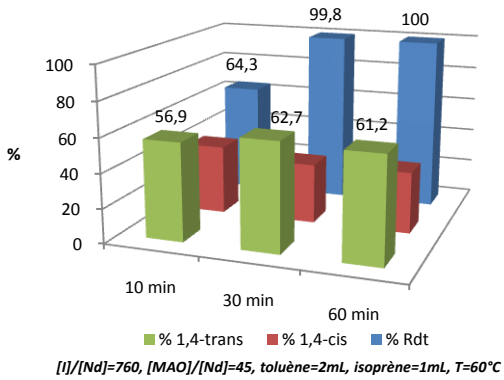
Graphique 6 - Comparaison entre les courbes SEC, à conversion totale, pour deux températures différentes (co-catalyseur MMAO)

2.2.5 Influence du temps de polymérisation

La plupart des tests de polymérisation ont été réalisés sur une durée de réaction de 1 h, et dans certaines conditions ([MAO]/[Nd] = 45 équivalents, à 60 °C), une conversion totale était déjà atteinte. Nous avons décidé de faire varier le temps de polymérisation, afin d'optimiser ce dernier pour une conversion maximum.

Conversion et sélectivité

Pour le système binaire Nd(OAr*)$_3$/45 MAO/760 I, à 60 °C, nous avons constaté qu'au bout de 10 min de réaction, la conversion était déjà de 50% et qu'après 30 min de réaction la conversion est complète, sans influence significative sur la sélectivité, qui demeure aux environs de 60% en 1,4-*trans*. Ce système apparaît donc très efficace.



Graphique 7 - Influence du temps de polymérisation sur la conversion et la sélectivité, pour le système binaire Nd(OAr*)$_3$/MAO

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Comme attendu, on constate que les masses molaires augmentent avec la durée de polymérisation. L'efficacité d'amorçage reste stable, avec des courbes monomodales, signe d'un seul type de sites actifs, même si un léger élargissement est constaté à t = 60 min.

Tableau 10 - Variation des grandeurs macromoléculaires avec le temps de polymérisation, pour le système binaire Nd(OAr*)$_3$/MAO

Entrée[a)]	t (min)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
20	10	64,3	103,7	33,2	32,1	1,5 Monomodal
21	30	99,8	124,9	51,6	41,3	1,5 Monomodal
10	60	100	130,1	51,7	39,7	1, 7 Monomodal

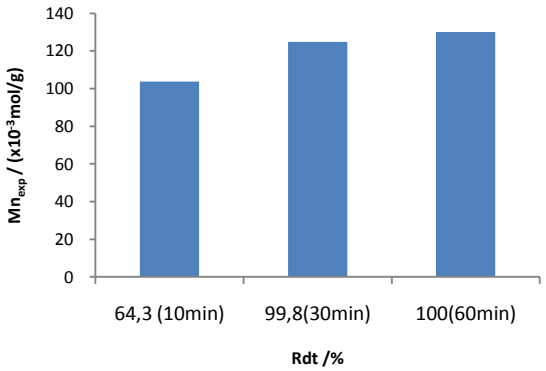
a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 760 ; [MAO]/[Nd]= 45 ; toluène= 2 mL ; isoprène= 1 mL ; T= 60 °C

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c)Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

f) Indice de polymolécularité. Ip= Mw/Mn



Graphique 8 – Masse molaires *vs* rendement en polymère

À la température de 60 °C, pour le système Nd(OAr*)$_3$/45 MAO, il faut au moins 30 min pour que la conversion soit totale, sans modification de sélectivité. Il pourrait être intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus pour un système activé par MMAO, mais ceci n'a pu être réalisé.

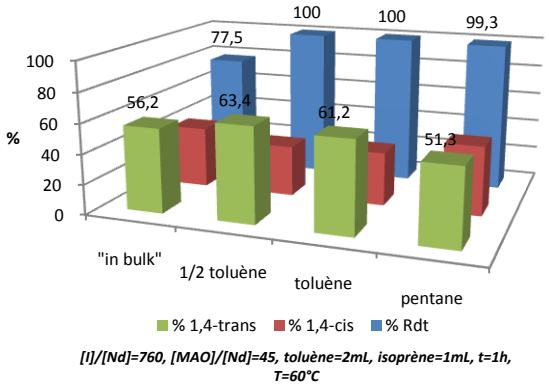
2.2.6 Influence de la nature du solvant

Afin d'évaluer l'influence de la nature du solvant dans les systèmes binaires, nous avons réalisé quelques tests avec des solvants de nature différente.

2.2.6.1 Système Nd(OAr*)$_3$/MAO

Conversion et sélectivité

Les tests de polymérisations effectués avec ou sans solvant montrent que le toluène favorise légèrement la formation d'un polymère 1,4-*trans*. La polymérisation sans solvant a montré une diminution du rendement, qui peut être attribué au fait que le milieu est trop concentré et que les molécules d'isoprène ont plus de difficulté á se déplacer et à s'approcher des espèces actives. On s'aperçoit aussi qu'utiliser un solvant aromatique n'influence pas la conversion, donc il ne semble pas qu'il y ait compétition de coordination entre le toluène et le monomère. Un comportement contraire est vérifié dans les résultats reportés de Masuda avec l'alcoolate Nd(O*i*Pr)$_3$, où la conversion est plus faible pour la polymérisation dans le toluène que dans l'heptane[4.a)].



Graphique 9 – Influence de la nature du solvant sur la conversion et la sélectivité, pour le système binaire Nd(OAr*)$_3$/MAO

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Quel que soit le solvant utilisé (ou même sans solvant), l'indice de polymolécularité demeure inférieur à 1,7, avec des courbes de CES monomodales. En revanche le pentane favorise l'obtention de masses molaires nettement plus élevées (d'environ un facteur 2) que le toluène, comme publié pour le système Nd(O*i*Pr)$_3$/MAO. L'efficacité correspondante, en nette diminution, peut être dûe à une moindre solubilité de l'espèce active, sachant que le pré-catalyseur phénate se montre lui assez bien soluble dans le pentane.

Tableau 11 - Variation des grandeurs macromoléculaires avec la nature du solvant, pour le système binaire Nd(OAr*)$_3$/MAO

Entrée[a)]	Solvant	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
22	-	77,5	173,0	40,1	23,2	1,5 Monomodal
23	½ toluène	100	151,9	51,7	34,0	1,5 Monomodal
10	toluène	100	130,1	51,7	34,7	1, 7 Monomodal
24	pentane	99,3	266,7	51,3	19,2	1,6 Monomodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 760 ; [MAO]/[Nd]= 45 ; solvant= 2 mL ; isoprène= 1 mL ;t= 1 h ; T= 60 °C

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

f) Indice de polymolécularité. Ip= Mw/Mn

2.2.6.2 Système $Nd(OAr^*)_3$/MMAO

Conversion et sélectivité

Dans le toluène, le système $Nd(OAr^*)_3$/MMAO montre une faible sélectivité, donnant environ 50% de chaque isomère -*cis* et -*trans*. En revanche, les tests réalisés dans le pentane conduisent à une sélectivité nettement 1,4-*cis* (graphique 10), et une forte activité, puisqu'à température ambiante la polymérisation est quasi-immédiate, avec une conversion de 100% et une sélectivité de 84% en 1,4-*cis*. Ce résultat très satisfaisant est à comparer à ceux obtenus par Masuda dans des conditions comparables : sélectivité 1,4-*cis* à 91,4%, conversion de 98,8%, mais à 30 °C, et en 90 min (avec le système $Nd(OiPr)_3$/100MMAO dans l'heptane).

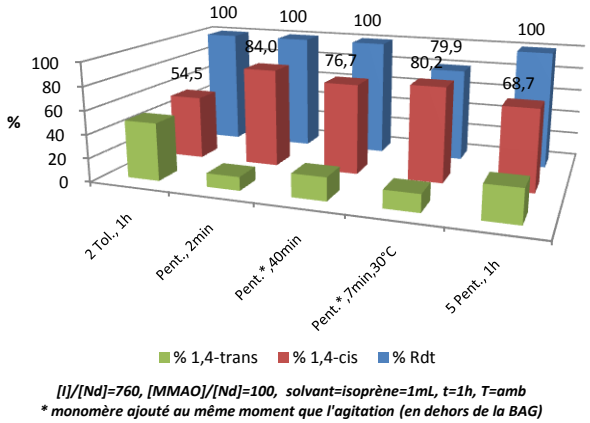
Comme précisé au début de ce chapitre, tous les réactifs sont ajoutés en BAG (Boîte à gants), l'ensemble étant alors porté à une certaine température, et pendant un certain temps de réaction pour la polymérisation, en dehors de la BAG. Nous avons dû constater que dans le cas de ce dernier système $Nd(OAr^*)_3$/MMAO/pentane, très actif, le temps de faire sortir le montage de BAG, pour le mettre à température désirée, était suffisant pour que le milieu réactionnel soit devenu très visqueux (et donc le signe d'une conversion déjà élevée). Nous avons donc décidé de réaliser quelques expériences supplémentaires, en ajoutant tous les constituants en BAG, sauf le monomère. Le monomère est alors ajouté en même temps que l'agitation démarre, quand le montage est (en dehors de la BAG) à la température désirée. Cette procédure correspond donc à une période de maturation pré-catalyseur/co-catalyseur allongée par rapport aux expériences réalisées selon notre procédure habituelle.

Nous observons qu'à température ambiante la sélectivité baisse légèrement (à 76,7 %), alors que la conversion totale est déja atteinte en 40 min (la polymérisation a été arrêtée au bout de 40 min, car le milieu était complètement visqueux).

Le même test, réalisé à 30 °C, mais avec un temps de polymérisation de 7 min, puisque le milieu réactionnel est devenu visqueux plus rapidement, donne une conversion en baisse de 20%, avec une sélectivité de 80,2% en 1,4-*cis*.

On peut en déduire qu'un temps de maturation allongé nuit légèrement à la sélectivité, et à la conversion.

Dans un but d'optimisation, il serait donc souhaitable de pouvoir étudier ce système à basse température, et sans allonger le temps de maturation, ce qui n'a pu être réalisé.



[I]/[Nd]=760, [MMAO]/[Nd]=100, solvant=isoprène=1mL, t=1h, T=amb
** monomère ajouté au même moment que l'agitation (en dehors de la BAG)*

Graphique 10 – Influence de la nature du solvant sur la conversion et la sélectivité, pour le système binaire Nd(OAr*)$_3$/MMAO

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Avec ce système Nd(OAr*)$_3$/MMAO très actif dans le pentane, on obtient des masses molaires inférieures aux valeurs attendues (entrée 25). Ceci traduit l'existence d'un transfert à l'aluminium, comme observé déjà à plusieurs reprises, puisque l'efficacité est de 233%. L'indice de polymolécularité est de 1,59 (courbe CES monomodale), soit une valeur convenable pour un processus « single-site » Dans le toluène, la courbe de distribution est également plutôt étroite et monomodale.

Pour ce qui est des réactions effectuées en dehors de la boîte à gants selon la procédure décrite précédemment, l'élargissement de la polymolécularité semble confirmer une influence plutôt négative de l'allongement de la période de maturation (entrée 26 *vs* entrée 25). L'efficacité nettement plus faible peut être attribuée à la désactivation des sites catalytiques actifs dans ce contexte.

Enfin la dilution semble nuire au contrôle de la réaction (entrée 28), sans effet sur l'activité toujours très élevée.

Tableau 12 – Variation des grandeurs macromoléculaires avec la nature du solvant, pour le système binaire Nd(OAr*)$_3$/MMAO

Entrée[a)]	Solvant	t (min)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
19	2 Toluène	60	100	66,3	51,7	77,9	1,6 Monomodal
25	Pentane	2	100	22,2	51,7	233,1	1,6 Monomodal
26[f)]	Pentane	40	100	120,1	51,7	43,0	1,8 Monomodal
27[g)]	Pentane	7	79,9	72,2	41,3	57,2	1, 8 Monomodal
28	5 Pentane	1	100	208,0	51,7	24,8	2,1 Monomodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 760 ; [MMAO]/[Nd]= 100; V(solvant)= V(isoprène = 1 mL ; T= amb

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité. Ip= Mw/Mn

f) monomère ajouté au moment de l'agitation, en dehors de la boite à gants

g) monomère ajouté au moment de l'agitation, en dehors de la boite à gants ; T= 30 °C

2.2.6.3 Influence d'un solvant chloré

Bien que l'utilisation d'additifs chlorés soit un « classique » pour l'optimisation des catalyseurs de polymérisation, en particulier à base de terres rares[26], la mise en œuvre d'un solvant chloré pour la polymérisation des diènes-1,3 avec des catalyseurs à base de terre rares activés par le MAO, a fait l'objet de peu d'études systématiques jusqu'à présent[4.b)].

Nous avons testé le système Nd(OAr*)$_3$/MAO dans le dichlorométhane.

[26] EVANS, W. J.; GIARIKOS, D. G.; *Macromolecules*, **2004,** *37*, 5130-5132

Tableau 13 - Variation de la conversion, de la sélectivité et des grandeurs macromoléculaires avec un solvant chloré, pour le système binaire $Nd(OAr^*)_3$/MAO

Entrée[a)]	[I]/[Nd]	T (°C)	Rdt[b)] (%)	1,4-*cis*[c)] (%)	1,4-*trans*[c)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[d)] (g/mol)	Mn_{calc} x10^{-3}[e)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[f)]
3[g)]	540	60	91,0	35,2	61,0	57,6	33,4	58,1	1,7 Monomodal
4[h)]	540	60	95,5	42,7	53,5	94,5	35,1	37,1	1,6 Monomodal
29	540	50	23,1	39,8	60,2	65,9	8,5	18,2	2,0 Bimodal
30	760	50	18,4	60,0	34,5	52,9	9,5	70,8	2,7 Bimodal
31	1500	50	22,1	74,2	20,1	77,3	22,8	14,8	3,1 Multimodal
32[i)]	540	60	14,0	89,5	7,1	2,8	5,1	181,5	2,0 Monomodal

a) Conditions expérimentales [MAO]/[Nd]= 100 ; V(toluène)= V(pentane)= V(dichlorométhane) ; t= 1h

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c) Déterminé par ^{1}H-RMN

d) Déterminé par CES

e) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

f) Indice de polymolécularité Ip= Mw/Mn

g) Solvant: toluène

h) Solvant : pentane

i) Après addition du co-catalyseur MAO, 2 équivalents de $AlEt_2Cl$ on été ajoutés et la solution a maturé pendant 30 min avant d'ajouter le monomère ; courbe CES monomodale avec épaulement ; Solvant= toluène ; t= 26 h

Au regard des résultats obtenus, on constate que le dichlorométhane ne permet d'obtenir des polymères qu'avec un faible taux de conversion (environ 20%), et donc des masses molaires plutôt faibles. Ceci peut s'expliquer par une compétition entre les molécules de solvant et les monomères. Au niveau sélectivité, il y a peu de changement par rapport au toluène dans des conditions comparables (plutôt 1,4-*trans*-régulier, entrée 29 *vs* entrée 3). Mais en augmentant le rapport [I]/[Nd], on constate que la quantité d'unités 1,4-*trans* commence à diminuer et le polymère 1,4-*cis* est favorisé (entrée 31). Ceci est un classique avec un solvant chloré[27] et peut s'expliquer par la formation d'espèces Nd-Cl, qui, après alkylation par l'aluminoxane, favoriseront la formation d'unités 1,4-*cis*, comme vérifié pour les systèmes $NdCl_3$ / AlR_3[6,28]. Il est bien connu que la présence de chlore dans un milieu de polymérisation produit cet effet, sans doute par exacerbation de l'acidité de Lewis du centre métallique[17].

[27] TERRIER, M.; VISSEAUX, M.; CHENAL, T. ; MORTREUX, A. ; *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 2400-2409

[28] URAZBAEV, V. N ; EFIMOV, V. P.; SABIROV, Z. M.; MONAKOV, Y. B.; *J. App. Polym. Sci.*, **2003**, *89*, 601-603

Masuda a testé les systèmes Nd(O*i*Pr)$_3$/MAO et Nd(O*i*Pr)$_3$/MMAO dans le dichlorométhane[4.a),20.a)] (tableau 14). Dans ce cas le MAO donne des polymères insolubles dans des solvants organiques, ce que les auteurs attribuent à une structure réticulée, probablement issue d'une polymérisation à caractère cationique.

Tableau 14 – Résultats de la polymérisation de l'isoprène avec Nd(O*i*Pr)$_3$ / MAO et Nd(O*i*Pr)$_3$ / MMAO, dans le dichlorométhane, par Masuda

Pré-Catalyseur[a)]	[Al]/[Nd]	[I]/[Nd]	T (°C)	t (min)	Rdt (%)	1,4-*cis* (%)	1,4-*trans* (%)	$Mn_{exp}x10^{-3}$ (g/mol)	Ip
Nd(O*i*Pr)$_3$	100 MMAO	3000	30	180	23,5	-	-	247(0,2%) 3,6(99,8%)	1,6 1,9
Nd(O*i*Pr)$_3$	30 MAO	1500	30	120	32,8	insoluble		insoluble	

Il est connu dans la littérature qu'en ajoutant une source de chlore aux systèmes binaires carboxylates/aluminiques, que la sélectivité en 1,4-*cis* des diènes est très élevée. Plusieurs études ont été faites sur ce type de systèmes, notamment par Wilson[17]. Les résultats de Wilson, sur la polymérisation du butadiène sont résumés dans le tableau 12.

Nous avons voulu évaluer la présence de chlore sur nos polymérisations, dans le toluène. Nous avons ajouté 2 équivalents d'AlEt$_2$Cl, qu'on a laissé maturé 30 min avec le pré-catalyseur, puis le MAO, avant d'ajouter le monomère. Et effectivement, on observe une nette différence (tableau 10, entrée 3 *vs* entrée 29 *vs* entrée 32), puisque pour 540 équivalents de monomère, le polymère obtenu est clairement 1,4-*cis*, à près de 90 %, contrairement aux tests effectués sans AlEt$_2$Cl.

En revanche, par comparaison avec le système de Wilson pour la polymérisation du butadiène, qui observe que la conversion augmente en présence de chlore ajouté, notre système semble désactivé (conversion 14 % en 26 h).

Ce résultat montre que les systèmes ternaires avec des co-catalyseurs aluminiques et chlorés peuvent être une solution pour l'obtention de polyisoprènes stéréoréguliers 1,4-*cis*. Ils feront l'objet de nouvelles expériences détaillées dans la section suivante (section 2.3 systèmes ternaires).

Tableau 15 – Comparaison entre les résultats publiés par Wilson, en ajoutant une source de chlore

Entrée	[MAO]/[Nd]	Chlore	Rdt (%)	1,4-*cis* (%)	1,4-*trans* (%)	Mn_{exp} x10^{-3} (g/mol)	Ip
G[17]	264	0	90	86	11,5	4500	6,6
H[17]	264	3 $C(CH_3)_3Cl$	100	98	1,3	2600	4,7
3[b)]	100	0	91,0	35,2	61,0	57,6	1,9 Monomodal
32[c)]	100	2 $AlEt_2Cl$	14,0	89,5	7,1	2,8	2,0 Monomodal

a) 0,15 mMol Nd / 100g butadiène ; t= 1h; T= 60 °C

b) [I]/[Nd]= 540 ; Solvant : toluène; t= 1h; T= 60 °C

c) [I]/[Nd]= 540 ; Solvant : toluène; t= 26h; T= 60 °C Après addiction du co-catalyseur MAO, 2 équivalents de $AlEt_2Cl$ ont été ajoutés et la solution a maturé pendant 30 min avant d'ajouter le monomère ; courbe CES monomodale avec épaulement

En ce qui concerne les grandeurs macromoléculaires, les tests réalisés dans le toluène permettent d'obtenir des courbes CES monomodales, sauf pour l'entrée 32, où la courbe présente un léger épaulement, signe de l'existence d'espèces actives de nature possiblement différentes. Ceci est observé aussi dans le dichlorométhane, et de manière bien plus nette (courbes multimodales). Pour le test où nous avons ajouté 2 équivalents de $AlEt_2Cl$, les masses molaires sont très faibles, justifié par des réactions de transfert (efficacité = 182%) qui pourraient être favorisées par la présence de chlore.

2.2.7 Conclusion sur les systèmes binaires

D'après cette étude sur les systèmes binaires à base de tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme, activé par des aluminoxanes, nous pouvons conclure que :

- Une conversion totale est obtenue en 30 min à 60 °C pour le système activé par le MAO, alors qu'avec le MMAO, celle-ci s'obtient à température ambiante en 1h ;
- Il n'y a pas besoin de grandes quantités de co-catalyseur aluminique pour activer le phénate de néodyme (de 20 à 50 équivalents) ;
- La température ne joue pas un rôle très important pour le système avec MMAO, tandis que le système avec MAO le gain en conversion se fait au détriment de la sélectivité *cis*-;
- Le toluène est un solvant convenable pour ces systèmes ;
- Le MAO donne le meilleur compromis conversion/sélectivité (100% / 61%, 1,4-*trans*) ;
- Le système avec MMAO est un système peu stéréo-sélectif ;
- Le phénate de néodyme induit plutôt une *trans*-sélectivité, au contraire de l'isopropylate de néodyme qui conduit à des polymères *cis*-stéréoréguliers dans des conditions similaires ; le versatate de néodyme n'est pas sélectif dans ces mêmes conditions ;
- Un polymère à fort taux de 1,4-*cis* peut être obtenu avec le trisphénate, soit en travaillant dans le pentane, soit en ajoutant un additif chloré.

En raison probablement de la structure monomoléculaire du pré-catalyseur et à la grande solubilité qui en découle, le tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme, activé par le MAO, conduit à des catalyseurs « single-site ». Ceci constitue un avantage majeur par rapport aux systèmes alcoolate ou versatate.

On observe des réactions de transfert à l'aluminium surtout dans le cas de grands excès d'aluminium (700 équivalents / 175% d'efficacité).

D'une manière générale, ce type de systèmes favorisent la formation des polyisoprènes 1,4-*trans*, cependant, quand le phénate de néodyme est activé par le MMAO dans le pentane, la sélectivité du système change complètement, et un polymère 1,4-*cis* est obtenu (80,2%, avec une conversion de 79,9%).

2.3 Systèmes ternaires

Les sels de lanthanides solubles ont montré des bons résultats en polymérisation, quand ils sont associés à des alkylaluminiums et/ou à des composés halogénés. C. Boisson a ainsi étudié la polymérisation du butadiène par le système ternaire $Nd\{N(SiMe_3)_2\}_3$ / Al*i*Bu_3 /$AlEt_2Cl$[29].

Suite aux résultats obtenus précédemment, nous avons décidé de tester le phénate de néodyme au sein d'un système ternaire composé d'un co-catalyseur aluminique (Al*i*Bu_3) et d'un activateur chloré ($AlEt_2Cl$).

Pour effectuer les tests de polymérisation, le pré-catalyseur, le solvant, le co-catalyseur Al*i*Bu_3, l'activateur $AlEt_2Cl$, et enfin le monomère, ont été ajoutés dans cet ordre.

2.3.1 Polymérisations sans temps de maturation

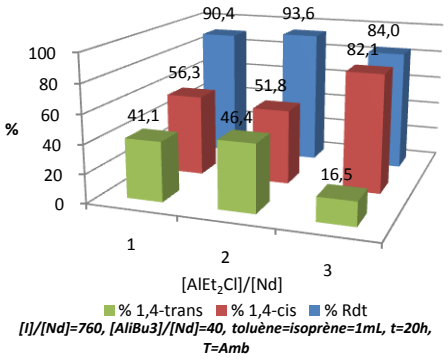
2.3.1.1 Influence de la quantité de chlore

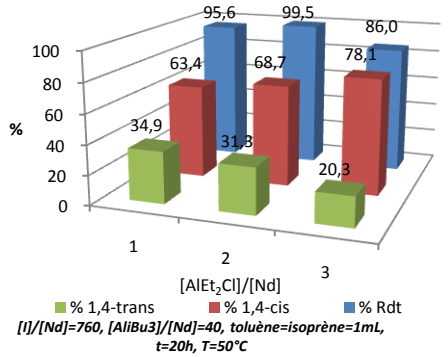
Pour évaluer l'influence des équivalents de chlore, nous avons fait varier la quantité d'activateur ($AlEt_2Cl$), à température ambiante et à 50°C, sur une durée de 20 h de polymérisation.

Conversion et sélectivité

À partir des graphiques 11.a) et 11.b), nous constatons que la sélectivité en 1,4-*cis* augmente avec le nombre d'équivalents de chlore, pour les deux températures testées. Le meilleur taux de conversion est obtenu avec 2 équivalents d'$AlEt_2Cl$, notamment à 50 °C.

[29] BOISSON, C. ; BARBOTIN, F. ; SPITZ, R. ; *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 1163-1166





Graphique 11 – Influence de la quantité de chlore sur la conversion et sur la sélectivité : a) amb, b) 50 °C ; pour le système ternaire Nd(OAr*)$_3$/Al^{i}Bu$_3$/AlEt$_2$Cl, sans temps de maturation

Sur le graphique 11.b), nous constatons que la sélectivité en 1,4-*cis* est favorisée par l'augmentation de la quantité de chlore, comme attendu, tandis que la conversion baisse légèrement avec 3 équivalents de chlore.

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

D'après les résultats reportés sur le tableau 13, on constate qu'à température ambiante pour 1 équivalent de Cl, l'indice de polymolécularité est voisin de 1,8.

A partir de 2 équivalents, et au-delà, la distribution s'élargit nettement.

Tableau 16 - Variation des grandeurs macromoléculaires avec la quantité de chlore, pour le système ternaire Nd(OAr*)$_3$/ Al*i*Bu$_3$/AlEt$_2$Cl, sans temps de maturation

Entrée[a)]	[AlEt$_2$Cl]/[Nd]	T (°C)	Rdt[b)] (%)	Mn$_{exp}$ x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn$_{calc}$ x10^{-3}[d)] (g/mol)	Eff (%)** (Mn$_{calc}$/Mn$_{exp}$)	Ip[e)]
33	1	Amb	90,4	9,4	46,7	498,5	1,7 Monomodal*
34	1	50	95,6	16,5	49,4	298,7	1,9 Bimodal
35	2	Amb	93,6	11,0	48,4	439,0	1,6 Monomodal*
36	2	50	99,5	19,5	51,4	263,3	3,3 Bimodal
37[f)]	2	50	41,6	25,2	21,5	85,2	13,3 Bimodal
38	3	Amb	84,0	10,6	43,4	411,7	3,1 Bimodal
39	3	50	86,0	15,9	44,4	279,1	4,7 Bimodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 760; [AliBu$_3$]/[Nd = 40 ; V(toluène)= V(isoprène)= 1 mL ; t= 20 h

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c)Determiné par CES

d) Mn$_{calc}$= m(PI)/(n(Nd))

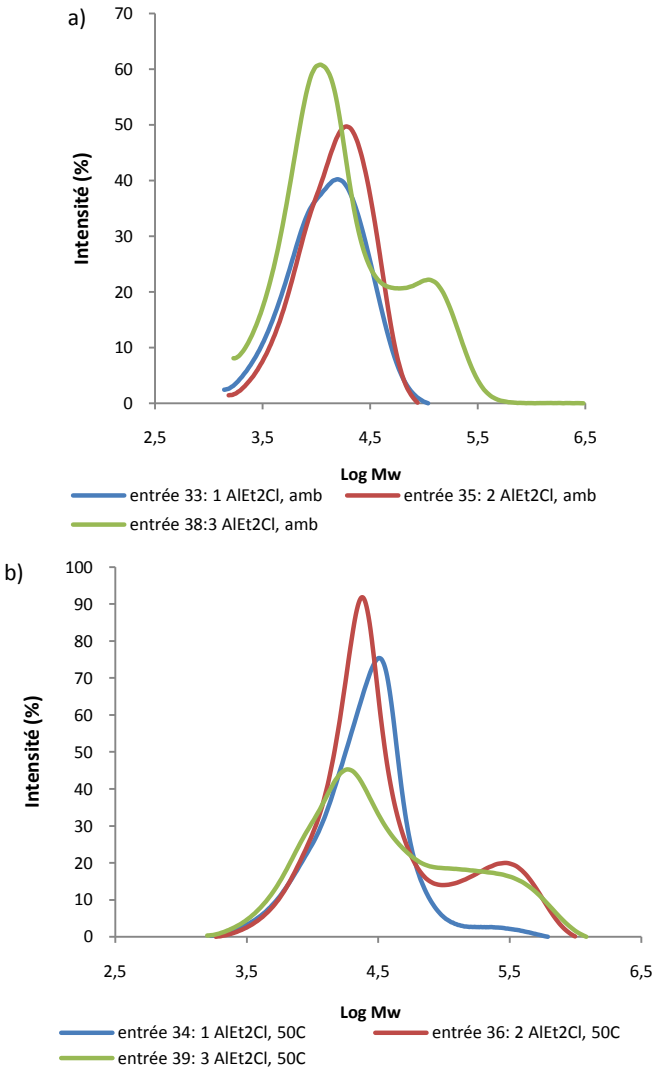
e) Indice de polymolécularité. Ip= Mw/Mn

f) t= 2 h

** courbe CES monomodale avec épaulement*

*** valeurs peu significatives pour Ip >> 2*

Plus la quantité de chlore augmente (indépendamment de la température de polymérisation), plus la distribution des masses molaires devient bimodale, comme on peut l'observer sur les graphiques 12.a) et 12.b). Avec l'augmentation des équivalents de chlore, il y a une tendance à la formation d'un deuxième type de site catalytique, qui favorise la formation de polymères avec des masses molaires plus élevées.



Graphique 12 – Influence de la quantité du co-catalyseur $AlEt_2Cl$ sur la distribution des masses molaires, pour une polymérisation à température : a) T amb et b) 50 °C, pendant 20 h, sans temps de maturation

2.3.1.2 Influence de la température

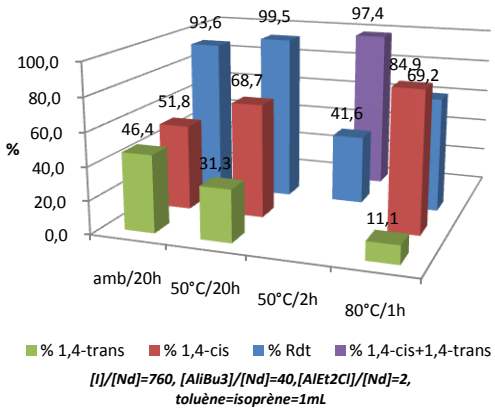
Nous avons testé le système $Nd(OAr^*)_3$/40 Al*i*Bu_3/2 $AlEt_2Cl$ à différentes températures de polymérisation = T amb, 50 °C, et 80 °C.

Conversion et sélectivité

En augmentant la température de l'ambiante à 50 °C, le rendement augmente, ainsi que la sélectivité en 1,4-*cis*. A 80 °C, sur une durée de polymérisation d'une heure,

la sélectivité augmente jusqu'à 85% de polyisoprène-1,4-*cis*, mais au détriment de la conversion.

Ce résultat indique que l'isomérisation « *syn-anti* », responsable de la formation d'unités *trans*- à température élevée, serait empêchée par la présence de chlore dans le milieu réactionnel.



Graphique 13 – Influence de la température sur la conversion et sur la sélectivité, pour le système ternaire Nd(OAr*)$_3$/ Al*i*Bu$_3$/AlEt$_2$Cl, sans temps de maturation

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Comme nous l'avons déjà observé, des systèmes ternaires de ce type, sans temps de maturation, et avec 2 équivalents de chlore, conduisent à des indices de polymolécularité très larges, et des distributions des masses bimodales. Pour la polymérisation à température ambiante (entrée 34), la distribution est pseudo-bimodale. En fait, quand la température augmente (entrée 36), nous observons une augmentation du pic relatif à la formation de polymères de hautes masses molaires (graphique 14). Apparemment les centres catalytiques responsables de la formation des chaînes de masses molaires plus élevées semblent être dépendants de la température de polymérisation.

Tableau 17 - Variation des grandeurs macromoléculaires avec la température, pour le système ternaire Nd(OAr*)$_3$/ AliBu_3/$AlEt_2Cl$, sans temps de maturation

Entrée[a)]	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	Mn_{exp} x10^{-3} (g/mol)[c)]	Mn_{calc}x10^{-3} (g/mol)[d)]	Eff (%)** (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[d)]
35	Amb	20	93,6	11,0	48,4	439,0	1,6 Monomodal*
36	50	20	99,5	19,5	51,4	263,3	3,3 Bimodal
37	50	2	41,6	25,2	21,5	85,2	13,3 Bimodal
40	80	1	69,2	13,6	36,8	263,0	4,2 Bimodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 760; [AliBu_3]/[Nd]= 40;[$AlEt_2Cl$]/[Nd]= 2 ; V(toluène)= V(isoprène)= 1 mL

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

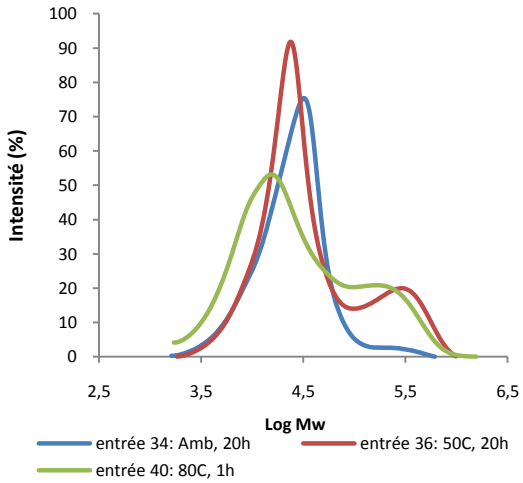
c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc}=m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité. Ip=Mw/Mn

** courbe CES monomodale avec épaulement*

*** valeurs peu significatives pour Ip >> 2*



Graphique 14 - Influence de la température sur la distribution des masses, pour une polymérisation pendant 20 h, sans temps de maturation

Nous pouvons conclure d'une manière générale que pour un système sans temps de maturation, les conditions qui permettent d'avoir un meilleur compromis conversion/sélectivité sont de travailler en présence d'un rapport Cl/Nd = 2, sachant que pour un rapport Al/Nd = 40, la sélectivité *cis* devient réellement intéressante (> 80 %) mais la distribution des masses molaires s'élargit :

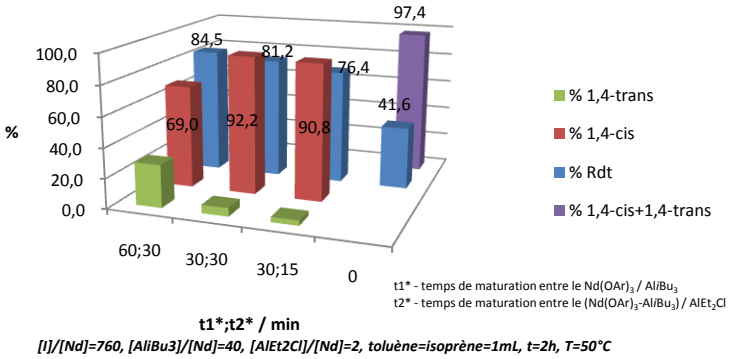
	[Al*i*Bu$_3$]/[Nd]	[AlEt$_2$Cl]/[Nd]	[I]/[Nd]	V(toluène)	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	1,4-*cis* (%)	Mn$_{exp}$ x10^{-3} (g/mol)	Ip
36 Sans Maturation	40	2	760	= V(isoprène)	50	2	99,5	68,7	19,5	3,3 Bimodal
38 Sans Maturation	40	3	760	= V(isoprène)	amb	2	84,0	82,1	10,6	4,7 Bimodal

2.3.2 Influence du temps de maturation dans les systèmes ternaires

Le temps de maturation (ou « ageing ») est très important dans les systèmes ternaires, puisque c'est le temps qui permet de former les espèces actives en polymérisation[30,31]. On distinguera le temps de réaction entre le pré-catalyseur et le co-catalyseur (t_1*), et le temps de réaction entre l'activateur et l'espèce formée précédemment (t_2*).

Conversion et sélectivité

L'importance d'un temps de maturation apparaît clairement dans ces combinaisons ternaires. Des quatre combinaisons étudiées (graphique 15), nous observons que le meilleur compromis entre la conversion et la sélectivité est obtenu avec un t_1*/t_2* de 30/15 min. Dans ce cas la sélectivité est 1,4-*cis* avec un taux de plus de 76,4 %.



Graphique 15 - Influence du temps de maturation sur la conversion et sur la sélectivité, pour le système ternaire Nd(OAr*)$_3$/ Al*i*Bu$_3$/AlEt$_2$Cl

[30] OEHME, A., GEBAUER, U., GEHRKE, K., LECHNER; M. D., *Angew. Makromol. Chem.*, **1996**, *4098*, 121-130

[31] REN C.; LI, G.; DONG, W.; JIANG , L.; ZHANG, X.; WANG F.; *Polymer*, **2007**, *48*, 2470-2474

En l'absence de temps de maturation, on peut admettre que les espèces actives pour la polymérisation de l'isoprène ne sont pas encore totalement formées, ce qui pourrait expliquer la faible conversion observée. Pour des temps 60/30 min, même si l'activité est bonne, on observe un pourcentage non négligeable d'unités 1,4-*trans*.

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Les masses molaires obtenues pour les tests avec temps de maturation (à température ambiante) sont faibles, en comparaison avec le polymère obtenu sans temps de maturation (tableau 18), et pour des conversions comparables.

Tableau 18 - Variation des grandeurs macromoléculaires avec le temps de maturation, pour le système ternaire Nd(OAr*)$_3$/ Al*i*Bu$_3$/AlEt$_2$Cl

Entrée[a)]	t_1* (min)	t_2* (min)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Ip[e)]
41	60	30	84,5	16,5	43,7	8,6 Pseudo-bimodal
42	30	30	81,2	18,5	42,0	5,0 Pseudo-bimodal
43	30	15	76,4	15,4	39,5	7,0 Bimodal
37	0	0	41,6	25,2	21,5	13,3 Bimodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 760; [AliBu$_3$]/[Nd]= 40; [AlEt$_2$Cl]= 2; V(toluène)= V(isoprène)= 1 mL; T= 50 °C; t= 2 h

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

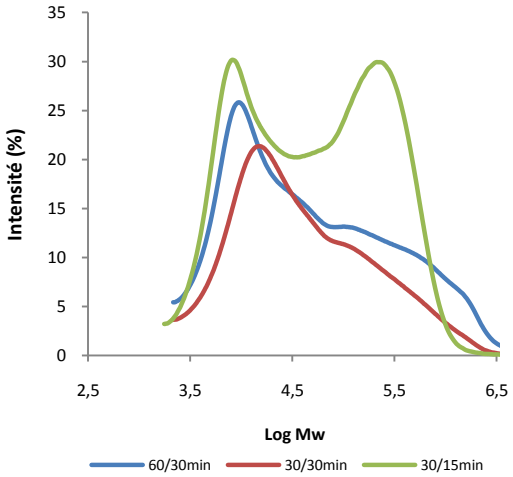
e) Indice de polymolécularité Ip= Mw/Mn

On peut observer la large distribution des masses avec ces systèmes ternaires, comparée aux systèmes binaires, avec des polymolécularités très élevées.

On constate qu'il y a une influence du temps de maturation sur cette distribution (graphique 16). Sans temps de maturation, nous avons une distribution bimodale, qui se maintient quand on a des temps de maturation de 30/15 min, d'où l'existence probable de plusieurs centre catalytiques actifs. Plus simplement, nous pouvons dire qu'au moins deux populations sont présentes.

En contrepartie, en augmentant le temps de maturation, nous apercevons qu'un des centres actifs, celui qui est à l'origine du pic correspondant aux masses molaires plus élevées, est très sensible à cette augmentation de temps, et une évolution est observée vers

une distribution plutôt monomodale avec la formation de polymères de masses molaires plus faibles.



Graphique 16 - Influence du temps de maturation sur la distribution des masses molaires

A priori un temps de maturation est nécessaire, pour avoir un bon rendement, une bonne sélectivité, et globalement un seul type d'espèces actives. Cependant, il y aussi d'autres facteurs qui peuvent influencer les systèmes catalytiques, comme la quantité d'activateur, de co-catalyseur, la nature de solvant, ou la température.

Nous avons souhaité poursuivre 3 études différentes : sans temps de maturation, temps de maturation 30/15 min et temps de maturation 60/30 min, afin d'obtenir le meilleur compromis conversion/sélectivité, et une distribution des masses molaires la plus monomodale possible.

2.3.3 Polymérisations avec un temps de maturation de 30/15min

2.3.3.1 Influence de la quantité de chlore

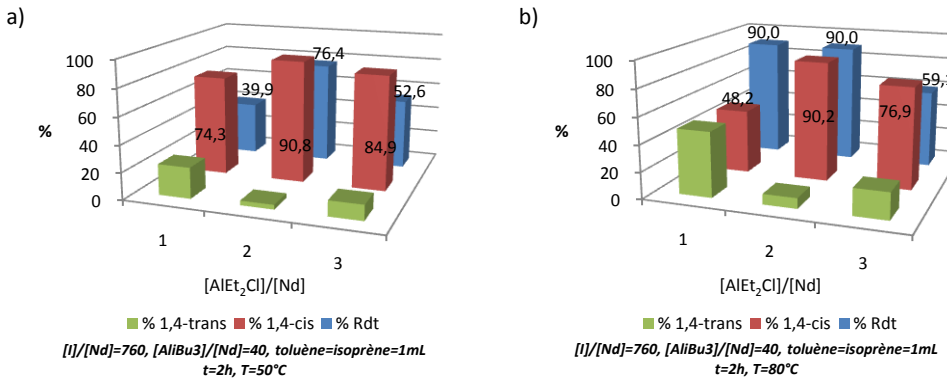
Comme nous avons pu le constater, la quantité de chlore (sans temps de maturation des co-catalyseurs) a un effet direct sur les polymérisations. Nous avons voulu vérifier si celle-ci influençait aussi les polymérisations avec un temps de maturation de 30/15 min.

Conversion et sélectivité

Sans temps de maturation, nous avons vu que la sélectivité en 1,4-*cis* augmentait avec la quantité d'équivalents de chlore. Avec un temps de maturation (30/15 min), nous constatons un meilleur compromis entre la sélectivité et le rendement dans une situation intermédiaire, c'est à dire avec 2 équivalents de chlore. Ce comportement est observé à 50 et à 80 °C.

Ces résultats montrent que 2 équivalents de chlore sont suffisants pour générer les espèces actives, en utilisant un temps suffisant pour que l'activateur aluminique $AlEt_2Cl$ réagisse.

On retrouve ici des taux de *cis* (> 90 %) comparables à ceux obtenus dans le pentane avec les systèmes binaires, mais pour une conversion ici nettement améliorée.



Graphique 17 – Influence de la quantité de chlore sur la conversion et la sélectivité: a) 50 °C, b) 80 °C ; pour le système ternaire $Nd(OAr^*)_3$/ Al^iBu_3/$AlEt_2Cl$, avec temps de maturation de 30/15 min

Le même type de comportement de sélectivité a été vérifié par le groupe de C. Boisson, pour la polymérisation du butadiène, avec le système catalytique $Nd\{N(SiMe_3)_2\}_3$ / $Ali Bu_3$ /$AlEt_2Cl$ (tableau 19).

Tableau 19 – Conversion et sélectivité de la polymérisation du butadiène, avec la variation de quantité de chlore pour le système $Nd\{N(SiMe_3)_2\}_3$ / $Ali Bu_3$ /$AlEt_2Cl$ [29]

Entrée[a)]	[$AlEt_2Cl$]/[Nd]	Rdt[b)] (%)	1,4-*cis* (%)	1,4-*trans* (%)
I	1	19,8	95,4	3,7
J	2	71,1	97,6	1,6
K	3	33,0	95,7	3,2

a) Conditions expérimentales [Nd]= 0,115 mmol.L^{-1}; [Butadiène]= 1 mol.L^{-1} ; [Al^iBu_3]/[Nd]= 40; $T_{maturation}$= amb ; $t_{mauration}$= 15 min ; $T_{polymérisation}$= 70 °C ; $t_{polymérisation}$= 15 min ; Solvant : heptane

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

D'après le tableau 20, nous pouvons constater que des masses molaires plus élevées sont obtenues quand l'activateur chloré est ajouté dans le rapport de [Cl]/[Nd] = 2, mais ceci se fait au détriment de l'indice de polymolécularité qui augmente avec la quantité de chlore ajouté.

Tableau 20 – Variation des grandeurs macromoléculaires avec la quantité de chlore, pour le système ternaire Nd(OAr*)$_3$/ Al*i*Bu$_3$/AlEt$_2$Cl, avec temps de maturation de 30/15 min

Entrée[a)]	[AlEt$_2$Cl]/[Nd]	T (ºC)	Rdt[b)] (%)	Mn$_{exp}$ x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn$_{calc}$x10^{-3}[d)] (g/mol)	Ip[d)]
44	1	50	39,9	8,5	20,6	2,7 Monomodal*
45	1	80	90,0	8,7	46,5	2,0 Monomodal*
43	2	50	76,4	15,4	39,5	7,0 Bimodal
46	2	80	90,0	17,1	46,5	5,6 Bimodal
47	3	50	52,6	11,8	27,2	10,8 Bimodal
48	3	80	59,1	8,3	30,5	7,6 Bimodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 760; [Al^{i}Bu$_3$]/[Nd]= 40; 1er $t_{maturation}$= 30 min ; 2ème $t_{maturation}$= 15 min ; V(toluène)= V(isoprène)= 1 mL, t = 2h

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

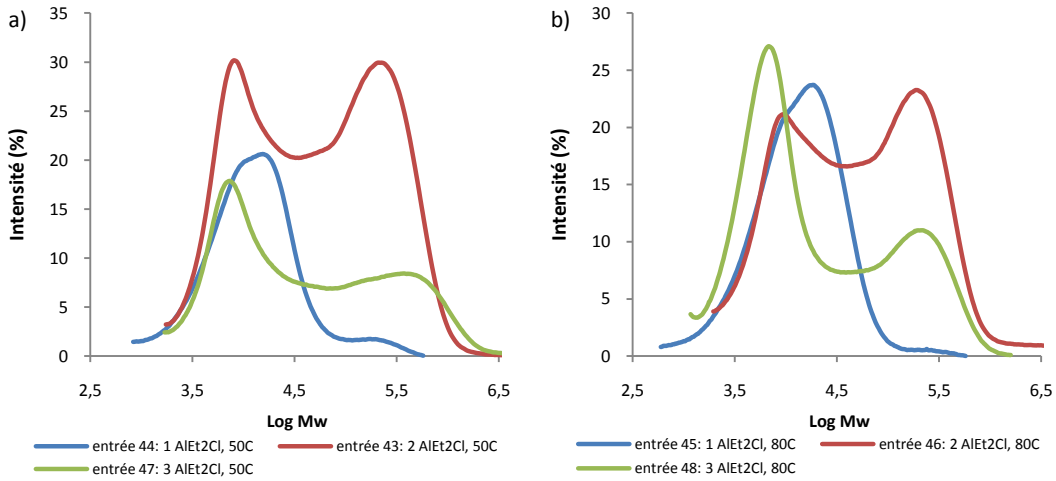
d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité. Ip= Mw/Mn

** courbe CES monomodale avec épaulement*

Avec un seul équivalent de chlore (entrées 44 et 45), on obtient une courbe de distribution de masses large, mais pas exactement bimodale (monomodale avec épaulement). Le caractère bimodal augmente avec la quantité de chlore, comme nous pouvons voir sur les graphiques 18.a) et 18.b). Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus pour les tests de polymérisation sans temps de maturation.

Plus la quantité de chlore augmente, plus grande est la tendance à former deux types de sites catalytiques actifs, comportement vérifié aussi par Boisson dans ces études en série. Avec 2 et 3 équivalents de chlore il y a effectivement deux populations de polymères différents. Néanmoins, le pic relatif aux polymères de masses molaires plus élevées (pic vers Log Mw≈ 5,5) est beaucoup plus prononcé avec 2 équivalents de AlEt$_2$Cl qu'avec 3 équivalents du même additif chloré.



Graphique 18 - Influence de la quantité du co-catalyseur $AlEt_2Cl$ sur la distribution des masses molaires, pour une polymérisation à température : a) 50 °C et b) 80 °C, pendant 20 h, avec un temps de maturation de 30/15 min

2.3.3.2 Influence de la température

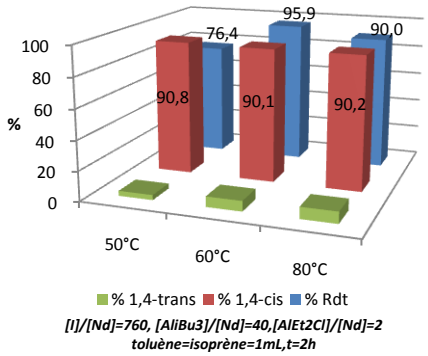
Dans cette section, nous rassemblons les données relatives à l'influence de la température : température ambiante ; 50 °C ; 60 °C ; 80 °C.

Conversion et sélectivité

Au contraire des résultats obtenus pour le système ternaire sans temps de maturation des co-catalyseurs (où l'augmentation de la température augmente la sélectivité 1,4-*cis*), (graphique 19) la température a dans le cas présent peu d'influence sur la sélectivité. À une température de 50 °C, on obtient déjà des polymères hautement stéréoréguliers (1,4-*cis* = 90,8%). Cette sélectivité ne change pas en augmentant la température de polymérisation.

Il apparaît donc clairement que le temps de maturation (idéalement 30/15 min), est beaucoup plus important que la température, pour l'obtention d'un polymère stéréorégulier. Ceci apparaît comme une donnée importante : la présence de Cl semble inhiber l'isomérisation « *syn-anti* » quand la température augmente.

On observe (graphique 19) que dès 50 °C, le rapport conversion/sélectivité est satisfaisant, pour atteindre à partir de 60 °C un excellent compromis (96%/90%). A 80 °C, la conversion commence à diminuer légèrement.



Graphique 19 – Influence de la température sur conversion et sur la sélectivité pour le système ternaire Nd(OAr*)$_3$/ Al*i*Bu$_3$/AlEt$_2$Cl, avec temps de maturation de 30/15 min

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Les grandeurs macromoléculaires sont assez peu influencées par l'augmentation de la température. Les masses molaires sont du même ordre de grandeur (tableau 21), mais on observe toujours une distribution bimodale, avec des proportions toutefois variables.

A 60 °C, on observe une contribution plus importante pour les masses faibles (graphique 20). A 50 °C et à 80 °C la formation des deux types de sites catalytiques est favorisée, et il existe alors deux types de populations de polymères de masses molaires différentes.

Par comparaison des valeurs de Mn expérimentales et théoriques (Mn$_{calc}$), on observe une nette tendance aux réactions de transfert à l'aluminium (avec l'imprécision relative aux très larges valeurs de polymolécularité).

Tableau 21 – Variation des grandeurs macromoléculaires avec la température, pour le système ternaire Nd(OAr*)$_3$/ Al*i*Bu$_3$/AlEt$_2$Cl, avec temps de maturation de 30/15 min

Entrée[a)]	T (°C)	Rdt (%)	Mn$_{exp}$ x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn$_{calc}$x10^{-3}[d)] (g/mol)	Ip[d)]
43	50	76,4	15,4	39,5	7,0 Bimodal
49	60	95,9	11,1	49,6	5,8 Bimodal
46	80	90,0	17,1	46,5	5,6 Bimodal

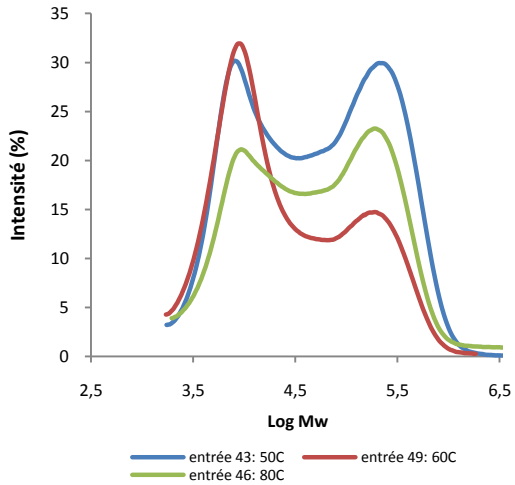
a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 760; [AliBu$_3$]/[Nd]= 40; [AlEt$_2$Cl]/[Nd]= 2 ; 1er t $_{maturation}$= 30 min ; 2eme t $_{maturation}$= 15 min ; V(toluène)= V(isoprène)= 1 m ; t= 2 h

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn$_{calc}$= m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité. Ip= Mw/Mn



Graphique 20 - Influence de la température sur la distribution des masses molaires, pour une polymérisation avec un temps de maturation de 30/15 min

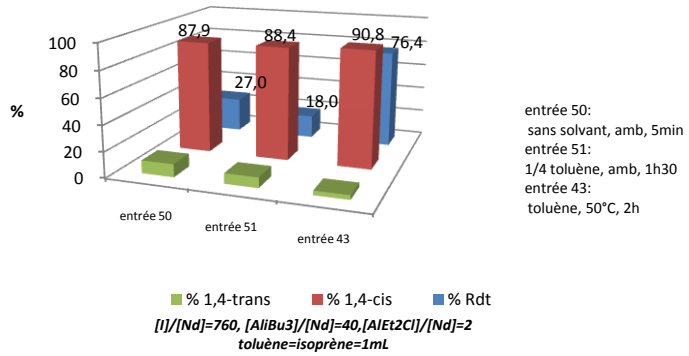
Il apparaît donc que la température de 60 °C est un optimum du point de vue de la conversion comme de la sélectivité *cis*, pour ces conditions expérimentales.

2.3.3.3 Influence de la quantité de solvant

Pour évaluer l'influence de la dilution du milieu réactionnel, nous avons fait varier la quantité de solvant. Ce paramètre intervient de façon non négligeable dans le cas du versatate de néodyme comme pré-catalyseur[17].

Conversion et sélectivité

À température ambiante, la polymérisation sans solvant conduit à un système bien plus actif, le milieu réactionnel devenant très visqueux rapidement (5 min), et à température ambiante, mais pour une conversion demeurant faible, à cause de l'effet de gel (graphique 21). Celle-ci s'améliore quand la réaction est conduite dans le toluène.



Graphique 21 – Influence de la quantité de solvant sur la conversion et sélectivité, pour le système ternaire Nd(OAr*)$_3$/ Al*i*Bu$_3$/AlEt$_2$Cl, avec temps de maturation de 30/15 min

La sélectivité est relativement peu influencée par la quantité de solvant, avec un taux de *cis* qui s'améliore légèrement (sachant qu'il faut considérer que dans le cas c), graphique 21, l'expérience est conduite à 50 °C).

Le fait de dissoudre le pré-catalyseur dans le solvant permet probablement une meilleure homogénéité, de manière à favoriser encore davantage la formation d'unités 1,4-*cis*.

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Avec ou sans solvant, les masses molaires sont du même ordre de grandeur, avec toujours une distribution multimodale, montrant ainsi l'existence de plusieurs types de sites catalytiques actifs. Ceci peut aussi être attribué à une dissolution imparfaite du catalyseur dans le milieu.

Tableau 22 – Variation des grandeurs macromoléculaires avec la quantité de solvant pour le système ternaire Nd(OAr*)3/ Al*i*Bu$_3$/AlEt$_2$Cl, avec temps de maturation de 30/15min

Entrée[a)]	T (°C)	t (min)	Solvant	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Ip[d)]
50	amb	5	-	27,0	64,0	13,9	4,2 Multimodal
51	amb	90	¼ toluène	18,0	53,6	9,3	7,4 Multimodal
43	50	120	toluène	76,6	15,4	39,5	7,0 Bimodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 760; [AliBu$_3$]/[Nd]= 40;[AlEt$_2$Cl]/[Nd]= 2 ; 1er t $_{maturation}$= 30 min ; 2eme t $_{maturation}$= 15 min

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité. Ip= Mw/Mn

Nous pouvons alors conclure que pour un temps de maturation de 30/15 min, les conditions qui permettent avoir un meilleur compromis conversion/sélectivité sont :

	[Al*i*Bu$_3$] / [Nd]	**[AlEt$_2$Cl]/ [Nd]**	**[I]/ [Nd]**	**V(toluène)**	**T (°C)**	**t (h)**	**Rdt (%)**	**1,4-*cis* (%)**	**Mn$_{exp}$ x10^{-3} (g/mol)**	**Ip**
49 30/15 min	40	2	760	= V(isoprène)	60	2	95,9	90,1	11,1	5,8 Bimodal

2.3.4 Polymérisations avec un temps de maturation de 30/30 min

2.3.4.1 Influence de la quantité de co-catalyseur

Nous avons constaté pour les polymérisations sans temps de maturation et avec temps de maturation (30/15 min), qu'en général la quantité de chlore favorise la formation d'unités 1,4-*cis*. Néanmoins, les meilleurs compromis étaient obtenus avec 40 Al*i*Bu$_3$/2 AlEt$_2$Cl. En revanche les indices de polymolécularité sont très larges. Afin d'essayer de diminuer cette dernière valeur, nous avons décidé de faire varier la quantité de catalyseur/activateur, avec un temps de maturation plus long (30/30 min).

Conversion, sélectivité et grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

En diminuant la quantité d'aluminium, on constate que le taux de conversion chûte (entrées 42 *vs* 52), pour une sélectivité en 1,4-*cis* qui diminue légèrement.

Le point positif est le resserrement très net de la polymolécularité, qui passe à 2,5, le système tendant vers l'existence d'un seul centre catalytique actif. Cependant, d'après la valeur de Mn, on n'active qu'une partie du pré-catalyseur dans ces conditions (efficacité très faible, Eff = 32%) ce qui veut dire que la quantité d'aluminium (10 équivalents) n'est pas suffisante pour alkyler tout le néodyme présent.

En inversant les proportions Al*i*Bu$_3$/AlEt$_2$Cl, la sélectivité se maintient, mais le taux de conversion diminue de 81% à 50%, et la distribution s'élargit à nouveau.

Tableau 23 - Variation des grandeurs macromoléculaires avec les co-catalyseurs, pour le système ternaire Nd(OAr*)$_3$/ Al*i*Bu$_3$/AlEt$_2$Cl, avec temps de maturation de 30/30min

Entrée[a)]	[Al^{i}Bu$_3$] /[Nd]	[AlEt$_2$Cl] /[Nd]	Rdt[b)] (%)	1,4-*cis*[c)] (%)	1,4-*trans*[c)] (%)	Mn$_{exp}$ x10^{-3}[d)] (g/mol)	Mn$_{calc}$x10^{-3}[e)] (g/mol)	Eff (%) (Mn$_{calc}$/Mn$_{exp}$)	Ip[f)]
42	40	2	81,2	92,2	5,7	18,5	42,0	226,8	5,0 Pseudo-bimodal
52	10	2	13,2	87,4	10,5	21,2	6,8	32,2	2,5 Monomodal*
53	2	40	50,1	90,3	7,5	20,8	25,9	124,3	4,5 multimodal
54	40	-	1,9	29,3	60,2	-	0,9	-	-

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 760; 1er t $_{maturation}$= 2eme t $_{maturation}$= 30 min ; V(toluène)= V(isoprène)= 1 mL ; T= 50°C ; t= 2 h

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c) Calculé à partir du ^{1}H-RMN

d) Déterminé par CES

e) Mn$_{calc}$=m(PI)/(n(Nd))

f) Indice de polymolécularité. Ip=Mw/Mn

g) Quantité de polymère insuffisante pour réaliser la CES

** Courbe de distribution de masse monomodale avec épaulement*

Boisson a vérifié une diminution de conversion aussi, pour la polymérisation du butadiène, avec moins d'aluminium[29]. Cependant, la sélectivité en 1,4-*cis* est légèrement influencée, vers une augmentation, résultats qui contrastent avec les nôtres (tableau 24).

Tableau 24 - Conversion et sélectivité de la polymérisation du butadiène, avec la variation de quantité de aluminium pour le système Nd{N(SiMe$_3$)$_2$}$_3$ / Al*i*Bu$_3$ /AlEt$_2$Cl[29]

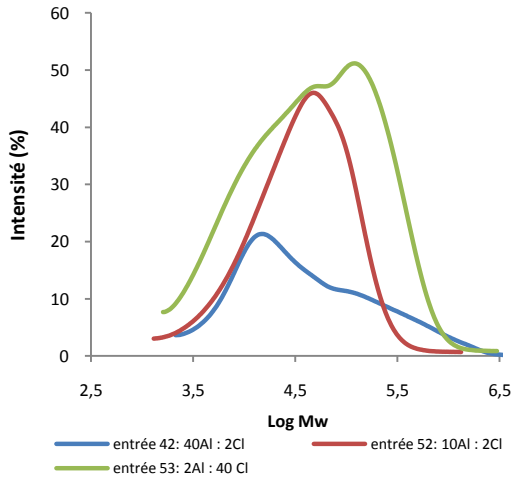
Entrée[a)]		[AlEt$_2$Cl]/[Nd]	Rdt[b)] (%)	1,4-*cis* (%)	1,4-*trans* (%)
K	40	2	71,1	97,6	1,6
L	10	2	24,9	98,2	1,2

a) Conditions expérimentales [Nd]= 0,115 mmol.L^{-1}; [Butadiène]= 1 mol.L^{-1} ; [Al^{i}Bu$_3$]/[Nd]= 40; T$_{maturation}$= amb ; t$_{mauration}$= 15 min ; T$_{polymérisation}$= 70 °C ; t$_{polymérisation}$= 15 min ; Solvant : heptane

Sur le graphique 22 nous observons plusieurs types d'espèces catalytiques actives (sachant qu'il faut aussi considérer un transfert à l'aluminium) peuvent exister dans le milieu.

On peut émettre l'hypothèse qu'une grande quantité d'aluminium (entrée 42) favorise surtout la formation d'espèces conduisant à des polymères de faibles masses (courbe bleue), avec transfert non contrôlé à l'aluminium, d'où l'épaulement à Log Mw plus élevé. Quand la quantité d'aluminium diminue (entrée 52), un autre type d'espèce active

apparait (responsable de la formation d'un polymère de masse intermédiaire - courbe rouge), et a priori un transfert limité. Si on diminue encore la quantité d'aluminium et on augmente la quantité de chlore (entrée 53), on a tous les types d'espèces catalytiques actives en présence (courbe verte).



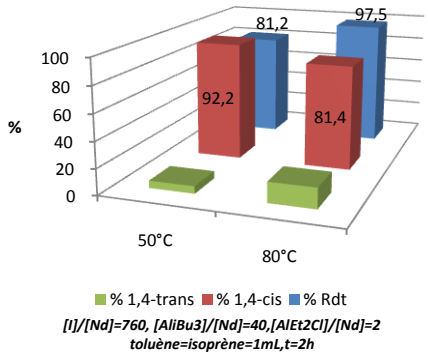
Graphique 22 – Influence de la quantité d'aluminium et chlore sur la distribution des masses molaires, pour les polymérisations avec un temps de maturation 30/30

Cet effet de contrôle de la distribution pourrait être confirmé par des expériences intermédiaires avec des rapports Al*i*Bu_3/$AlEt_2Cl$ = 30/5, 20/10, etc…

2.3.4.2 Influence de la température

Conversion et sélectivité

Comme attendu, la température améliore le taux de conversion, mais en revanche la sélectivité en 1,4-*cis* diminue d'environ 10% (graphique 23). Pour les systèmes sans temps de maturation, nous avons vu que l'augmentation de la température favorise la formation d'unités 1,4-*cis*, et que pour les systèmes avec un temps de maturation de 30/15 min, la sélectivité ne changeait pas. Ce qui veut dire que plus on augmente le temps de maturation avec les aluminiques, plus on favorise à nouveau l'isomérisation « *syn-anti* ».



Graphique 23 – Influence de la température sur la conversion et la sélectivité, pour le système ternaire Nd(OAr*)3/ AliBu_3/$AlEt_2Cl$, avec temps de maturation de 30/30min

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Les masses molaires ont diminué avec la température (plus de transfert, lent, à l'aluminium), tandis que l'indice de polymolécularité augmente encore plus (de 5,0 à 50 °C à 6,2 à 80 °C).

Tableau 25 - Variation des grandeurs macromoléculaires avec la température, pour le système ternaire Nd(OAr*)3/ AliBu_3/$AlEt_2Cl$, avec temps de maturation de 30/30min

Entrée[a)]	T (°C)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Ip[f)]
42	50	81,2	18,5	42,0	5,0 Pseudo-bimodal
55	80	97,5	11,6	50,4	6,2 bimodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 760; [AliBu$_3$]/[Nd]= 40; [AlEt$_2$Cl]/[Nd]= 2; 1er $t_{maturation}$= 2eme $t_{maturation}$= 30min ; V(toluène)= V(isoprène) = 1 mL; t = 2h

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité. Ip= Mw/Mn

Les sites catalytiques formés avec un temps de maturation de 30/30 min, semblent plus actifs à haute température, mais cette condition augmenterait l'isomérisation « *syn-anti* ».

2.3.4.3 Influence du solvant

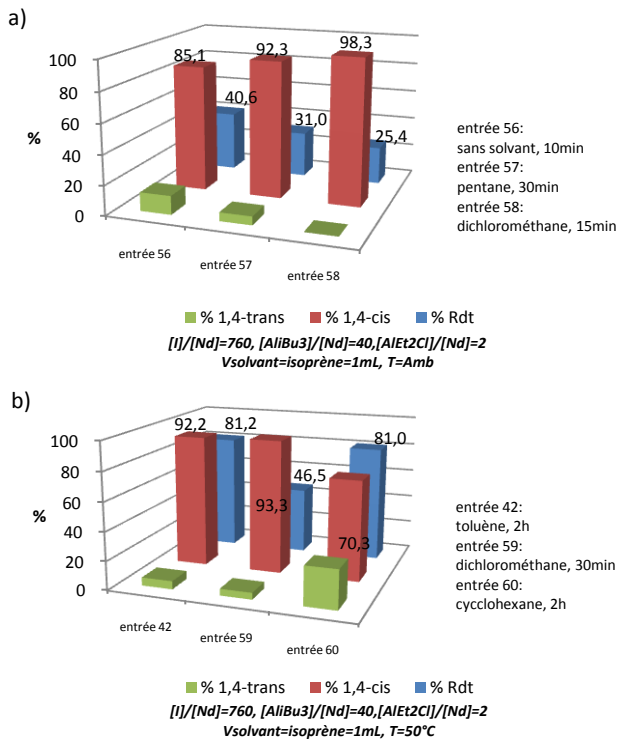
L'étude a porté sur la nature du solvant, avec l'utilisation comparée du toluène, du pentane, et du dichlorométhane.
Dans un deuxième temps nous nous sommes intéressés à la quantité de solvant, notamment la quantité de toluène.

a) Influence de la nature du solvant

L'étude a été réalisée à deux températures : température ambiante et 50°C.

Conversion et sélectivité

À température ambiante nous avons étudié des polymérisations en absence de solvant, dans le pentane et dans le dichlorométhane.
Le meilleur rendement est obtenu en l'absence de solvant. Précédemment, nous avions constaté que dans ces conditions la polymérisation présentait un caractère plus hétérogène, le pré-catalyseur n'étant pas en solution avant d'ajouter le co-catalyseur et l'activateur, avec une faible conversion et une sélectivité plutôt 1,4-*cis*. Dans l'étude présente (à température ambiante), on observe que le pentane et le dichlorométhane favorisent la formation de polymères encore plus stéréoréguliers malgré des rendements toujours faibles (< 31%), mais pour des temps de polymérisation courts dûs à la prise en masse du milieu réactionnel.



Graphique 24 - Influence de la nature du solvant sur la conversion et sélectivité, pour le système ternaire Nd(OAr*)3/ Al*i*Bu$_3$/AlEt$_2$Cl, avec temps de maturation de 30/30min

Quand la polymérisation de l'isoprène se déroule dans le dichlorométhane la sélectivité *cis* est très élevée (T amb. : 98,3% ; 50 °C : 83,3%). Ce résultat est très intéressant de ce point de vue. On peut supposer dans ce cas la formation d'espèces actives Nd-Cl beaucoup plus *cis*-stéréospécifiques. L'effet de l'activateur chloré semble être exalté dans le dichlorométhane.

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Dans le pentane et le dichlorométhane à température ambiante, l'efficacité d'amorçage est faible, d'après les masses molaires mesurées et par comparaison avec les valeurs théoriques. Dès lors que la température augmente (50 °C), celle-ci semble s'améliorer, même si un transfert à l'aluminium semble se produire, en particulier dans le toluène et le cyclohexane.

Le caractère multimodal est confirmé dans tous les cas.

Tableau 26 - Variation des grandeurs macromoléculaires avec la nature du solvant, pour le système ternaire Nd(OAr*)$_3$/ Al*i*Bu$_3$/AlEt$_2$Cl, avec temps de maturation de 30/30 min

Entrée[a)]	Solvant	T (°C)	t (min)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Ip[e)]
56[f)]	-	Amb	10	40,6	-	21,0	-
57	Pentane	Amb	30	31,0	109,9	16,0	4,0 Multimodal
58	Dichloro méthane	Amb	15	25,4	89,4	13,1	5,2 Multimodal
42	Toluène	50	120	81,2	18,5	42,0	5,0 Pseudo-btimodal
59	Dichloro méthane	50	30	46,5	42,3	24,0	5,2 Multimodal
60	Cyclo hexane	50	120	81,0	14,7	41,8	5,5 Multimodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 760 ; [Al^{i}Bu$_3$]/[Nd= 40; [AlEt$_2$Cl]/[Nd]= 2 ; 1er $t_{maturation}$= 2eme $t_{maturation}$= 30 min ; V(solvant)= V(isoprène) = 1 mL

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité. Ip = Mw/Mn

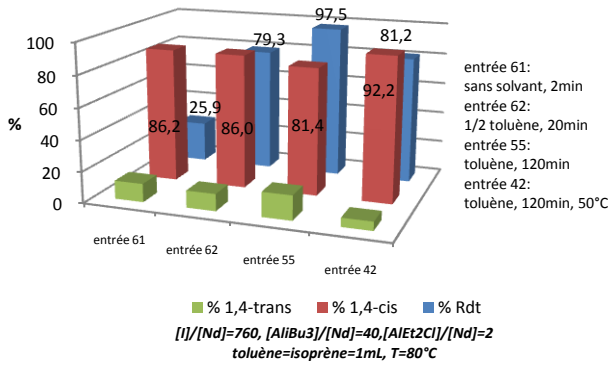
f) Quantité insuffisante pour réaliser la CES

b) *Influence de la quantité de solvant*

Conversion et sélectivité

Ces tests ont été réalisés à 50 et 80 °C.

Nous observons que plus le milieu est dilué, plus le rendement augmente. Ceci est attribuable à une meilleure solubilité du système catalytique. Il est intéressant de constater que la sélectivité n'est pas fortement influencée, elle se maintient à un fort taux d'unités 1,4-*cis*, même si 50 °C demeure préférable de ce point de vue, comme nous l'avons déjà vu précédemment (section 2.3.4.2).



Graphique 25 - Influence de la quantité de solvant sur la conversion et sélectivité, pour le système ternaire Nd(OAr*)3/ Al*i*Bu$_3$/AlEt$_2$Cl, avec temps de maturation de 30/30min

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Plus la dilution augmente, plus les masses molaires diminuent (et donc l'occurrence de transfert à l'aluminium), et un temps de polymérisation plus grand s'avère nécessaire pour une conversion totale.

Tableau 27 - Variation des grandeurs macromoléculaires avec la quantité de solvant, pour le système ternaire Nd(OAr*)$_3$/ Al*i*Bu$_3$/AlEt$_2$Cl, avec temps de maturation de 30/30min

Entrée[a)]	Solvant	T (°C)	t (min)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Ip[e)]
61	-	80	2	25,9	43,8	13,4	5,1 Multimodal
62	½ Toluène	80	20	79,3	12,5	41,0	7,3 Multimodal
55	Toluène	80	120	97,5	11,6	50,4	6,2 Multimodal
42	Toluène	50	120	81,2	18,5	42,0	5,0 Pseudo-bimodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 760; [Al^{i}Bu$_3$]/[Nd]= 40;[AlEt$_2$Cl]/[Nd]= 2 ; 1er $t_{maturation}$= 2ème $t_{maturation}$= 30 min ; V(toluène) = V(isoprène)= 1 mL

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité. Ip= Mw/Mn

Le caractère multimodal des distributions macromoléculaires demeure dans ces conditions.

Nous pouvons alors conclure que pour un temps de maturation de 30/30 min, les conditions qui permettent le meilleur compromis conversion/sélectivité sont :

	[Al*i*Bu$_3$] / [Nd]	[AlEt$_2$Cl]/ [Nd]	[I]/ [Nd]	V(toluène)	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	1,4-*cis* (%)	Mn_{exp} x10^{-3} (g/mol)	Ip
42 30/30 min	40	2	760	= V(isoprène)	50	2	81,2	92,2	18,5	5,0 Pseudo-bimodal

2.3.5 Conclusion sur les systèmes ternaires

D'après cette étude des systèmes ternaires, à base de tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme, utilisant comme co-catalyseur le TIBA ou Al*i*Bu_3, et comme activateur $AlEt_2Cl$, nous pouvons conclure que :

- Il est important d'utiliser un temps de maturation (30/15 min semble le meilleur compromis) ;
- La quantité idéale de co-catalyseur et d'activateur est de 40/2 ;
- Le temps de polymérisation de 2 h permet une conversion quasi complète ;
- La température joue en rôle déterminant, 50 à 60 °C semblant être une valeur convenable pour optimiser conversion et *cis*-sélectivité ;
- Le toluène est un solvant adapté à ces systèmes, même si le dichlorométhane a permis d'obtenir une sélectivité 1,4-*cis* très élevée (mais avec faible conversion).

Les meilleurs résultats obtenus, pour les trois études (sans temps de maturation, temps de maturation 30/15 min et temps de maturation 30/30 min) sont présentés dans le tableau suivant, sachant que le meilleur est celui qui correspond à l'entrée 49 :

	[Al^{i}Bu$_3$]/ [Nd]	**[AlEt$_2$Cl]/ [Nd]**	**[I]/ [Nd]**	**Solvant/ Monomère**	**T (°C)**	**t (h)**	**Rdt (%)**	**1,4-*cis* (%)**	**Mn_{exp} x10^{-3} (g/mol)**	**Ip**
36 Sans Maturation	40	2	760	V(toluène) = V(isoprène)	50	2	99,5	68,7	19,5	3,3 Bimodal
38 Sans Maturation	40	3	760	V(toluène) = V(isoprène)	amb	2	84,0	82,1	10,6	4,7 Bimodal
49 30/15 min	**40**	**2**	**760**	V(toluène) = V(isoprène)	**60**	**2**	**95,9**	**90,1**	**11,1**	**5,8 Bimodal**
58 30/30 min	40	2	760	V(dichlorométhane) = V(isoprène)	amb	15 min	25,4	98,3	89,4	5,2 Multi modal
42 30/30 min	40	2	760	V(toluène) = V(isoprène)	50	2	81,2	92,2	18,5	5,0 Pseudo-bimodal

Du point de vue de la distribution macromoléculaire, aucune des expériences réalisées n'a montré un type d'espèces catalytiques actives uniques. La tendance est clairement de type bimodal, ce qui est conforme à la littérature avec par exemple, les travaux de Oehme[32], pour la polymérisation du butadiène, à partir de l'octanoate de néodyme associé

[32] OEHME, A.; GEBAUER, U.; GEHRKE, K.; LECHNER, M. D. ; *Angew. Makromol. Chem.*, **1996**, *4098*, 121-130

à $Al_2Et_3Cl_3$ et Al*i*Bu_3. L'auteur émet l'hypothèse que le caractère bimodal des distributions des masses molaires est du à une diversité d'espèces catalytiques présentes, et que ceci dépend bien évidement :

- du temps de maturation,
- de la température de maturation du catalyseur (que nous n'avons pas considéré dans notre étude),
- de l'isomérisation « *syn-anti* » qui dépend elle-même de la température.

Un des challenges à relever du point de vue de la compréhension des mécanismes pour ce type de systèmes catalytiques est l'identification des espèces actives selon les conditions de réaction. Plusieurs travaux ont été développés dans ce sens. On peut citer notamment ceux de Monakov, à propos des relations entre la sélectivité, la formation des espèces actives, la nature du co-catalyseur, et les conditions de préparation des systèmes catalytiques, pour la polymérisation du butadiène[33]. Ses études ont montré que l'on pouvait envisager plusieurs espèces actives, mais qu'elles n'avaient pas besoin nécessairement d'exister toutes en même temps dans le milieu réactionnel (voir schéma 17).

La plupart d'entre elles sont des complexes bimétalliques et impliquent l'alkylation du métal. Les espèces présentées montrent des liaisons métal-Cl en plus des liaisons métal-carbone. Ces dernières peuvent être pontées (II, III, V), ce qui entraînera une réactivité différente des liaisons Nd-C terminales du point de vue de l'insertion du monomère.

[33] MONAKOV, Y. B.; SABIROV, Z. M.; URAZBAEV, V. N.; EFIMOV, V. P.; *Kinet. Catal.*, **2001**, *42*, 310-316

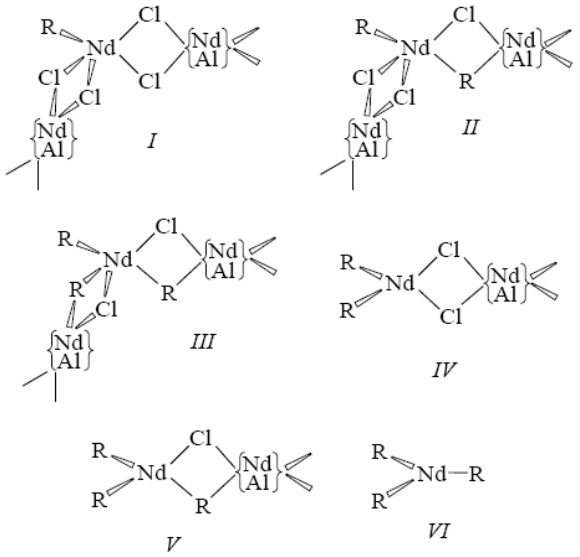


Schéma 17 – Structures possibles des sites catalytiques actifs proposés par Monakov dans les systèmes Ln/Al/Cl en polymérisation des diènes conjugués

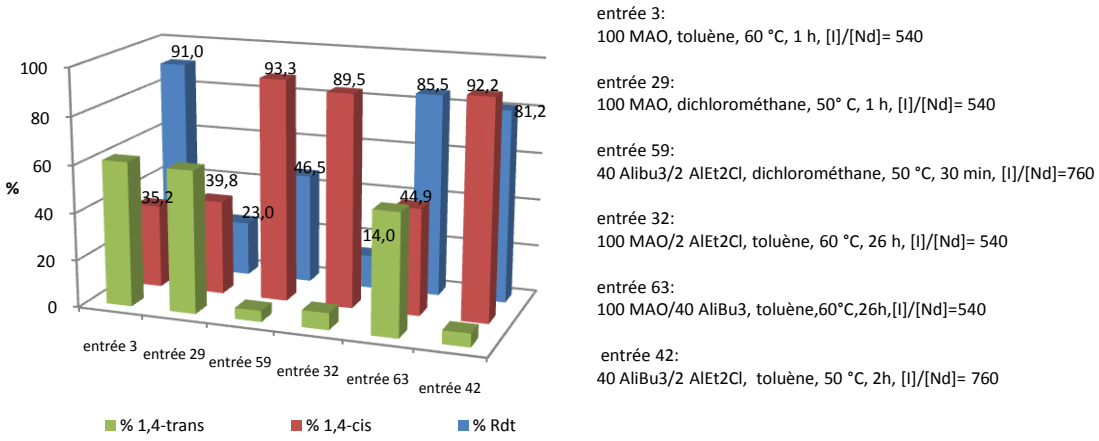
2.4 Influence de la présence d'un activateur (chloré) dans les systèmes binaires Nd(OAr*)$_3$ / aluminoxane

Suite aux résultats très positifs, en particulier du point de vue du contrôle de la sélectivité, obtenus avec les systèmes ternaires à base de phénate, nous avons voulu examiner comment la présence d'agents chlorés pouvait influencer le comportement des catalyseurs « single-site » étudiés en section 2.2.

Conversion et sélectivité

Dans le dichlorométhane (graphique 26, b), on constate que l'on perd en conversion par rapport au système binaire (entrée 3), et que l'on n'améliore pas la sélectivité comme dans le cas du système ternaire (entrée 59).

En ce qui concerne l'ajout du diéthylchloroaluminium (entrée 32), si la sélectivité est nettement améliorée par rapport au système binaire (entrée 63), la conversion s'en ressent fortement et demeure bien en-deçà de celle du système ternaire (entrée 42).



Graphique 26 – Influence de la quantité de chlore dans le milieu réactionnel sur la conversion et sélectivité, pour le système binaire Nd(OAr*)$_3$/MAO, avec temps de maturation de 30/30 min

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Dans le dichlorométhane (entrée 29), ou par ajout de l'activateur chloroaluminique (entrée 32) le système binaire voit sa distribution légèrement s'élargir (formation possible d'espèces actives chlorées).

Du point de vue des masses molaires, elles sont peu élevées, en raison de la diminution de l'activité du système dans les deux cas.

Tableau 28 - Variation des grandeurs macromoléculaires avec la quantité de chlore dans le milieu réactionnel, pour le système binaire Nd(OAr*)$_3$/MAO, avec temps de maturation de 30/30 min

Entrée[a)]	Solvant	Co-Cata.	Act.	T (°C)	t (h)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Ef(%) (Mn_{calc}/n_{exp})	Ip[e)]
3	Toluène	100 MAO	-	60	1	91,0	57,6	33,4	58,1	1,7
29	Dichloro méthane	100 MAO	-	50	1	23,1	65,9	8,5	12,9	2,0
59[f)]	Dichloro méthane	40 Al^iBu_3	2 $AlEt_2Cl$	50	1/2	46,5	42,3	24,0	56,8	5,2 Multimodal
32	Toluène	100 MAO	2 $AlEt_2Cl$	60	26	14,0	2,8	5,1	181,5	2,0
63	Toluène	100 MAO	40 Al^iBu_3	60	26	85,5	16,4	31,4	191,9	1,2
42[f)]	Toluène	40 Al^iBu_3	2 $AlEt_2Cl$	50	2	81,2	18,5	42,0	227,0	5,0 Pseudo-bimodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 540; 1er $t_{maturation}$=2ème $t_{maturation}$= 30min ; V(solvant)= V(isoprène)= 1 mL

b) Calculé à partir de la masse de polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité. Ip= Mw/Mn

f) [I]/[Nd]= 760

Il apparait donc un effet non bénéfique de l'ajout d'un additif chloré à un système binaire à co-catalyseur aluminoxane.

2.5 Conclusion

D'après l'étude de polymérisation de l'isoprène, présenté dans ce chapitre, nous pouvons conclure que le tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme est un pré-catalyseur actif quand il est associé à des aluminoxanes (en systèmes binaires), ou bien à des aluminoxanes ou alkylaluminiums avec en plus des sources de chlore (en systèmes ternaires).

Les polymères ont été obtenus avec des bons taux de conversion (> 80%) et une grande sélectivité. Cependant, alors que le système binaire $Nd(OAr^*)_3$/MAO produit des polyisoprènes 1,4-*trans* réguliers, le système ternaire $Nd(OAr^*)_3/Al\textit{i}Bu_3/AlEt_2Cl$ produit des polyisoprènes 1,4-*cis* réguliers. Il a par ailleurs été vérifié que lorsque l'on ajoute un activateur à base de chlore au système binaire avec MAO, le polymère obtenu est 1,4-*cis* (89,5%), mais au détriment de la conversion et de l'activité du système (26 h – avec chlore - *vs* 1 h – sans chlore).

Le toluène s'est avéré le solvant plus convenable aux deux types de systèmes, bien que pour le système binaire, le dichlorométhane a permis d'obtenir un polyisoprène 1,4-*cis* (98,3%) avec un taux de conversion en nette baisse (25,4%).

D'une manière générale, les systèmes binaires ont montré des distributions des masses molaires monomodales, indiquant un seul type d'espèces catalytiques (catalyseurs « single-site »). Il a été vérifié aussi tout au long de l'étude de ces systèmes, une présence de réactions de transfert à l'aluminium, typique des systèmes qui utilisent des aluminiques comme co-catalyseurs. De leur côté, les systèmes ternaires ont été caractérisés par la présence de plusieurs espèces actives, donnant des courbes de distribution des masses molaires bimodales ou multimodales.

Même si les systèmes ternaires présentent dans l'ensemble des meilleurs compromis conversion/sélectivité, nous avons décidé de poursuivre les études de polymérisation de l'isoprène avec des catalyseurs supportés (avec des argiles), en partant du système binaire $Nd(OAr^*)_3$ / MAO, notre objectif étant de contrôler davantage la polymolécularité, et d'observer comment celle-ci peut être modifiée en présence d'un co-composant minéral. Les résultats concernant cette étude seront présentés dans le prochain chapitre (chapitre 3).

Chapitre 3

Elastomères nanocomposites

Polyisoprène/Kaolin

CHAPITRE 3 : Elastomères composites Polyisoprène/Kaolin

3.1 Introduction

Les argiles sont des roches sédimentaires, composées par une variété de minéraux, dont des silicates (en général d'aluminium) et qui présentent une structure feuilletée, ce qui leur confère un caractère de plasticité, ou une structure fibreuse qui leur confère des qualités d'absorption.

Il existe une énorme diversité d'applications des argiles, de la cosmétique, à la médecine, à la céramique, etc…, et depuis quelques années, les argiles ont investi le domaine de la polymérisation en général, comme renforts de polymères, améliorant leurs propriétés. Les nouveaux types de polymères qui en résultent, les polymères composites (au niveau nano-, micro-, …), sont utilisés dans plusieurs secteurs différents, comme l'industrie automobile, navale, ou d'emballage[1].

Cette nouvelle famille de polymères peut être préparée selon plusieurs méthodes : mélange en solution, mélange à l'état fondu et polymérisation *in situ*. Selon la méthode utilisée et selon la nature de l'argile pour l'élaboration des composites polymères, trois types de morphologie sont possibles, comme nous avons vérifié sur le chapitre 1 :

- Le polymère chargé de manière conventionnelle (microcomposite) dans lequel l'argile est dispersée sous forme d'agglomérats,
- Une structure intercalée, typique des nanocomposites, où les chaînes de polymères sont intercalées entre les feuillets, augmentant l'espace interfeuillets d'une façon ordonnée,
- Enfin, les structures exfoliées ou delaminées, où l'empilement caractéristique de l'argile disparait complètement. Ce dernier type de morphologie est le plus important, puisque permettant une plus grande interaction entre le polymère et les feuillets d'argile, en augmentant et améliorant les propriétés du matériau polymère final.

[1] SANCHEZ; C; JULIÁN, B; BELLEVILLE; P.; POPALL ; M :, *J. Mater. Chem.,* **2005**, *15*, 3559-3592

Il y a plusieurs méthodes pour préparer les catalyseurs supportés[2].

- ❖ Soit le co-catalyseur est fait réagir avec le support (modifié ou pas), conduisant à un co-catalyseur supporté, pour être associé *a posteriori* avec le pré-catalyseur (méthode 1, schéma 18) ;
- ❖ Soit c'est le pré-catalyseur qui réagit avec le support, donnant un pré-catalyseur supporté qui sera combiné postérieurement avec le co-catalyseur (méthode 2, schéma 18).

Cette deuxième méthode est souvent utilisée par exemple pour un greffage sur la silice[3]. En général, dans les polymérisations *in situ* avec des argiles ou d'autres supports, le pré-catalyseur (métallocène, post-métallocène…) est directement greffé sur le support, suivi par une activation par un co-catalyseur (si nécessaire). Toutefois cette méthode, quand elle est utilisée avec des argiles, peut se montrer risquée, puisque le pré-catalyseur peut être désactivé par des espèces protiques résiduelles éventuellement présentes si le prétraitement de l'argile n'est pas parfait.

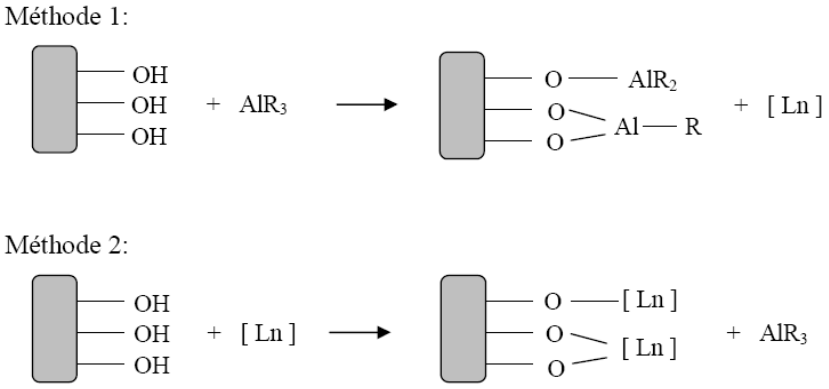


Schéma 18 –Méthodes de préparation des systèmes catalytiques supportés

Dans ce contexte en particulier, les polyoléfines sont de plus en plus étudiées. Il a été montré qu'un catalyseur soluble de type métallocène, pouvait s'intercaler entre les

[2] a) COLLINS, S.; KELLY, W. M.; HOLDEN, D.A; *Macromolecules*, **1992**,*25*, 1780-1785; b) KAMINSKY, W.; *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 3907-3945

[3] GAUVIN, R.; MORTREUX, A. ; *Chem. Comm.*, **2005**, 1146-1148

feuillets d'argile pour donner lieu ensuite à une polymérisation par coordination d'oléfines[4].

Nous avons voulu nous placer dans ce cadre, en développant des systèmes catalytiques simples, à base de terres rares, pour la polymérisation de l'isoprène, et en intégrant une argile, le kaolin, dans le but de préparer un catalyseur Ziegler-Natta capable de polymériser l'isoprène, et ainsi conduire à un polymère composite.

Au niveau du pré-catalyseur, notre choix s'est porté sur un post-métallocène, le tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme ($Nd(OAr^*)_3$), activé par des aluminiques, dont la propension à une polymérisation contrôlée a été étudiée en détails au chapitre 2. Pour le support, nous avons choisi le kaolin.

Le kaolin est une argile utilisé en céramique (il est en particulier le composant principal de la porcelaine), dans les cosmétiques, ou encore comme additif alimentaire. Un des principaux éléments du kaolin est la kaolinite. La kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) est un silicate d'aluminium hydraté de la famille des phyllosilicates, avec une structure en feuillets. Chaque feuillet est formé alternativement d'une couche tétraédrique de silice et d'une couche octaédrique d'hydroxyde d'aluminium. Les feuillets sont liés par des liaisons faibles qui permettent facilement un clivage entre eux, donnant au minéral un caractère mou.

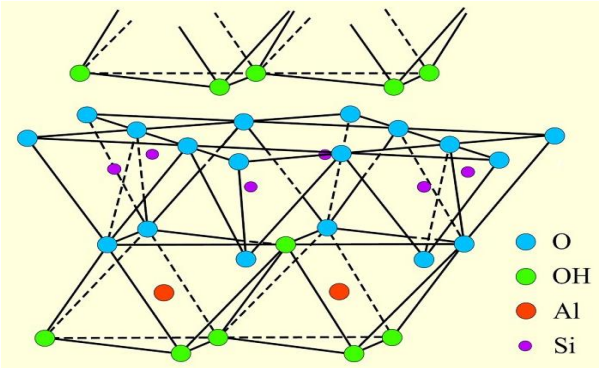


Figure 13 - Structure de la kaolinite

Le kaolin est riche en groupes hydroxyle (-Al-OH), et a été employé à plusieurs reprises en polymérisation, sans avoir besoin d'être modifié par un composé organique[5], ce qui

[4] a) ALEXANDRE, M; DUBOIS; P.; *Materials Science and Engineering*, **2000**, *28*, 1-63; b) ALEXANDRE, M., MARTIN, E.; DUBOIS, P.; GARCIA-MARTI, M.; JEROME, R.; *Macromol. Rapid. Commun.*, **2000**, *21*, 931-936

peut constituer un avantage, par rapport aux méthodes mettant en jeu des MMT modifiées.

Nous avons choisi la méthode consistant à utiliser le kaolin pour supporter le méthylaluminoxane (MAO) - méthode 1 du schéma 18, pour deux raisons. Tout d'abord car le kaolin permet l'accès à des composites, sans besoin d'être modifié de manière organique, et d'autre part car le MAO est stable vis à vis des groupes –OH résiduels des surfaces inorganiques. Ainsi, les aluminoxanes peuvent être greffés sur des poudres ou des particules minérales sans perdre leur activité, comme l'avait montré Kaminsky sur ses travaux d'application des métallocènes pour la polymérisation intercalée des oléfines[2.a)].
Lorsque l'on procède à la préparation du MAO supporté sur le kaolin, la liaison Me-Al du MAO peut réagir avec les groupes disponibles sur la surface acide de l'argile et former des liaisons covalentes Al-O, comme indiqué sur le schéma 18.

Ce chapitre décrit les résultats que nous avons obtenus avec ce système catalytique supporté.
Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à l'impact de la présence du kaolin dans la matrice, sur les propriétés des matériaux élastomères composites ainsi préparés.

3.2 Elaboration de Composites de polyisoprène en utilisant le MAO supporté sur kaolin comme co-catalyseur

3.2.1 Préparation du MAO supporté sur kaolin

Avant de procéder à la polymérisation proprement dite, nous nous sommes focalisés sur la préparation du kaolin. Le kaolin utilisé dans toutes les procédures est un kaolin commercial. Il a été préalablement séché sous vide dynamique à 150 °C pendant 19 h.

[5] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P.; SUN, T.; GARCES, J. M. ; JEROME, R. ; *Polymer*, **2002**, *43*, 2123-2132

Les analyses thermiques (figure 14) du kaolin commercial et du kaolin séché sous vide à 150 °C, ont été réalisées afin de mettre en évidence les différences constatées.

Comme il était attendu, sur le kaolin commercial, entre la température ambiante et 100 °C, l'eau adsorbée (humidité) est libérée (< 1%). Cette perte n'est pas observée pour le kaolin préalablement séché, ce qui indique que le séchage sous vide a été efficace. Pour les deux kaolins, celui commercial utilisé tel quel, et celui qui a subit un traitement thermique de séchage, on vérifie une perte de significative de masse entre 450 et 650 °C. Ce changement est dû à un phénomène connu, la déshydroxylation du kaolin, qui conduit à la formation de metakaolinite, selon l'équation suivante[6] :

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \longrightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_xO_{2-x} + (2 - x/2)\ H_2O,$$

où la valeur de x est très faible. Au-dessus de 650 °C, on forme de la metakaolinite ($Al_2Si_2O_7$) éventuellement avec une très faible hydratation. Pour des températures entre 900 et 1000 °C, il est connu que la metakaolinite se décompose en mullite ($Al_6Si_2O_{13}$) et en spinelle Al-Si. Pour des températures supérieures à 1000 °C, la silice cristallise sous forme de cristobalite[7].

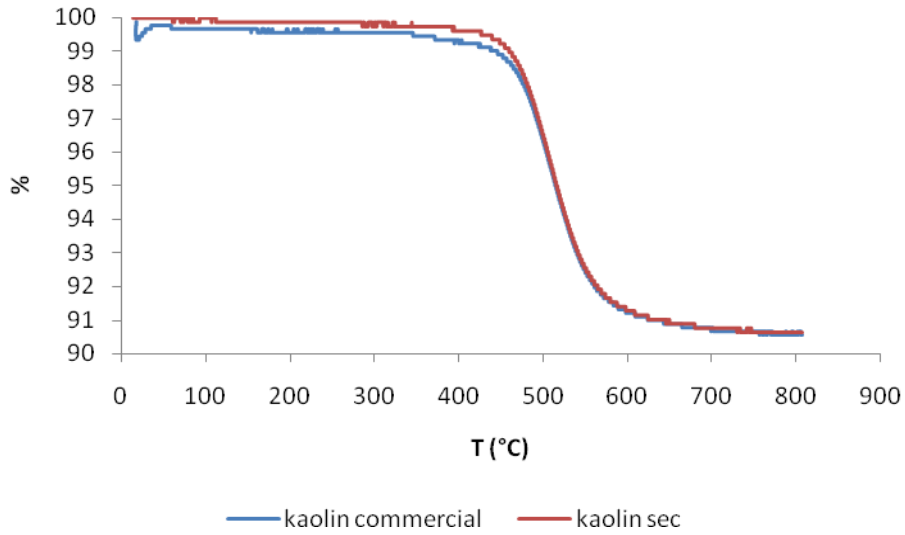


Figure 14 – Comparaison entre les analyses thermiques du kaolin commercial et du kaolin sec à 150 °C sous vide

[6] KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S.; BADOGIANNIS, E.; *App. Clay Sci.*, **2001**, *20*, 73-80

[7] ALBUQUERQUE, F. R.; PARENTE. B.; LIMA, S. J. G.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; FERNANDES JR., V. J.; *J. Ther. Anal. Calor.*, **2006**, *75*, 677–685

Par diffraction des rayons X nous avons confirmé que le prétraitement de séchage n'avait pas changé la cristallinité du kaolin (voir annexes), et qu'après une nuit d'activation à 150 °C la surface spécifique (mesurée) du kaolin était de 16 $m^2.g^{-1}$.

Après cette caractérisation préliminaire du kaolin commercial et du kaolin sec, nous avons procédé au support du co-catalyseur MAO sur le kaolin (voir détails dans le chapitre 6, partie expérimentale).

Le méthylaluminoxane MAO possède une structure très complexe, puisqu'il est constitué d'oligomères linéaires et cycliques, avec une formule générale $(Al(CH_3)_xO_y)_n$, où *n* peu varier entre 6 et 20[8]. Il se présente en général en solution, le plus souvent dans le toluène, et avec des petites quantités de triméthylaluminum (TMA) dues aux réactions d'hydrolyse[9]. Le MAO peut être supporté selon deux formes, soit en utilisant du MAO commercial tel quel, soit à partir de MAO que l'on a préalablement débarassé du TMA résiduel, ce dernier étant éliminé facilement par séchage sous vide du MAO commercial.

Pour la polymérisation *in situ* impliquant un métallocène en présence d'argile, le MAO a été utilisé tel quel, ou avec un MAO sans TMA[4.b)]. Plusieurs travaux de recherche ont montré que lors de l'utilisation d'un MAO libre de TMA, à hautes températures, la quantité de MAO supportée sur l'argile était plus importante[5]. Nous avons choisi cette méthode pour « fixer » le MAO sur le kaolin.

Par des analyses élémentaires nous avons vérifié qu'après réaction du MAO libre de TMA avec le kaolin sec, la quantité d'aluminium avait augmenté d'environ 3 %.

Tableau 29 – Caractéristiques principaux expérimentaux du kaolin utilisé

Composition	Kaolin
Surface Spécifique	16 m^2/g
Quantité –OH	$3{,}25 \times 10^{-4}$ mol/g

Nous avons tout d'abord fait réagir le kaolin sec avec un excès de triéthylaluminium (TEA). Le TEA, en contact avec l'argile, réagit avec les groupes hydroxyle, pour former de l'éthane :

$$(\text{-Al-OH})_x + {}_{\text{excess}}AlEt_3 \longrightarrow (\text{-Al-O})\text{-}AlEt_{3-x} + x\,EtH$$

[8] LUTHANEN, T. N. P.; LINNOLAHTI, M.; PAKKANEN, T. A. ; *J. Organometallic Chem.*, **2002**, *648*, 49-54

[9] BARRON, A. R.; *Organometallics*, **1995**, *14*, 3581-3583

Le volume de gaz libéré a été mesuré, permettant d'évaluer approximativement la quantité de –OH présents sur le kaolin. Expérimentalement nous avons pu mesurer un taux d'hydroxyle d'environ $3{,}25 \times 10^{-4}$ mol/g, ce qui est en accord avec les résultats publiés[10].

3.2.2 Composites de polyisoprène en utilisant le MAO supporté sur le kaolin comme co-catalyseur

L'argile traitée avec 100 équivalents (quantité initiale) de MAO (notée KMAO – voir : partie expérimentale, chapitre 6), a été utilisée comme co-catalyseur pour la synthèse de composites de polyisoprène, associée à des pré-catalyseurs à base de néodyme. Typiquement, l'argile traitée (KMAO), le pré-catalyseur, et le solvant ont été ajoutés dans cet ordre, et laissés sous agitation, pendant 1 h (temps de maturation, t*) à une certaine température (température de maturation, T*), avant d'ajouter le monomère.

3.2.2.1 Etude du système $Nd(OAr^*)_3$ / KMAO

Les performances du système catalytiques ont été étudiées vis-à-vis de la température et du temps de maturation, de la température de polymérisation, de la quantité de monomère et bien évidemment de la quantité d'argile supportée KMAO ajoutée.

a) Influence de la température de maturation et de la température de polymérisation

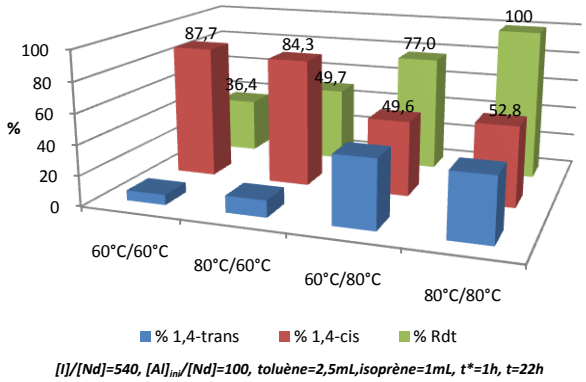
Tout d'abord nous avons voulu examiner l'effet de la température sur le système. Comme il s'agit d'un système hétérogène, nous avons tenu compte d'une période de maturation, pour que les pré-catalyseurs et co-catalyseurs réagissent entre eux, de façon à former les espèces catalytiques. Nous avons fait varier la température de maturation (T*),

[10] HINDRYCKX, F.; DUBOIS, P.; JEROME, R.; TEYSSIE, P.; MARTI, M. G. ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, *63*, 423-438

pour un temps de maturation (t*) de 1 h, et la température de polymérisation (T). La durée de la réaction de polymérisation (t) a été fixée à 22 h.

Conversion et sélectivité

On constate que quand la température de maturation augmente (**60°C**/60°C *vs* **80°C**/60°C et **60°C**/80°C *vs* **80°C**/80°C), le rendement augmente, sans que la sélectivité ne change de façon significative (graphique 27). En revanche, quand la température de polymérisation augmente (60°C/**60°C** *vs* 60°C/**80°C** et 80°C/**60°C** *vs* 80°C/**80°C**), la sélectivité baisse de façon importante, et le taux de conversion augmente.



Graphique 27 – Influence de la température de maturation et de la température de polymérisation sur la conversion et la sélectivité, pour le système Nd(OAr*)$_3$/KMAO

Quand la température de maturation augmente de 60 à 80 °C (et que la polymérisation se déroule à 60 °C) même si les polymères obtenus sont 1,4-*cis* stéréoréguliers (87,7 et 84,3%) il y a une légère tendance à former des unités 1,4-*trans*, avec une augmentation nette de la conversion. Ceci semble indiquer que dans ces conditions on augmente le nombre de centres actifs qui se forment, mais sans réel effet sur la sélectivité.

Quand la polymérisation se déroule à 80 °C, l'augmentation de la température de maturation a aussi un impact sur la conversion (de 77 à 100 %), mais le système s'avère beaucoup moins sélectif, avec un taux de *cis* qui demeure aux alentours de 50% par rapport à une température de polymérisation de 60 °C.

Le MAO supporté sur kaolin semble se comporter différemment du MAO non supporté (cf expériences du chapitre 2 : 61,2% 1,4-*trans*, 100% de conversion, 60 °C, 1 h, entrée 10). Ceci peut être en relation avec la capacité que possède le MAO à former des espèces

hétérométalliques Nd/Al associées (comme l'a montré Anwander, pour des aryloxydes activés par le TMA)[11], et qui serait donc limitée dans le cas d'un MAO supporté.

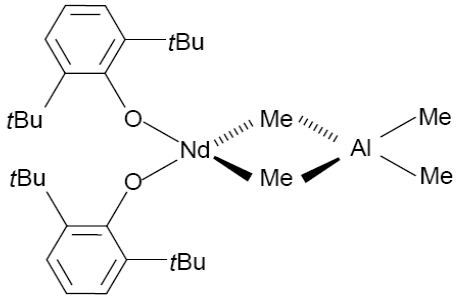
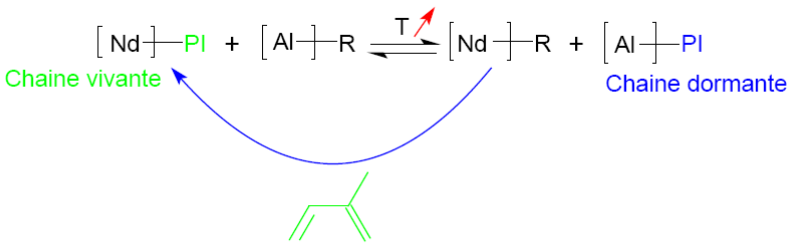


Schéma 19 – Espèce hétérobimetallique Nd/Al

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Pour les deux températures de polymérisation, nous observons qu'il y a deux types de distribution des masses molaires. Quand la polymérisation se déroule à 60 °C, la distribution est plutôt bimodale, tandis qu'à 80 °C elle devient plutôt monomodale. En comparant l'entrée 64 avec l'entrée 65, nous observons que les masses molaires sont du même ordre de grandeur, mais avec une efficacité d'amorçage qui augmente d'environ 10% à 80 °C, probablement dû au fait que plus de sites actifs sont formés (ceci est vérifié aussi par l'augmentation de la conversion).

Pour les polymérisations à 80 °C, on vérifie que les masses molaires diminuent avec l'augmentation de la température de maturation. La diminution observée est presque de moitié, alors que l'efficacité d'amorçage atteint 180%, indiquant que chaque néodyme génère en moyenne 2 chaînes de polymère (réactions de transfert, voir discussion p.82).



[11] FISCHBACH,A.; HERDTWECK, E.; ANWANDER, R.; EICKERLING, G.; SCHERER, W.; *Organometallics*, **2003**, *22*, 499-509

Tableau 30 – Variation des grandeurs macromoléculaires avec la température de maturation et la température de polymérisation sur le système Nd(OAr*)$_3$/KMAO

Entrée[a)]	T* (°C)	T (°C)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
64	60	60	36,4	42,8	13,4	31,3	3,2 Bimodal
65	80	60	49,7	40,9	18,2	44,5	3,1 Bimodal
66	60	80	77,0	45,1	28,3	62,7	2,3 Monomodal[e)]
67	80	80	100	20,2	36,7	181,5	2,1 Monomodal

a) Conditions expérimentales [MAO $_{initial}$]/[Nd]= 100 ; [I]/[Nd]= 540 ; t= 1 h ; t= 22 h; V(toluène)= 2,5 mL ;V(isoprène)= 1 mL ; m(KMAO)= 250 mg*

b) Calculé à partir du polymère isolé et sec

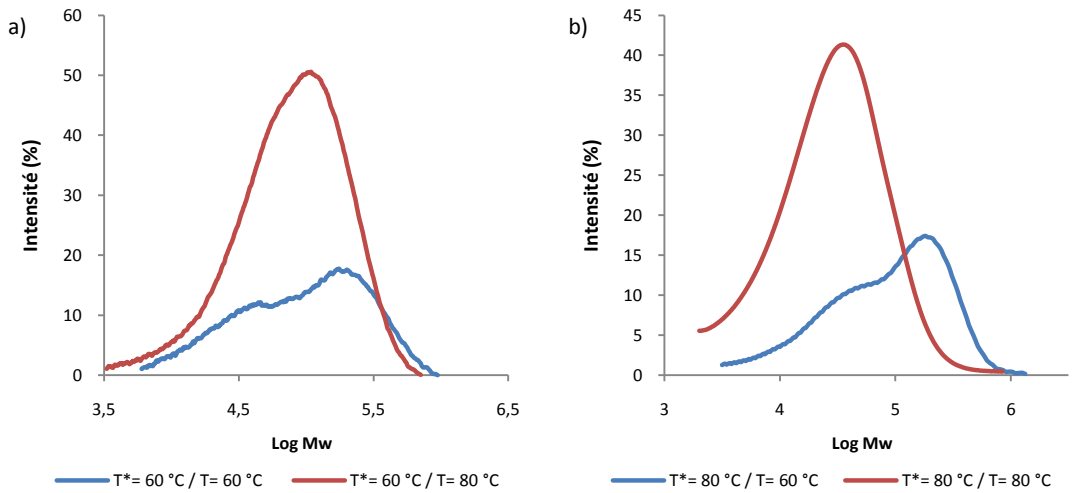
b) Déterminé par CES

c) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

d) Indice de polydispersité Ip= Mw/Mn

e) Courbe CES monomodal avec épaulement

La distribution des masses molaires est influencée par la température de polymérisation. Nous pouvons observer (graphiques 28.a) et b)) que, indépendamment de la température de maturation, quand la température de polymérisation augmente, la courbe passe de bimodale à monomodale (avec un Ip passant de 3 à 2), ce qui peut indiquer dans ce cas, une accélération des réactions de transfert.



Graphique 28 – Comparaison entre les courbes de distribution de masses, en augmentant la température : a) avec température de maturation de 60 °C et b) avec température de maturation de 80 °C

Par rapport aux systèmes homogènes présentés dans le chapitre 2, nous nous apercevons d'une énorme différence en utilisant un co-catalyseur supporté sur une argile. Le KMAO en tant que co-catalyseur forme des espèces avec le trisphénate de néodyme, qui favorisent la formation d'un polymère 1,4-*cis*, tandis que le MAO non supporté forme des espèces avec le trisphénate qui favorisent la formation d'un polymère plutôt 1,4-*trans*. Le milieu hétérogène s'avère limitant pour la conversion (36,4%/2 h) par rapport au système homogène (100%/1 h), comme il est typique pour ce type de systèmes[2.b)].

Avec la variation des températures de maturation et de polymérisation, les meilleurs compromis conversion/sélectivité, pour les systèmes hétérogènes sont donc obtenus avec une température de polymérisation de 60 °C :

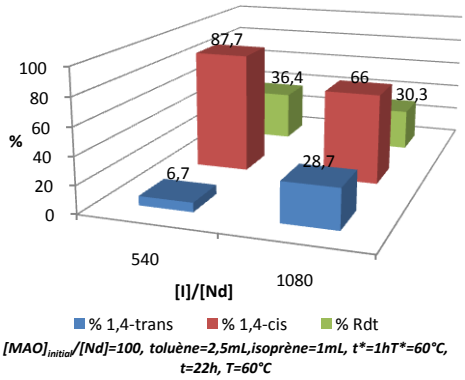
T*/ T (°C)	**60/60**	**80/60**
1,4-*cis* (%)	87,7	84,3
Rdt (%)	36,4	49,7

b) Influence de la quantité de monomère

Afin d'évaluer l'influence de la concentration de monomère, un test en doublant la quantité de monomère a été réalisé, avec des températures 60 °C/60 °C (maturation/polymérisation).

Conversion et sélectivité

Quand la quantité de monomère est doublée, le taux de conversion diminue légèrement, et la sélectivité en 1,4-*cis* diminue, favorisant la formation d'unités 1,4-*trans*.



Graphique 29 – Influence de la quantité de monomère sur la conversion et sur la sélectivité pour le système Nd(OAr*)$_3$/KMAO

Le système catalytique semble désactivé en partie. Du point de vue de la sélectivité, si une coordination *s-cis* est connue pour favoriser la formation d'une espèce active *anti*, la coordination *s-trans* conduit à l'espèce active *syn*[12]. Nous rappelons ici le schéma du mécanisme de la formation du polyisoprène-1,4, déjà montré au chapitre 1 (schéma 20). La concentration peut jouer un rôle sur la compétition en termes de coordination du monomère, *s-cis* ou *s-trans*. Ceci peut expliquer la baisse de sélectivité *cis* observée au final. Néanmoins, cet effet pourrait être confirmé par des expériences réalisées à concentration intermédiaire, et à concentration encore plus élevée.

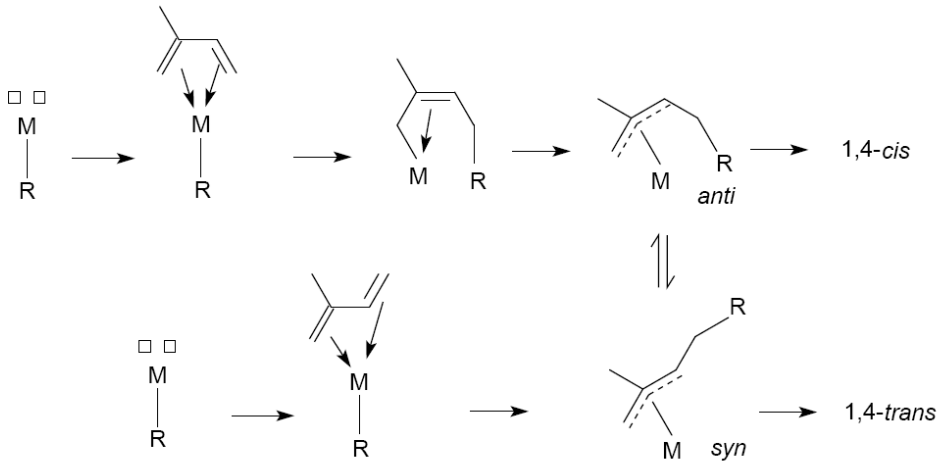


Schéma 20 - Mécanisme de polymérisation de l'isoprène-1,4 avec isomérisation « *syn-anti* »

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Avec l'augmentation de la concentration en monomère, les masses molaires ne changent pas, ce qui confirme une désactivation partielle du système catalytique. La polymolécularité suit ce comportement, avec une double population indiquant qu'une fraction importante des espèces actives semble inopérante au-delà d'une certaine masse molaire (graphique 30).

[12] HSLEH, H. L.; YEH G. H. C.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1986**, *25*, 456-463

Tableau 31 – Variation des grandeurs macromoléculaires avec la quantité de monomère pour le système Nd(OAr*)$_3$/KMAO

Entrée[a)]	[I]/[Nd]	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
64	540	36,4	42,8	13,4	31,3	3,2 Bimodal
68	1080	30,3	45,2	22,2	45,2	14,8 Bimodal

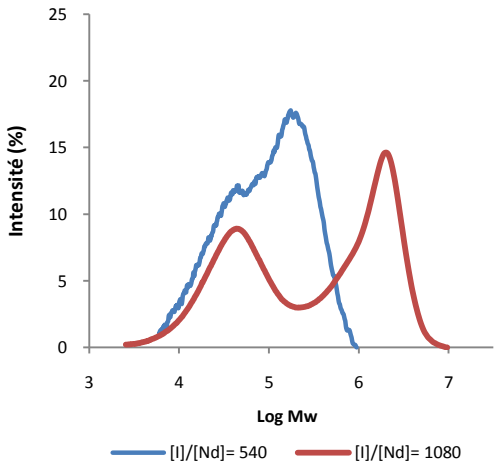
a) Conditions expérimentales [MAO $_{initial}$]/[Nd]= 100 ; t= 1 h ; T*= 60 °C ; t= 22 h; T= 60 °C ;V(toluène)= 2,5 mL ; m(KMAO)= 250 mg*

b) Calculé à partir du matériel obtenu, isolé et sec

c) Déterminé par CES

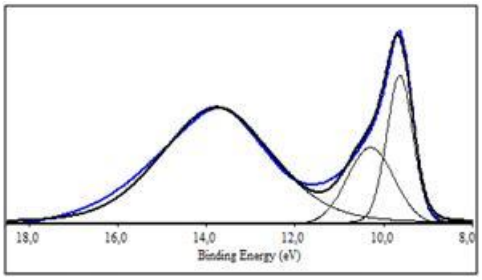
d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité Ip= Mw/Mn



Graphique 30 - Comparaison entre les courbes de distribution de masses, en augmentant quantité de monomère

En procédant à la déconvolution de la courbe de distribution des masses molaires de l'entrée 68 (schéma 21), nous constatons la présence d'au moins trois types de populations. La Mn des faibles masses molaires est évaluée à Mn = 32,9x10^3 g.mol^{-1} (65%).



	Courbe 1	Courbe 2	Courbe 3
Position (eV)	13,8	10,3	9,6
%	65,2 (31,4)	16,0 (7,7)	18,8 (9)
Mn x10^{-3} (gmol^{-1})	32,9	746,6	1889,3

Schéma 21 – Déconvolution de la distribution des masses molaires de l'entrée 68

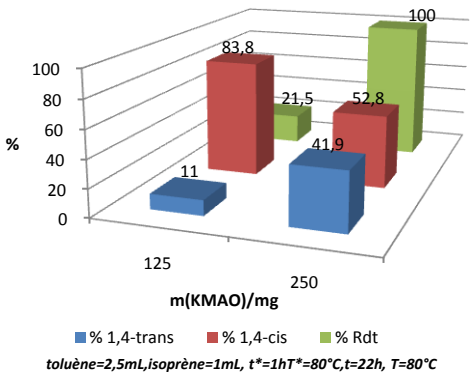
Ces effets de l'augmentation de concentration en monomère sur la sélectivité, et sur la polymolécularité, n'avaient pas été observés dans le cas du système binaire homogène étudié au chapitre 2 (pour les conditions 1 Nd(OAr*)$_3$ / 225 MAO / 760 I et 1 Nd(OAr*)$_3$ /225 MAO / 1000 I, à 60 °C).

c) Influence de la quantité de KMAO

Nous avons voulu tester l'influence de la quantité d'argile traitée avec l'aluminoxane. Nous nous sommes placés dans des conditions de températures de maturation et de polymérisation de 80 °C.

Conversion et sélectivité

En réduisant la quantité d'argile traitée avec le MAO (KMAO) de moitié, le taux de conversion diminue très nettement, mais en revanche la sélectivité en 1,4-*cis* augmente de façon importante (graphique 31).



Graphique 31 – Influence de la quantité de KMAO sur la conversion et la sélectivité, pour le système Nd(OAr*)$_3$/KMAO

Dans ces conditions (entrée 69 *vs* entrée 67), la quantité de sites Al qui peut réagir avec le pré-catalyseur est diminuée d'autant (moins 50%). On s'attend alors effectivement à une baisse du rendement, ce qui est vérifié expérimentalement (100% *vs* 21,5%). En revanche, la stéréospécificité augmente de 52,8% à 83,8% 1,4-*cis*. Une interprétation n'est pas évidente à ce stade, même si on constate que la polymolécularité ne varie pas de façon importante. On peut donc proposer que la diminution de la quantité de KMAO joue davantage sur l'équilibre « *syn-anti* », plutôt que sur la génération d'espèces actives *cis*-spécifiques.

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Quand la quantité d'argile est élevée, la masse molaire du polymère diminue, et on vérifie une augmentation de l'efficacité, supérieure à 100%, puisque il y a plus de sites Al, pour la même quantité de phénate de néodyme. On observe donc que les conditions sont favorables à l'existence de réactions de transfert. Par ailleurs, l'indice de polymolécularité, ne change pas, ni la forme de la distribution des masses molaires.

Nous pouvons alors supposer que les réactions de transfert entre le néodyme et l'aluminium sont beaucoup plus rapides que la vitesse de l'étape de propagation (de la polymérisation en elle-même), à cette température de 80 °C.

Pour le système homogène, où la polymérisation est beaucoup plus rapide que dans le cas du système avec KMAO, nous avions vérifié (voir chapitre 2) que l'augmentation de la concentration en aluminium ([Al] > 225 équivalents (entrée 13, Eff = 100,8%)), induisait une efficacité supérieure à 100%, à cause du transfert. Mais les masses molaires atteignaient des valeurs plus élevées, de l'ordre de $50x10^3$ $g.mol^{-1}$, contre $20x10^3$ $g.mol^{-1}$ dans les conditions hétérogènes (entrée 67), à conversion totale dans les deux cas.

Tableau 32 - Variation des grandeurs macromoléculaires avec la quantité d'argile traitée pour le système Nd(OAr*)$_3$/KMAO

Entrée[a)]	m(KMAO) (mg)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
69	125	21,5	32,9	7,9	24,0	2,1 Monomodal
67	250	100	20,2	36,7	181,5	2,1 Monomodal

a) Conditions expérimentales [MAO $_{initial}$]/[Nd]= 100 ; [I]/[Nd]= 540 ; t= 1 h ; T*= 80 °C ; t= 22 h; T= 80 °C ; V(toluène)= 2,5 mL ; V(isoprène)= 1 mL*

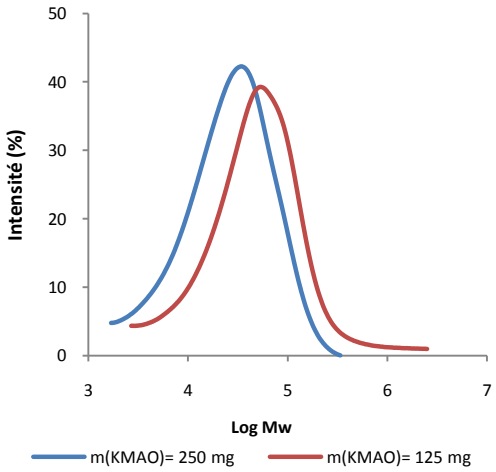
b) Calculé à partir du matériel obtenu, isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité Ip= Mw/Mn

D'après le graphique 32, nous pouvons confirmer qu'effectivement, les deux distributions sont monomodales, bien que, sur la courbe du polymère obtenu à partir de 125 mg d'argile activée, on observe un léger épaulement.



Graphique 32 - Comparaison entre les courbes de distribution de masses, en augmentant quantité d'argile modifiée

En conclusion, il apparait clairement que ce système catalytique est influencé par la concentration initiale en monomère : même si le taux de conversion est plus faible, une quantité deux fois moindre de kaolin traité avec MAO permet d'obtenir un polymère stéréorégulier (1,4-*cis*).

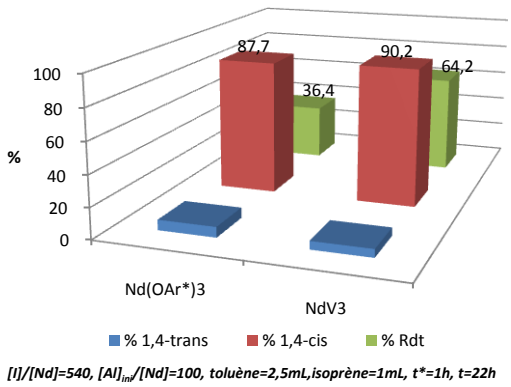
	m(KMAO)= 250mg
1,4-*cis* (%)	83,8
Rdt (%)	21,5
Ip	2,06

3.2.2.2 Etude du système NdV_3 / KMAO

En complément du système supporté à base de phénate précédent, nous avons voulu appliquer les mêmes conditions mais cette fois ci avec un autre pré-catalyseur de néodyme, le versatate de néodyme, avec une température de maturation et de polymérisation de 60 °C, et ceci dans un but de comparaison avec le phénate.

Conversion et sélectivité

Nos résultats avec le versatate de néodyme montrent une sélectivité en 1,4-*cis* légèrement améliorée, mais surtout un meilleur taux de conversion par rapport au tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme dans les conditions étudiées.



[I]/[Nd]=540, [Al]$_{inf}$/[Nd]=100, toluène=2,5mL,isoprène=1mL, t=1h, t=22h*

Graphique 33 – Influence de la nature du pré-catalyseur sur la conversion et la sélectivité, pour le système Nd/KMAO

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

On constate une faible efficacité pour le versatate dans ces conditions. Ceci pourrait être dû à sa structure oligomérique, et on peut proposer que seuls les centres métalliques périphériques aux agrégats soient activés et génèrent une polymérisation, comme représenté sur la figure 15.

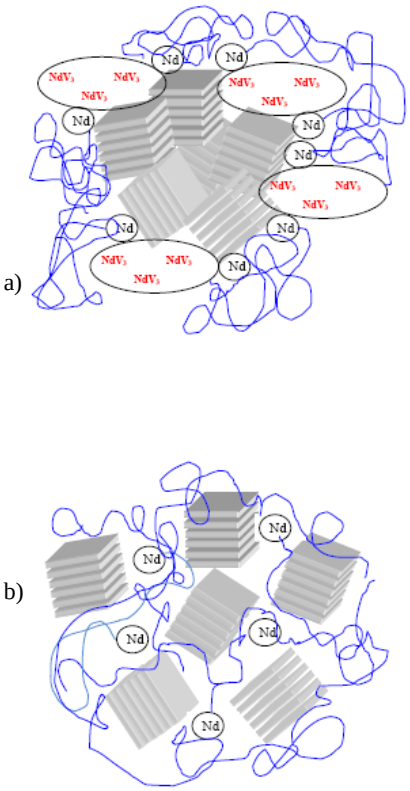


Figure 15 – a) schéma de la polymérisation avec le versatate de néodyme ; b) schéma de la polymérisation avec le tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme

Tableau 33 - Variation des grandeurs macromoléculaires avec la nature du pré-catalyseur pour le système Nd/KMAO

Entrée[a)]	**Pré-Catalyseur**	**Rdt**[b)] **(%)**	**Mn_{exp} x10^{-3}**[c)] **(g/mol)**	**Mn_{calc}x10^{-3}**[d)] **(g/mol)**	**Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})**	**Ip**[e)]
64	$Nd(OAr^*)_3$	36,4	42,8	13,4	31,3	3,2 Bimodal
70	NdV_3	64,2	215,5	23,6	10,9	3,1 Monomodal

a) Conditions expérimentales [MAO $_{initial}$]/[Nd]= 100 ; [I]/[Nd]= 540 ; t= 1 h ; T*= 60 °C ; t= 22 h; T= 60 °C ; V(toluène) = 2,5 mL ; V(isoprène)= 1 mL ; m(KMAO)= 250 mg*

b) Calculé à partir du matériel obtenu, isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polydispersité. Ip=Mw/Mn

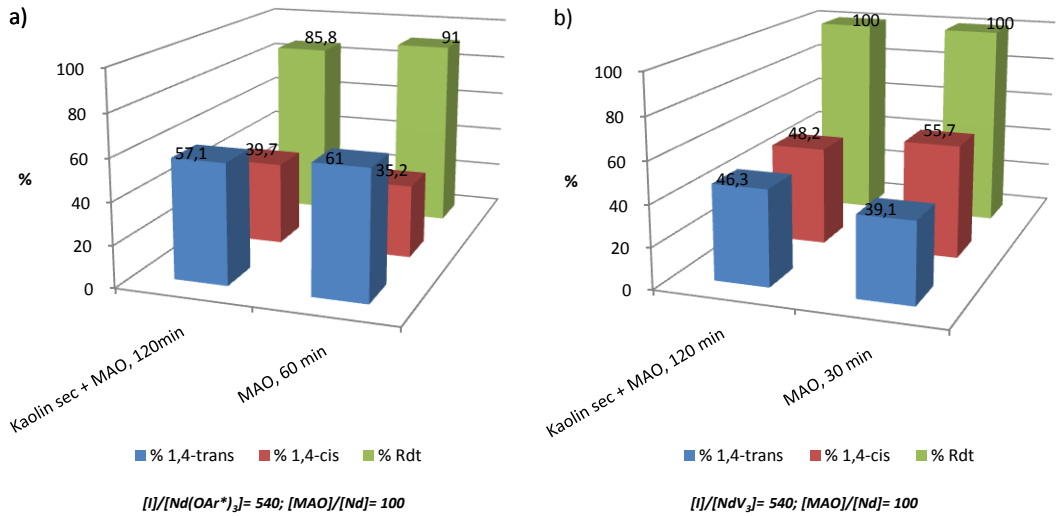
3.2.2.3 Etude en présence de kaolin sec

Afin d'évaluer si les polymérisations de l'isoprène avec le tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme et avec le versatate de néodyme étaient influencées par la présence de kaolin sec, sans traitement préalable par le MAO, nous avons réalisé quelques tests.

Nous avons ajouté le pré-catalyseur, le kaolin sec, le solvant, le MAO et l'isoprène dans cet ordre, et sans aucun temps de maturation.

Conversion et sélectivité

La présence de kaolin sec montre une diminution de l'activité sur le système $Nd(OAr^*)_3$, par rapport au système binaire homogène. Cependant, pour les deux systèmes la sélectivité n'est pas franchement modifiée, et ceci indépendamment du pré-catalyseur, phénate ou versatate, utilisé.



Graphique 34 - Influence sur la conversion et la sélectivité des systèmes Nd/MAO en présence de kaolin sec a) avec $Nd(OAr^*)_3$ b) avec NdV_3

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Les grandeurs macromoléculaires ne semblent pas non plus affectées par la présence de kaolin. La distribution des masses molaires reste comparable, de même que les efficacités (entre 40 et 60%, indiquant qu'environ la moitié du Nd est actif), ainsi que les masses molaires.

Tableau 34 – Variation des grandeurs macromoléculaires des systèmes Nd/MAO en présence de kaolin

Entrée[a)]	Pré-Catalyseur	Co-catalyseur	t (min)	Rdt[b)] (%)	$Mn_{exp}x10^{-3}$[c)] (g/mol)	$Mn_{calc}x10^{-3}$[d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
71	$Nd(OAr^*)_3$	Kaolin sec MAO	120	85,8	75,5	31,4	41,6	1,5 Monomodal
3[f)]	$Nd(OAr^*)_3$	MAO	60	91,0	57,6	33,4	58,1	1,7 Monomodal
72	NdV_3	Kaolin sec MAO	120	100	91,4	36,7	40,1	2,99 Monomodal
1[f)]	NdV_3	MAO	30	100	91,4	37,0	40,5	2,2 Monomodal

a) Conditions expérimentales [MAO]/[Nd]= 100 ; [I]/[Nd]= 540 ; T= 60 °C ; V(toluène)= V(isoprène)=2,5 mL ; m(KMAO)= 250 mg

b) Calculé à partir du matériel obtenu, isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polydispersité Ip=Mw/Mn

f) V(toluène)= 1 ml (sans kaolin)

Le fait d'ajouter le kaolin sec à la polymérisation ne montre pas de grandes différences par rapport au système homogène, alors que le système hétérogène conduisait à des polymères beaucoup plus stéréoréguliers. Cette différence entre les deux systèmes hétérogènes est évidemment liée au co-catalyseur supporté.

Nous pouvons donc admettre qu'en ajoutant le kaolin sec au mélange réactionnel, après le pré-catalyseur, et avant d'ajouter le solvant, le co-catalyseur et le monomère, et ce dans des conditions comparables à celles réalisées pour les expériences avec KMAO, il n'y a pas formation de co-catalyseur supporté.

3.2.3 Bilan sur l'influence du kaolin sur la polymérisation de l'isoprène

Nous avons observé précédemment que le fait d'utiliser un co-catalyseur supporté apportait des différences à stéréorégularité des matériaux polymères obtenus.

Nous pouvons à ce stade faire un bilan de l'influence du kaolin sur la polymérisation de l'isoprène.

Tableau 35 – Bilan sur l'influence du kaolin sur la polymérisation de l'isoprène

	Entrée[a)]	Pré-catalyseur	Co-catalyseur	t (h)	Rdt (%)	1,4-*cis* (%)	1,4-*trans* (%)	$Mn_{exp}x10^{-3}$ (g/mol)	Ip
Homogène	3	$Nd(OAr^*)_3$	100 MAO	1	91,0	35,2	61,0	57,6	1,7 Monomodal
Hétérogène	64	$Nd(OAr^*)_3$	KMAO	22	36,4	87,7	6,7	42,8	3,2 Bimodal
Hétérogène	71	$Nd(OAr^*)_3$	100 MAO Kaolin sec	2	85,8	39,7	57,1	75,5	1,5 Monomodal
Homogène	1	NdV_3	100 MAO	1/2	100	55,7	39,1	91,4	2,2 Monomodal
Hétérogène	70	NdV_3	KMAO	22	64,2	90,2	5,3	215,5	3,1 Monomodal
Hétérogène	72	NdV_3	100 MAO Kaolin sec	2	100	48,2	46,3	91,4	2,99 Monomodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd]= 540 ; T= 60 °C ; toluène; m(KMAO)= m(kaolin sec)= 250 mg

On constate que :

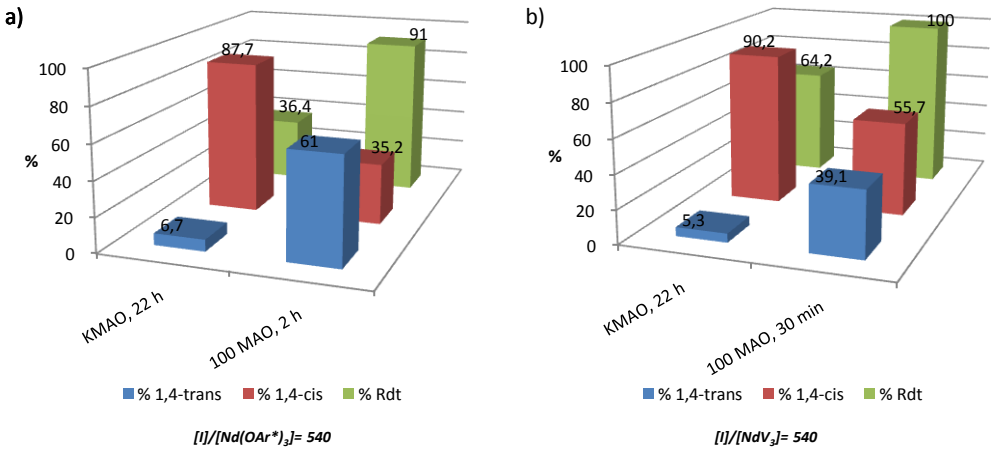
- les systèmes homogènes sont nettement plus actifs que les systèmes hétérogènes. L'activité de la polymérisation est clairement modifiée en présence de KMAO, et légèrement modifiée en présence de kaolin sec. Cette différence est évidemment reliée directement à l'immobilisation du co-catalyseur et donc des espèces actives, moins mobiles et moins accessibles au sein des systèmes hétérogènes. Un comportement analogue a été vérifié récemment par Ricci, pour la polymérisation du butadiène avec un phyllosilicate traité par le MAO et un pré-catalyseur à base de cobalt[13]. La différence constatée a été attribué par les auteurs à la moindre accessibilité des monomères et du pré-catalyseur aux molécules de MAO supportées.
- les systèmes hétérogènes en présence de KMAO se montrent beaucoup plus sélectifs que les systèmes homogènes, ou que les systèmes hétérogènes en présence de kaolin sec, ce qui contraste avec les résultats obtenus par Ricci, où le fait d'utiliser un co-catalyseur supporté (donc un système hétérogène) n'avait pas changé la sélectivité. En revanche, dans le cas de la polymérisation *in situ* anionique de l'isoprène à partir des montmorillonites modifiées par des sels d'ammonium organiques quaternaires et du butyl-lithium (comme amorceur), la sélectivité est affectée en favorisant la formation d'unités 1,4-*trans* et 3,4-, au

[13] LEONE, G.; BOGLIA, A.; BERTINI, F.; CANETTI, M.; RICCI, G.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, *210*, 279-286

détriment des unités 1,4-*cis*[14]. Pourtant, le polymère obtenu par polymérisation en présence de kaolin sec, ne montre pas de changement de stéréorégularité, indiquant que dans ce cas le co-catalyseur n'est pas supporté sur le kaolin.

- avec les systèmes hétérogènes la polymolécularité augmente légèrement, mais elle demeure en général monomodale. En ce qui concerne les masses molaires, la grande différence observée est entre les systèmes à base de $Nd(OAr^*)_3$ et à base de NdV_3. Les polymères obtenus à partir du versatate présentent des masses molaires supérieures à celles des polymères obtenus à partir du phénate, ce qui peut indiquer une diminution de la tendance à opérer des réactions de transfert, surtout quand le co-catalyseur est supporté.

A partir des résultats de l'analyse élémentaire, qui indiquent une quantité d'aluminium correspondant à 15 Al/ 1 Nd en prenant 250 mg de KMAO, nous avons voulu refaire une comparaison des résultats obtenus, avec des expériences en phase homogènes, mais comportant cette fois 15 équivalents de MAO (au lieu des 100 équivalents optimisés pour le chapitre 2).



Graphique 35 – comparaison des résultats en termes de conversion et de sélectivité pour les systèmes Nd/KMAO et Nd/15 MAO (a) phenate ; b) versatate)

[14] LIAO, M.; SHAN, W.; ZHU, J.; LI, Y.; XU, H.; *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **2005**, *43*, 1344-1353

En diminuant la quantité d'aluminium dans un système homogène, la conversion apparaît beaucoup plus faible que celle obtenue en utilisant 100 équivalents de MAO, où la conversion était quasi-totale.

En comparant avec le système hétérogène nous observons que la sélectivité continue de demeurer bien supérieure à celle observée pour le système homogène pour 15 équivalents d'aluminium, même si l'activité est plus faible.

Tableau 36 – Variation des grandeurs macromoléculaires des systèmes Nd/15 MAO en présence de KMAO

Entrée[a)]	**Pré-Catalyseur**	**Co-catalyseur**	**t (h)**	**Rdt**[b)] **(%)**	**$Mn_{exp}x10^{-3}$**[c)] **(g/mol)**	**$Mn_{calc}x10^{-3}$**[d)] **(g/mol)**	**Eff (%)** (Mn_{calc}/Mn_{exp})	**Ip**[e)]
73[f)]	$Nd(OAr^*)_3$	MAO	2	46,6	127,9	17,1	13,4	1,86 Monomodal
64	$Nd(OAr^*)_3$	KMAO	22	36,4	42,8	13,4	31,3	3,22 Bimodal
74[g)]	NdV_3	MAO	2	2,0	-	-	-	-
70	NdV_3	KMAO	22	64,2	215,5	23,57	10,9	3,1 Monomodal

a) Conditions expérimentales [MAO]/[Nd]= 15; [I]/[Nd]= 540 ; T= 60 °C ; V(toluène)= V(isoprène)=2,5 mL ; m(KMAO)= 250 mg

b) Calculé à partir du matériel obtenu, isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc}= m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polydispersité. Ip=Mw/Mn

f) V(toluène)= 1 ml (sans kaolin)

g) V(toluène)= 1 ml (sans kaolin) ; quantité de polymère insuffisante pour réaliser la CES

Concernant les masses molaires, la comparaison peut être faite seulement pour le système catalytique à base de phénate (la faible conversion du système homogène à base de versatate, n'a pas permis de réaliser la CES). Nous vérifions que dans le cas du système phénate homogène avec cette faible quantité de co-catalyseur, seulement 13% du pré-catalyseur est actif, donnant des masses molaires supérieures, pour un système catalytique « single-site » (puisque les polymolécularités sont faibles), comme nous l'avions déjà observé dans le cadre des études rapportées dans le chapitre 2.

3.3 Caractérisation physico-chimique du matériau polymère

3.3.1 Diffraction des Rayons-X (DRX)

On constate d'après la DRX (figures 16.a) et 16.b) que tous les échantillons présentent les pics caractéristiques du kaolin. Celui-ci est donc bien présent au sein de la matrice polymère.

Si le kaolin était dispersé, on devrait observer une modification de la distance interfeuillets, avec des valeurs de 2θ diminuées, et des pics déplacés vers la gauche[4.a)]. L'absence totale de pics indique quant à elle une argile complètement exfoliée. Or ceci n'est pas le cas[15].

Les pics correspondant aux polymères composites préparés correspondent à ceux du kaolin sec, ce qui indique qu'il y des cristaux de kaolin dispersés dans la matrice polymère. De l'intensité des pics, aucune interprétation ne peut être déduite, puisque les échantillons n'avaient pas tous la même épaisseur.

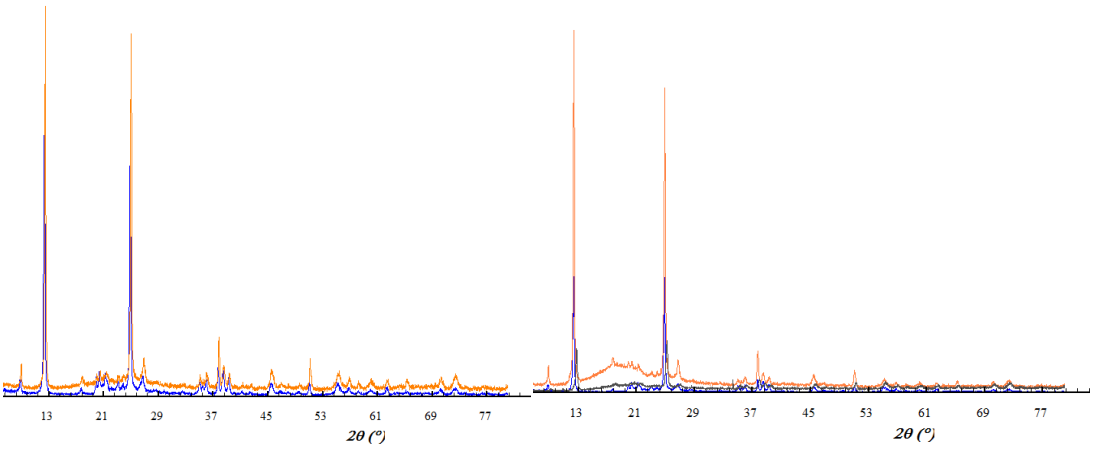


Figure 16 – a) Diffractogramme du kaolin sec (bleu) et du matériau « composite » (orange) obtenu par polymérisation (entrée 65 : Nd(AOr*)$_3$ / KMAO / 540 I, T*= T = 60 °C, t* = 1 h, t = 22 h) ; b) Diffractogramme du kaolin sec (bleu) et des matériaux « composites » obtenus par polymérisation (entrée 71(saumon) : Nd(OAr*)$_3$ / Kaolin sec/ 100 MAO/ 540 I, T = 60 °C, t = 2 h ; entrée 75 (gris) : Nd(OAr)$_3$ / Kaolin sec/ 15 MAO/ 540 I, T = 60 °C, t = 7 h)

[15] RAY, S. S.; OKAMOTO, M.; *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, *28*, 1539-1641

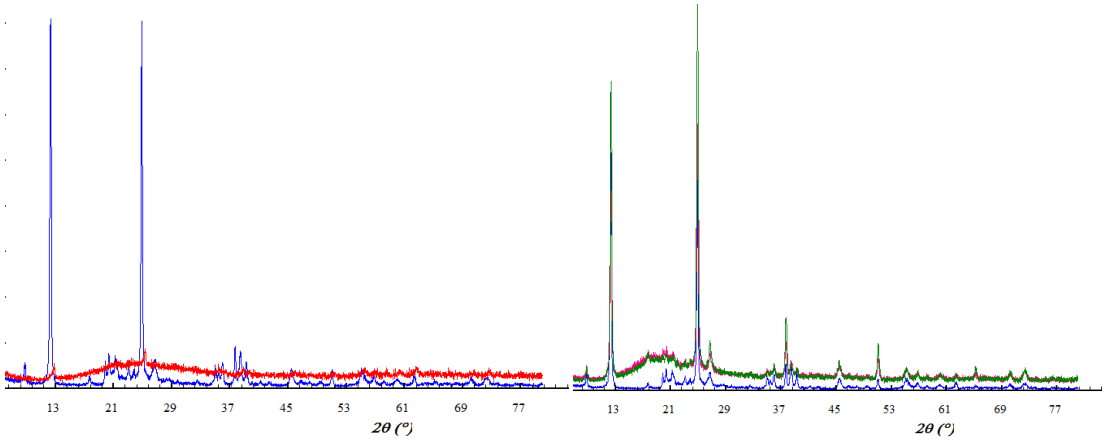


Figure 17 - a) Diffractogramme du kaolin sec (bleu) et du matériau « composite » (rouge) obtenu par polymérisation (entrée 70 : NdV_3 / KMAO / 540 I, T* = T = 60 °C, t* = 1 h, t = 22 h) ; b) Diffractogramme du kaolin sec (bleu) et des matériaux « composites » obtenus par polymérisation (entrée 72 (rose) : NdV_3 / Kaolin sec/ 100 MAO/ 540 I, T = 60 °C, t = 2 h ; entrée 76 (vert) : NdV_3 / Kaolin sec/ 15 MAO/ 540 I, T = 60 °C, t = 7 h)

Tous les matériaux obtenus sont donc des microcomposites de kaolin dans une matrice polyisoprène.

3.3.2 Analyses Thermogravimétriques (ATG)

Des échantillons de polymères composites, de polymères purs, et de polymères obtenus en présence de kaolin sec, ont été analysés par ATG, afin d'évaluer les propriétés thermiques, et l'influence du kaolin présent dans la matrice polymère sur ces propriétés.
Sur les figures 5 et 6 sont représentées les courbes de perte de masse en fonction de la température, pour les polymères obtenus à partir des pré-catalyseurs $Nd(OAr^*)_3$ et NdV_3.
Nous pouvons constater que les polymères purs ont une masse résiduelle beaucoup moins importante (≈ 10%) que les polymères préparés avec du kaolin sec ou du KMAO.
Les polymères préparés en présence de kaolin sec ont une masse résiduelle (≈ 30%) inférieure à la masse résiduelle des polymères composites préparés avec le KMAO (≈ 67% pour le $Nd(OAr)_3$ et ≈ 40% pour le NdV_3).
A partir de la courbe de dégradation du polymère composite obtenu en présence de KMAO (à partir du pré-catalyseur $Nd(OAr^*_3)$, figure 5), nous pouvons extrapoler que le composite est constitué de 72% d'argile et 28% de polyisoprène (en masse), ce qui diffère

du rapport initial KMAO/isoprène mis en jeu pour les polymérisations (27%/73%). Cependant, la quantité inorganique présente dans le polymère composite préparé à partir du versatate de néodyme en présence de KMAO, est beaucoup moins importante, 38% d'argile et 62% de polyisoprène (ce qui est légèrement différent des quantités initiales 27% KMAO/73% isoprène).

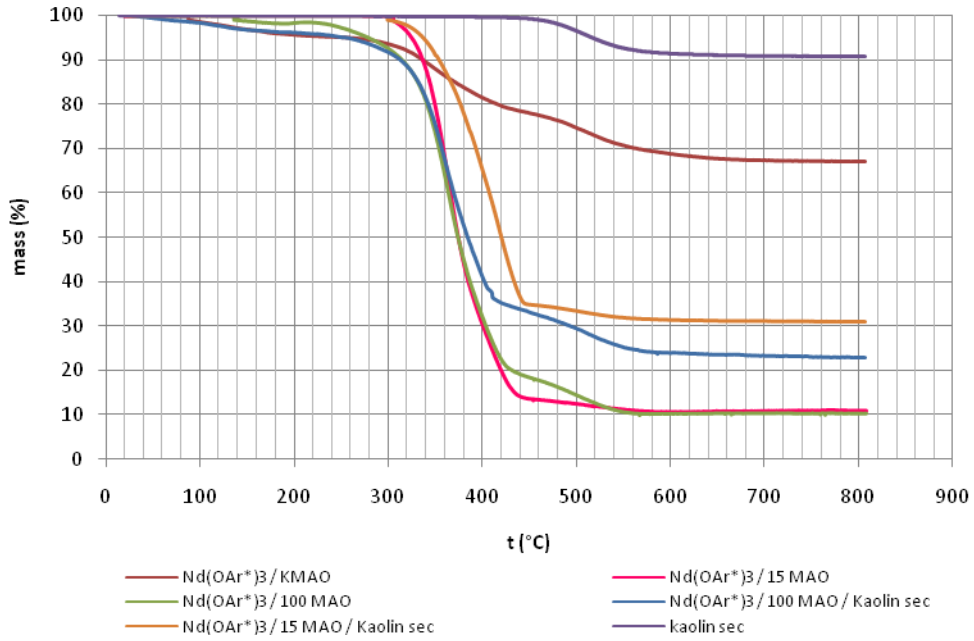


Figure 18 – Superposition des courbes ATG (sous atmosphère inerte, 5 °C/min), des polymères obtenus à partir du précatalyseur Nd(OAr*)$_3$, en présence ou en l'absence de kaolin.

La figure 18 montre des différences au niveau des zones de températures de dégradation. Les polymères obtenus avec 100 équivalents de MAO (en présence de kaolin sec, ou sans kaolin), présentent une dégradation située dans la fourchette 240-580 °C, tandis que les polymères obtenus avec 15 équivalents de MAO, en l'absence et en présence de kaolin sec, présentent une dégradation située entre 280 et 600 °C et 280 et 560 °C, respectivement. En conséquence, la présence du kaolin sec n'influence pas la température de dégradation du polymère. En revanche, le polymère obtenu avec le MAO supporté sur kaolin présente une dégradation située dans une gamme de températures beaucoup plus large, 240-680 °C, et décalée vers les hautes températures. Ce décalage de la température de dégradation d'un polymère composite a déjà été observé par Liao, pour des composites de butadiène, isoprène et styrène-butadiène[14]. Parmi ces matériaux, le composite à base de polyisoprène était celui qui présentait la stabilité thermique la plus faible, en raison

d'après l'auteur de moindres interactions entre la matrice polymère et l'argile. Les images MET montraient effectivement une moindre dispersion dans la matrice polymère.
Nous présentons ci-dessous un tableau où sont indiquées les températures initiales (T_i) et finales (T_f) de dégradation.

Tableau 37 – Températures de dégradation des composites et des polymères obtenus à l'aide des systèmes homogènes, à base de Nd(OAr*)$_3$

Entrée	Co-catalyseur	T_i (°C)	T_f (°C)	$T_{1/2}$ (°C)	Masse Résiduelle (%)
73	15 MAO	280	560	420	11
3	100 MAO	240	580	410	10
64	KMAO	240	680	460	67
71	100 MAO kaolin sec	240	580	410	23
75	15 MAO kaolin sec	280	580	430	30

Pour les polymères obtenus à partir du versatate de néodyme (figure 19), la présence de kaolin sec ne montre pas davantage une influence notable sur la dégradation thermique. Cependant que le composite à base de KMAO présente, comme dans le cas du phénate, une gamme de températures assez large, de 220 à 600 °C.

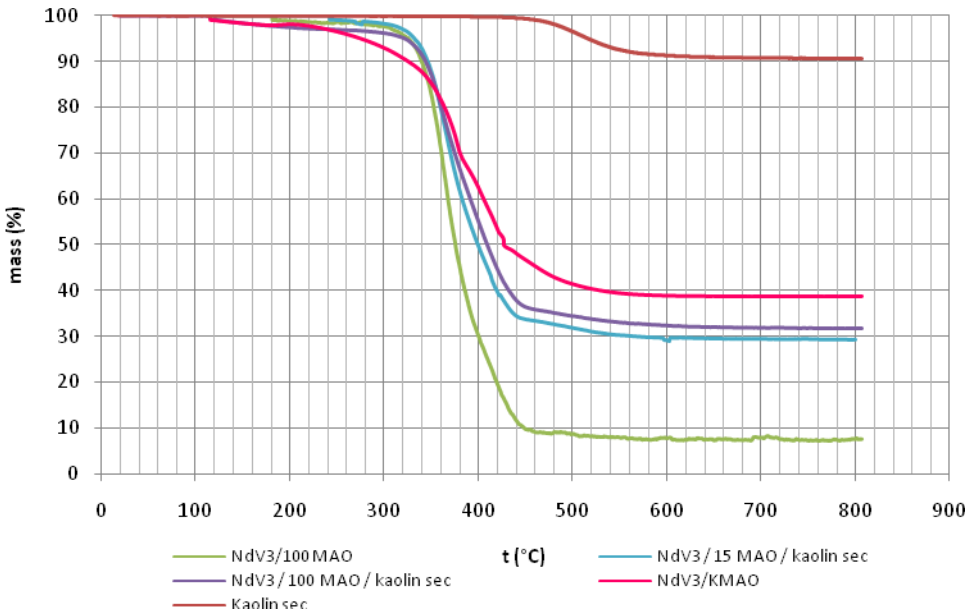


Figure 19 - Superposition des courbes ATG (sous atmosphère inerte, 5 °C/min), des polymères obtenus á partir du pré-catalyseur NdV_3

Tableau 38 - Températures de dégradation des composites et des polymères obtenus à l'aide des systèmes homogènes, à base de NdV_3

Entrée	Co-catalyseur	T_i (°C)	T_f (°C)	$T_{1/2}$ (°C)	Masse Résiduelle (%)
1	100 MAO	190	600	395	7
70	KMAO	220	600	410	38
72	100 MAO kaolin sec	220	600	410	31
76	15 MAO kaolin sec	240	600	420	29

La dispersion d'une argile dans une matrice polymère peut en fait conférer au matériau qui en résulte deux types de comportements thermiques antagonistes, qui vont dépendre directement de la quantité d'argile présente dans le polymère, et aussi de la manière selon laquelle l'argile est dispersée (si elle est exfoliée, intercalée ou bien simplement mélangée) : une quantité d'argile faible a un effet positif en augmenter la stabilité thermique par effet barrière, tandis que un composite fortement chargé présentera une stabilité thermique plus faible à cause d'un effet « promoteur » de la dégradation, induite et amplifiée par la charge minérale [16]. Il est difficile de trancher dans notre cas, mais il semble évident que la dispersion (et a fortiori l'exfoliation) n'est pas optimisée.

3.3.3 Calorimétrie différentielle à Balayage (CDB)

A partir de la calorimétrie différentielle à balayage, nous pouvons comparer les températures de transition vitreuses (Tg) des polyisoprènes préparés avec des catalyseurs homogènes (pour des polymères de propriétés comparables, c'est à dire présentant des grandeurs macromoléculaires et une stéréorégularité proches) et des polyisoprènes composites obtenus en présence de KMAO, ou de kaolin sec.

Le fait d'effectuer les polymérisations en présence de kaolin sec ne change rien au niveau des températures vitreuses, tandis que quand les polymères sont obtenus à partir d'un système catalytique comportant du KMAO, et ce indépendamment des microstructures des polymères, les températures de transition vitreuse augmentent. Cette augmentation de Tg est en accord avec le comportement attendu[17].

[16] NIKKHAH, S. J.; RAMAZANI A.S.A. ; BANIASADI, H. ; TAVAKOLZADEH, F. ; *Mater. Des.*, **2009**, *30*, 2309-2315

[17] LIAO, M.; SHAN, W.; ZHU, J.; LI, Y.; XU, H.; *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **2005**, *43*, 1344-1353

Tableau 39 – Influence de la présence du kaolin sec et du kaolin provenant du KMAO sur les températures vitreuses des polymères à base de Nd(OAr*)$_3$

Entrée[a)]	Pré-Catalyseur	Co-Catalyseur	T* (°C)	T (°C)	1,4-*cis* (%)	1,4-*trans* (%)	$Mn_{exp}x10^{-3}$[c)] (g/mol)	Tg (°C)
73	Nd(OAr*)$_3$	15 MAO	-	60	39,8	56,7	127,9	-73,2
75	Nd(OAr*)$_3$	15 MAO Kaolin sec	-	60	40,7	56,1	148,0	-73,2
3	Nd(OAr*)$_3$	100 MAO	-	60	35,2	61,0	57,6	-73,6
71	Nd(OAr*)$_3$	100 MAO Kaolin sec	-	60	39,7	57,1	-	-72,0
64	Nd(OAr*)$_3$	KMAO	60	60	87,7	6,7	42,8	-68,6
66	Nd(OAr*)$_3$	KMAO	60	80	49,6	44,7	45,1	-68,2
65	Nd(OAr*)$_3$	KMAO	80	60	84,3	11,1	20,2	-68,8
70	NdV_3	KMAO	60	60	90,2	5,3	215,5	-68,3

L'effet de la présence du KMAO est notable, permettant une augmentation de Tg d'environ 5 °C, pour des polymères à taux de 1,4-*cis* plus élevé, sachant que l'augmentation du taux de *cis* doit quant à elle déplacer les Tg vers des valeurs plus négatives.

3.3.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

A partir des images de microscopie électronique à balayage nous pouvons observer une nette différence de texture.

Indépendamment du pré-catalyseur utilisé, pour les polymères préparés en présence de KMAO, nous vérifions que ceux-ci présentent des textures avec des particules et/ou agglomérats (de dimensions de l'ordre de 10 μm), qui contrastent avec les textures des polymères obtenus avec des systèmes homogènes, où cette dernière est beaucoup plus homogène et uniforme.

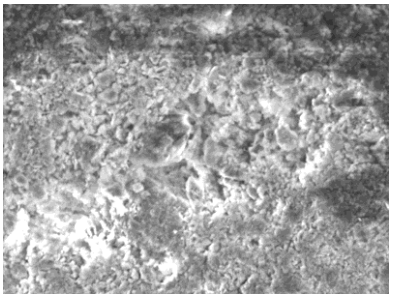
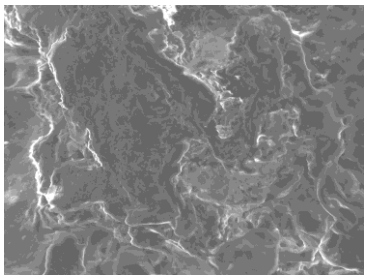
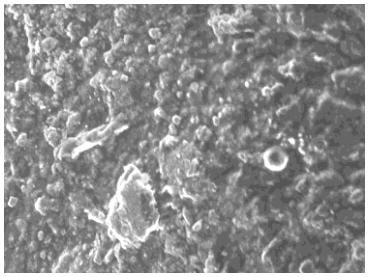
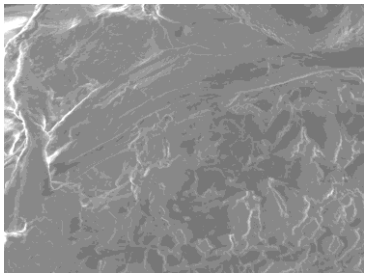
	
$Nd(OAr^*)_3$ / KMAO (M147)	$Nd(OAr^*)_3$ / 100 MAO (M250)
	
NdV_3 / KMAO (M175)	NdV_3 / 100 MAO (M251)

Figure 20 – Images MEB des polymères obtenus en présence de kaolin traitée avec MAO (KMAO), et en l'absence de kaolin (132 µm, grossissement x 1000)

Donc ceci confirme qu'il s'agit bien de micro-composites polyisoprène/kaolin.

3.4 Conclusion

Par un traitement simple avec le méthylaluminoxane, nous avons supporté ce co-catalyseur à la surface du kaolin, puis nous l'avons fait réagir avec le précurseur de néodyme, suivi de l'addition du monomère.

Cette méthode nous a permis d'accéder aux premiers polyisoprènes micro-composites 1,4-*cis* stéréoréguliers (plus de 90 %).

Cette stéréorégularité élevée en 1,4-*cis* contraste nettement avec celle des polymères obtenus à l'aide de systèmes homogènes (≈ 60 % 1,4-*trans*). Un tel « effet argile » n'a à notre connaissance jamais été décrit dans la littérature.

Cependant, les réactions de polymérisation sont beaucoup plus lentes, à cause de la présence du composé inorganique, et du milieu très hétérogène. Cette hétérogénéité du milieu implique la mise en oeuvre d'un temps de maturation, pendant lequel le pré-catalyseur réagit avec le co-catalyseur supporté. La température à laquelle se déroule cette activation s'est avérée très importante, puisque cette dernière peut influencer le type et la quantité d'espèces actives qui se forment, et en conséquence ce paramètre s'avère très influent sur la conversion, comme sur la sélectivité. Malheureusement, nous n'avons pas pu tester l'influence du temps de maturation, et cela doit faire partie d'études complémentaires à mener dans le futur.
Il est à noter également que l'utilisation du phénate de néodyme dans ce contexte, qui s'était révélé un précatalyseur « single-site » dans les conditions homogènes, permet ici en présence de kaolin de conserver une relative homogénéité de distribution macromoléculaire (polymolécularité souvent inférieure à 3, et courbes plutôt monomodales).

L'augmentation de la température de transition vitreuse Tg indique que le kaolin joue un rôle de charge relativement dispersée au sein de la matrice polyisoprène, donnant des matériaux plus cohésifs. Ces matériaux présentent une texture hétérogène, d'après les images MEB, contrastant avec la structure lisse des polymères purs.
Si le MAO supporté sur kaolin montre une forte influence sur la sélectivité, le kaolin sec dans les polymérisations homogènes n'apporte aucun changement sur la microstructure, ni sur la température de transition vitreuse, ni même sur la température de dégradation des polymères.

L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis conclure sur l'existence de kaolin dans la matrice polymère mais celui-ci n'est apparemment ni exfolié, ni intercalé. Ceci peut être attribué à la structure d'origine du kaolin. Rappelons que le kaolin est constitué de couches simples octaédriques d'alumine et de couches simples tétraédriques de silice, superposées de façon alternée, avec un plan d'oxygène d'un côté, et avec les groupes hydroxyles de l'autre. Les oxygènes d'un feuillet et les –OH des feuillets précédents forment des liaisons de type hydrogène. Il s'avère donc difficile d'intercaler ou d'exfolier le kaolin dans ce cas, s'il n'est pas modifié par ajout d'un additif organique. Comme il a été indiqué sur le chapitre 1, les argiles sont souvent modifiées de façon organique,

induisant un gonflement de l'argile, donnant des composites intercalés ou exfoliés[18,19]. Ceci pourra être une autre méthode à utiliser à fin d'essayer d'exfolier le kaolin dans la matrice de polyisoprène.

Malgré le fait que le kaolin ne soit pas associé de façon intime avec la matrice polymère, il n'en demeure pas moins que cette étude montre que la polymérisation *in situ* à base de kaolin non modifié, supporté avec MAO et en association avec le phénate ou le versatate de néodyme, permet l'obtention de microcomposites de polyisoprène 1,4-*cis* stéréoréguliers.

[18] CHEN, B.; EVANS, J. R. G.; GREENWELL, H. C.; BOULET, P.; COVENEY,P. V.;BOWDEN, A. A.; WHITING, A.; *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 568-594

[19] LIU X.; ZHANG, H. ;, YANG, Z. ; HA, C.; *Chinese Science Bulletin*, **2005,** *50(13),* 1320—1325

Chapitre 4

« Metal-Organic Frameworks » comme catalyseurs Ziegler-Natta pour la polymérisation de l'isoprène

CHAPITRE 4 : « Metal-Organic Frameworks » comme catalyseurs Ziegler-Natta pour la polymérisation contrôlée de l'isoprène

4.1 Introduction

Comme rappelé dans le cadre de l'introduction générale à ce travail, il est connu que les carboxylates de lanthanides combinés à des co-catalyseurs aluminiques constituent des catalyseurs de polymérisation efficaces vis-à-vis des diènes conjugués[1]. Dans ce contexte, une étude a été développée afin d'évaluer l'efficacité de MOFs de type carboxylates de néodyme, comme pré-catalyseurs de polymérisation de l'isoprène.
Notre idée de départ consistait :
- à vérifier si les MOFs pouvaient constituer des pré-catalyseurs efficaces
- à étudier l'influence de la nature des MOF, notamment leur porosité, sur les caractéristiques physico-chimiques des polymères obtenus
- à préparer le cas échéant des polymères composites par intégration (ou non) de résidus MOF dispersés dans la matrice polymère.

Dans ce travail, deux types de MOFs, de porosité différente, on été utilisés : le MIL-103(Nd)[2] (poreux) et le MIL-81(Nd)[3] (non poreux), afin d'évaluer et d'analyser l'impact des propriétés physiques sur les performances catalytiques.

Tout les deux sont des structures 3D, construits à partir d'unités organiques (1,2,4-benzènetricarboxylate (1,2,4-BTC) ou 1,3,5-benzènetrisbenzoate (1,3,5-BTB) pour le MIL-81 et le MIL-103 respectivement) (schéma 22) liées au métal (dans ce cas le néodyme), et de molécules d'eau coordonnées (qui peuvent être éliminées simplement sous vide) (schéma 23).

[1] FISCHBACH, A.; ANWANDER, R.; *Adv. Polym. Sci.*, **2006**, *204*, 155–281

[2] SURBLE, S.; SERRE, C.; MILLANGE F.; FEREY, G.; *Solid State Sci.*, **2006,** *8*, 413-417

[3] DEVIC, T.; SERRE, C.; AUDEBRAND N.; MARROT J.; FÉREY, G.; *J. Am. Chem. Soc*. **2005**, *127*,12788-12789

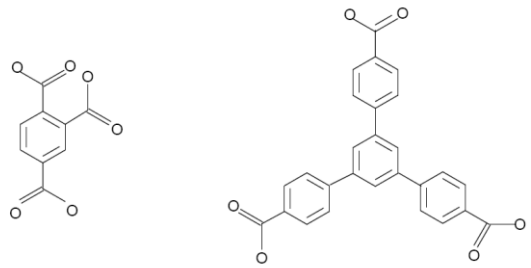


Schéma 22 - Unités organiques : 1,2,4-BTC et 1,3,5 –BTB

Ces deux types de MOFs montrent des porosités très différentes. Le solide MIL-81(Nd) est un solide dense, alors que le deuxième solide, MIL-103(Nd), possède de larges pores unidimensionnels qui lui confèrent une aire spécifique importante (1000 m^2/g).

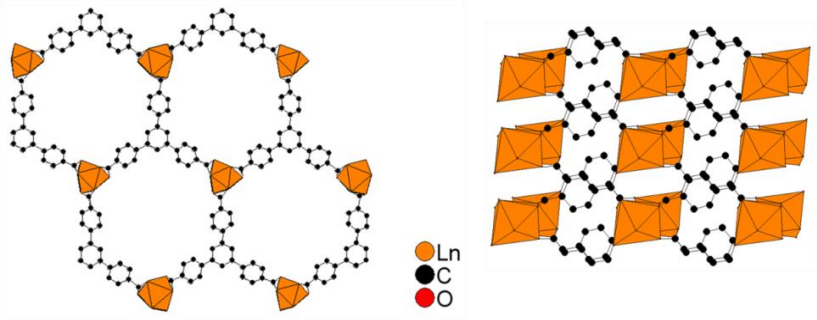


Schéma 23 - a) vue du MIL-103 le et b) vue du MIL-81

Les travaux de recherche effectués ont consisté à utiliser différents co-catalyseurs, parmi ceux étudiés communément dans la littérature, à base d'aluminium (MAO, MMAO, etc…), ou de magnésium (BEM), et d'évaluer leurs performances, en jouant sur certains paramètres de réaction tels que la température de réaction, le pourcentage de co-catalyseur ajouté, le temps de réaction, etc…

Nous n'avons pas considéré l'influence de la granulométrie du MOF, qui serait, tout comme la porosité, un paramètre à étudier.

4.2 Polymérisation de l'isoprène avec le MIL-103(Nd)

Le solide MIL-103(Nd) s'avère être le pré-catalyseur le plus efficace parmi les deux testés. Il est très probable qu'en tant que (poly)carboxylate de néodyme il réagisse avec l'aluminium du co-catalyseur, comme pour les carboxylates conventionnels[4] pour conduire à une espèce catalytique active (schéma 24).

[4] WILSON, D. J.; *Polym. Inter.*, **1996**, *39*, 235-242

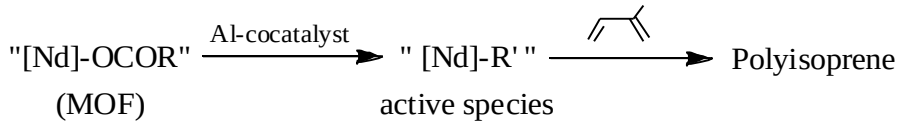


Schéma 24 – Activation du MOF-Nd avec un co-catalyseur à base d'aluminium

Il est à noter que toutes les expériences effectuées avec ce co-catalyseur ont permis d'obtenir du polyisoprène, et que celui-ci est constitué majoritairement d'unités 1,4-c*is*.

En général, pour réaliser les tests de polymérisation, le pré-catalyseur, le solvant et le co-catalyseur, ont été laissés sous agitation environ 20 min (temps de maturation, ceci sera discuté dans la section 4.2.8) à température ambiante, avant d'ajouter le monomère.

4.2.1 Influence de la nature du co-catalyseur

Différents co-catalyseurs ont été testés : les co-catalyseurs aluminiques, comme le méthylaluminoxane (MAO), le méthylaluminoxane modifié (MMAO), le triisobutylaluminium ($Al^{i}Bu_3$ ou TIBA) en système ternaire avec une source de chlore, le chlorure de diéthylaluminium ($AlEt_2Cl$), et un co-catalyseur à base de magnésium, le n-butyléthylmagnesium (BEM).

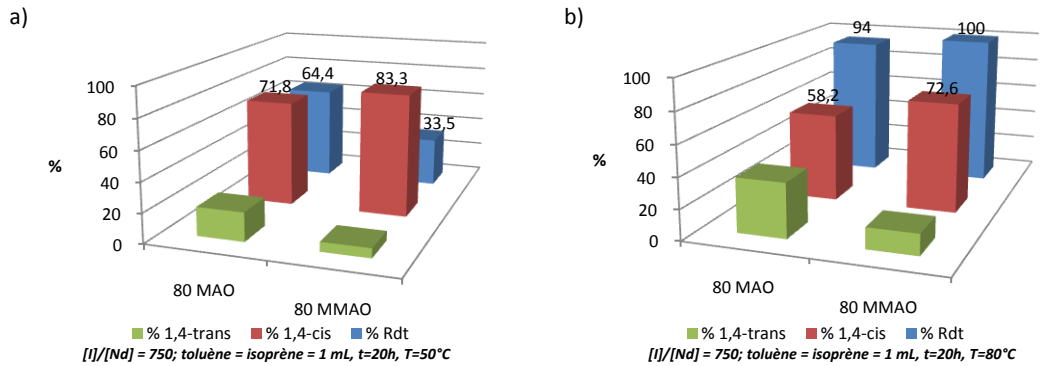
Conversion et sélectivité

Parmi tous les co-catalyseurs testés, les aluminiques présentent le meilleur compromis entre le rendement total et la sélectivité en 1,4-*cis*.

En revanche, le co-catalyseur à base de magnésium (BEM) a montré une stéréosélectivité 1,4-*trans* très intéressante (97%), tandis qu'avec le système $Al^{i}Bu_3$ / $AlEt_2Cl$, la sélectivité est également nettement 1,4-*cis* (89%). Mais en raison de la faible conversion obtenue en monomère avec ces derniers co-catalyseurs (environ 3%, et 1,5%, respectivement), nous nous sommes focalisés sur les deux aluminoxanes.

Généralement, quand les carboxylates de néodyme sont combinés avec des co-catalyseurs à base d'aluminium, les polyisoprènes obtenus présentent une stéréorégularité

plutôt de type *cis*-[5]. Comme attendu, on constate (graphique 36) que le Mil-103(Nd) conduit à un polymère majoritairement *cis*-régulier (d'après la RMN ^{1}H et ^{13}C), et ce quels que soient le co-catalyseur choisi (MAO ou MMAO), et la température de polymérisation (50 °C ou 80 °C).



Graphique 36 - Influence de la nature du co-catalyseur sur la conversion et sur la sélectivité : a) avec MAO, b) avec MMAO ; pour le MIL-103(Nd)

Sur les deux graphiques une différence sur la sélectivité en 1,4-*cis* est observée. Le MMAO permet d'obtenir des polymères nettement plus *cis*-stéréoréguliers, et ceci indépendamment de la température, par rapport au MAO.

Cependant, il est à noter que la température joue un rôle important dans la polymérisation car le taux de 1,4-*cis* est plus important à 50 °C qu'à 80 °C, et ce indépendamment de l'aluminoxane utilisé. Ce paramètre sera donc étudié par la suite.

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Les chromatogrammes (chromatographie d'exclusion stérique, CES) montrent souvent des courbes assez larges, présentant un caractère multimodal. Il s'avère que ces systèmes sont assez difficiles à contrôler de ce point de vue (tableau 40).

[5] FRIEBE, L.; NUYKEN, O.; OBRECHT, W.; *Adv. Polym. Sci.*, **2006**, *204*, 1-154

Tableau 40 – Variation des grandeurs macromoléculaires selon le type de co-catalyseur, pour le MIL-103(Nd)

Entrée[a)]	Co-Catalyseur	T (°C)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Ip[e)]
77	80 MAO	50	64,4	58,5	32,6	4,7 Multimodal
78	80 MMAO	50	33,5	49,9	16,9	4,1 Multimodal
79	80 MAO	80	94,0	45,7	47,6	2,2 Bimodal
80	80 MMAO	80	100	17,2	50,6	3,1 Multimodal
81[f)]	40 Al^iBu_3 / 2 $AlEt_2Cl$	80	1,5	-	-	-

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd] = 750; V(toluène) = V(isoprène) = 1 mL ; t = 20 h

b) Calculé à partir du polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc} = m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité. Ip = Mw/Mn

f) Quantité de polymère insuffisante pour réaliser la CES

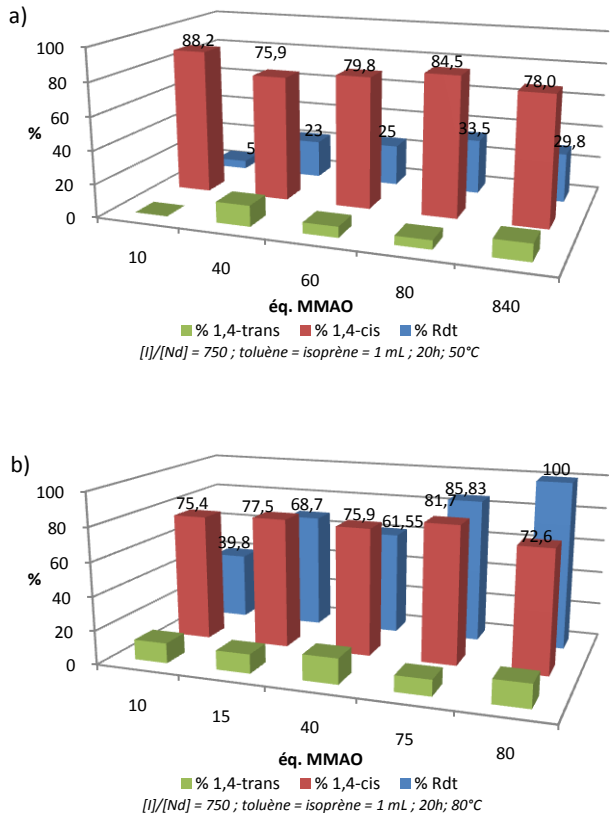
La taille des chaînes de polymère n'est pas uniforme car les indices de polymolécularité (Ip) varient entre 2 et 5. On peut par conséquent avancer l'existence de plusieurs espèces actives qui interviennent dans la polymérisation de l'isoprène, (tableau 40).

4.2.2 Influence de la quantité de co-catalyseur

Etant établi que le MMAO était le co-catalyseur le plus *cis*-spécifique, une étude de la variation du rapport [Nd]/[Al] a été réalisée.

Conversion et sélectivité

En faisaient varier le rapport [Nd]/[Al] de 10 à 840, pour le MMAO (pour un rapport [Nd]/[Al] = 1, on n'obtient pas de polymère à 50 °C on constate que le taux de 1,4-*cis* se situe entre 76 et 88% à 50°C et entre 73% et 78% à 80 °C. On peut dire que la température de 50°C constitue une température de compromis, car on obtient une sélectivité en 1,4-*cis* sensiblement plus élevée à une température de 80 °C, même si les rendements sont bien meilleurs (en moyenne pour les tests réalisés, à 50 °C, 23% de conversion et 81% en 1,4-*cis*, contre 71% de conversion et 76% de 1,4-*cis* à 80 °C).



Graphique 37 - Influence de la quantité de co-catalyseur MMAO sur la conversion et sur la sélectivité : a) 50 °C, b) 80 °C ; pour le MIL-103(Nd)

D'après les résultats obtenus (graphique 37), les conditions opératoires pour ce système offrant le meilleur compromis rendement/sélectivité, sont : 80 équivalents de MMAO (à 50 °C, Rdt = 33,5%, taux de 1,4-*cis* = 84,5%; à 80 °C, Rdt = 100 %, et taux de 1,4-*cis* 72,6%), pour un rapport [Isoprène]/[Nd] = 750.

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Quelque soit la température de polymérisation (tableau 41), si l'on augmente le rapport [MMAO]/[Nd], les masses molaires diminuent. Le fait d'augmenter la concentration de co-catalyseur fait passer la polymolécularité d'environ de 2 à 4, voire 6 selon la quantité d'aluminique et la température de polymérisation.

Tableau 41 - Variation des masses molaires selon la quantité de co-catalyseur**, pour le MIL-103(Nd)**

Entrée[a)]	[MMAO]/[Nd]	T (ºC)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Ip[e)]
82[f)]	10	50	5,0	-	2,5	-
83	15	50	13,0	300,4	6,6	2,20 Bimodal
84	40	50	23,0	55,8	11,6	3,39 Multimodal
85	60	50	25,0	56,0	12,6	3,87 Multimodal
78	80	50	33,5	49,9	16,9	4,09 Multimodal
86	840	50	29,8	13,7	15,1	5,64 Multimodal
87	10	80	39,8	35,8	20,1	2,59 Multimodal
88	15	80	68,7	48,0	34,8	2,97 Bimodal
89	40	80	61,6	25,1	31,1	3,52 Multimodal
90	75	80	85,8	26,9	43,4	4,47 Bimodal
80	80	80	100	17,2	50,6	3,07 Multimodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd] = 750; V(toluène) = V(isoprène) = 1 mL ; t = 20 h

b) Calculé à partir du polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc} = m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité. Ip = Mw/Mn

f) Quantité de polymère insuffisante pour réaliser la CES

4.2.3 Influence de la température

Il a été rappelé précédemment que la température jouait en rôle crucial dans les réactions de polymérisation. Ainsi, une étude en température sur les deux co-catalyseurs aluminiques a été entreprise.

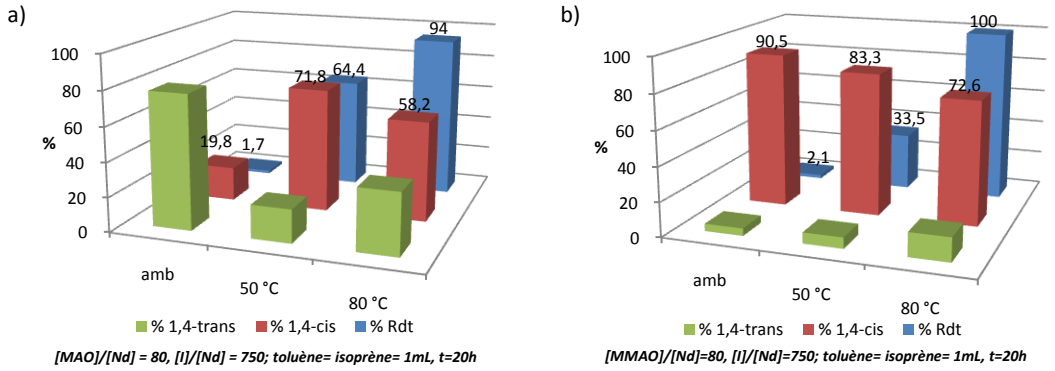
Conversion et sélectivité

Des polymérisations avec 80 équivalents de co-catalyseur, à différentes températures : 20 ºC (considérée comme température ambiante), 50 ºC et 80 ºC, ont été réalisées.

Comme prévu, une hausse de température a un effet clairement positif sur l'activité. A 80 ºC, avec les deux pré-catalyseurs, le rendement est proche de 100% (et

72,6 % *cis*), alors qu'à une température plus basse (T amb) on obtient un polymère à 90,5% 1,4-*cis* régulier, mais avec une très faible conversion (2%), (graphique 38.b)).

Cet effet de la température, positif sur le rendement mais négatif sur la sélectivité 1,4-*cis*, est en accord avec les résultats précédemment reportés[6,7].



Graphique 38 - Influence de la température sur la conversion et sur la sélectivité : a) avec MAO, b) avec MMAO, pour le MIL-103(Nd)

Le fait d'augmenter la température permet a priori une meilleure efficacité d'activation des sites Nd, et on peut avancer l'hypothèse que le co-catalyseur active des sites qui sont moins accessibles à basse température. Par conséquent, on obtient une conversion plus élevée en monomère.

Au contraire, la sélectivité 1,4-*cis* diminue avec la température. A basse température la formation d'un polymère 1,4-*cis* est favorisée. Une interprétation serait que les monomères s'insèrent dans la chaîne de polymère via une coordination au métal en *s-cis*, générant une espèce active de type *anti*. Cette conformation est favorisée cinétiquement, tandis que la conformation *syn*, qui favorise la formation du polyisoprène 1,4-*trans*, est favorisée thermodynamiquement, d'où une augmentation de la quantité de motifs 1,4-*trans*[8]. En plus de ce phénomène, nous proposons l'interprétation suivante : l'augmentation de la température pourrait favoriser la pénétration de monomères à

[6] LONGO, P.; GUERRA, G.; GRISI, F.; PIZZUTI, S.; ZAMBELLI, A.; *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, *199*, 149-154

[7] OEHME A.; GEBAUER U.; GENRKE, K.; LECHNER, D.; *Angew. Makromol. Chem.* , 1**996**, *235*, 121-130

[8] a) MONAKOV, Y. B.; SABIROV, Z. M.; URAZBAEV, V.N; EFIMOV, V. P.; *Kinetics and Catalysis*, **2001**, *42(3)*,310-316; b) ROBERT, D.; ABINET, E.; SPANIOL, T. P.; OKUDA, J.; DOI: 10.1002/chem.200901616

l'intérieur des pores, ces derniers s'arrangeant alors en conformation *s-η⁴-trans* (effet de confinement dans les pores)[9]. D'où une explication de l'origine des motifs 1,4-*trans* dans la chaîne de polyisoprène majoritairement 1,4-*cis*. Ceci devra être confirmé par la suite avec l'utilisation d'un pré-catalyseur non poreux.

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

L'augmentation de la température ne permet pas non plus de contrôler les masses molaires. On constate que celles-ci diminuent, alors qu'augmentent les indices de polymolécularité (tableau 42).

Tableau 42 - Variation des masses molaires avec la température, pour le MIL-103(Nd)

Entrée[a)]	Co-Catalyseur	T (°C)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10⁻³ [3c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10⁻³ [3d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
91[f)]	80 MAO	Amb	1,7	-	0,8	-	-
77	80 MAO	50	64,4	58,5	32,6	55,7	4,7 Multimodal
79	80 MAO	80	94,0	45,7	47,6	104,2	2,2 Bimodal
92	80 MMAO	Amb	2,1	105,9	1,1	1,0	1,8 Bimodal
78	80 MMAO	50	33,5	49,9	16,9	33,9	4,1 Multimodal
80	80 MMAO	80	100	17,2	50,6	294,0	3,1 Multimodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd] = 750; V(toluène) = V(isoprène)= 1 m ; t = 20 h

b) Calculé à partir du polymère isolé et sec

c)Déterminé par CES

d) Mn_{calc} = m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité. Ip = Mw/Mn

f) Quantité de polymère insuffisante pour réaliser la CES

A température ambiante (entrée 92), l'indice de polymolécularité est de 1,8, valeur inférieure à celles déterminées pour des températures plus élevées. Les températures élevées contribuent à l'existence de plusieurs espèces actives et ainsi à la formation de polymères ayant des tailles de chaînes non uniformes, et donc des indices de polymolécularité étendus[10]. De ce fait, on constate que l'augmentation de la température

[9] KITAGAWA, S., *et al*, *J. Am. Chem Soc.*, **2008**, *130*, 6781-6788

[10] ODIAN G., *« La polymerisation, Principes et Applications »*, publié par J. Wiley & Sons, Inc, Polytechnica, New York, **1994**

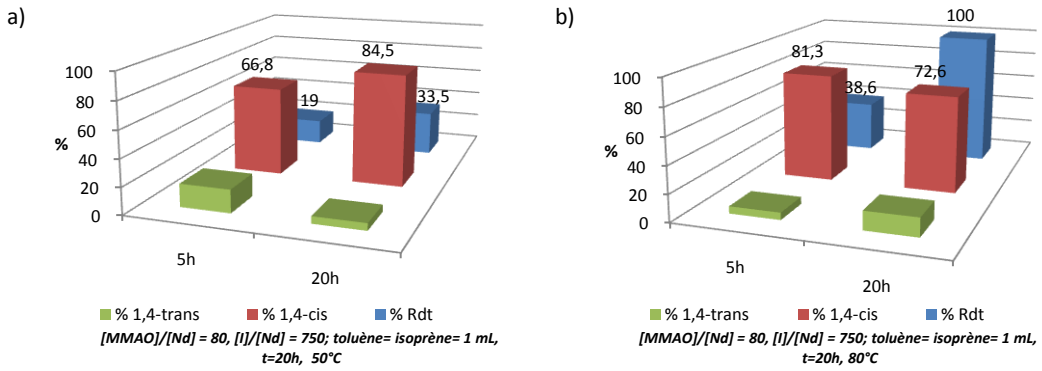
augmente aussi l'efficacité d'amorçage (tableau 42), ce qui peut être dû aussi à des réactions de transfert avec l'aluminium du co-catalyseur (voir p. 82 le schéma présentant l'illustration de ce transfert). De telles réactions de transfert entre un lanthanide et un dérivé aluminique ont déjà été rapportées à plusieurs reprises dans la littérature, en polymérisation des diènes conjugués[11].

4.2.4 Influence du temps de polymérisation

Le temps de polymérisation permet généralement d'améliorer le rendement en polymère tout en conservant la sélectivité, pour un processus vivant (donc sans réactions de terminaison non contrôlées)[12].

Conversion et sélectivité

L'étude de la variation de la durée de polymérisation, pour deux températures différentes (à 50°C et à 80°C), montre des résultats très intéressants (graphiques 39.a), b). Tout d'abord, comme attendu, le fait d'augmenter le temps de polymérisation permet d'augmenter le rendement. Mais cette variation de rendement a un effet beaucoup plus marqué quand la température de la réaction augmente.



Graphique 39 - Influence de la durée de polymérisation sur la conversion et sur la sélectivité : a) à 50 ºC, b) à 80 ºC ; pour le MIL-103(Nd)

[11] FRIEBE, L.; NUYKEN, O.; WINDISCH, H.; OBRECHT, W.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, *203*, 1055-1064

[12] Voir par exemple : TERRIER, M. ; VISSEAUX, M. ; CHENAL, T. ; MORTREUX, A. ; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 2400-2409

Bien que le rendement augmente avec la durée de polymérisation, la sélectivité des deux isomères varie quant à elle de façon très aléatoire : à 50 °C la sélectivité en 1,4-*cis* augmente lorsque le temps de réaction passe de 5 h a 20 h (de 66,8 à 84,5 % *cis*), tandis qu'à 80 °C elle diminue (de 81,3 à 72,6 %).

Il semble qu'il faille maintenir le système pendant un temps suffisamment long à 50 °C pour activer tous les sites *cis*- régulateurs. En revanche, à 80 °C, on peut commencer à induire de l'isomérie « *syn-anti* » qui produit le produit thermodynamique 1,4-*trans*. La deuxième hypothèse à cette température est qu'il y a un "effet pores" (déjà évoqué plus haut, dans la section § 4.2.3, influence de la température) : avec le temps, de plus en plus de molécules de monomère pourraient accéder aux pores, ce qui se traduirait, par effet de confinement, à une augmentation du taux d'unités 1,4-*trans*.

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Lorsque le temps de polymérisation augmente, on constate une diminution des masses molaires ainsi que de l'indice de polymolécularité, notamment à une température de 80 °C (entrée 94 *vs* entrée 80). A 50 °C, l'augmentation de la durée de réaction est supposée avoir le même effet, même si l'analyse CES n'a pas pu être réalisée en raison de l'insolubilité du polymère obtenu, ceci étant probablement lié soit à une masse molaire très élevée, soit à la formation de polymères réticulés.

Tableau 43 - Variation des masses molaires avec la durée de polymérisation, pour le MIL-103(Nd)

Entrée[a)]	T (°C)	t (h)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
93	50	5	19,0	-	9,6	-	Insoluble
78	50	20	33,5	49,9	16,9	33,9	4,09 Multimodal
94	80	5	38,6	24,4	19,5	80,1	3,45 Multimodal
80	80	20	100	17,2	50,6	294	3,07 Multimodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd = 750; [MMAO]/[Nd] = 80 ;V(toluène) = V(isoprène) = 1 mL ; t = 20 h

b) Calculé à partir du polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc} = m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité. Ip = Mw/Mn

f) Quantité de polymère insuffisante pour réaliser la CES

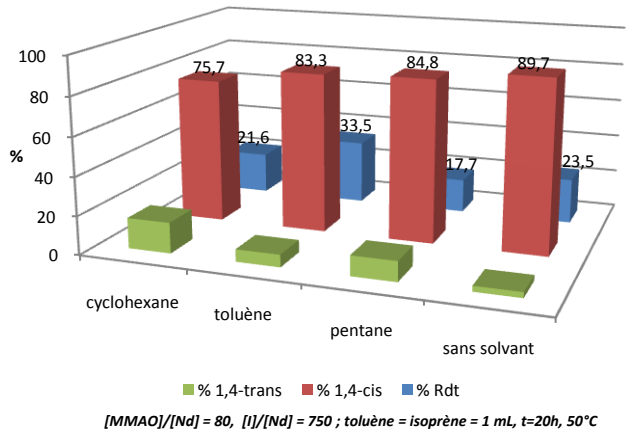
Cette diminution des masses molaires à 80 °C lorsque le temps de réaction augmente traduit la possibilité de réactions de transfert Nd – Al, comme déjà envisagé (chapitre 2).

4.2.5 Influence du solvant

La nature du solvant de polymérisation peut aussi influencer la nature et la quantité de polyisoprène obtenu. Le graphique 40 résume les résultats obtenus avec différents solvants.

Conversion et sélectivité

On constate que le toluène permet d'obtenir le meilleur compromis conversion/sélectivité.



Graphique 40 - Influence de la nature du solvant sur la conversion et sur la sélectivité, pour le MIL-103(Nd)

Le fait que l'expérience sans solvant conduise à un meilleur taux de 1,4-*cis* peut être lié à l'effet des pores du MIL-103(Nd). Lorsqu'il n y a pas des molécules de solvant dans le système, il n'y pas de compétition avec les molécules de monomère qui peuvent s'approcher des pores plus facilement, et probablement y pénétrer (voir la suite, sections 4.3 et 4.4). En revanche, la baisse de rendement peut être dû au manque de fluidité du système : les molécules de monomère auraient plus de difficulté à investir les pores, et ainsi à accéder aux sites actifs de polymérisation.

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Dans le cyclohexane, l'indice de polymolécularité est plus petit, ce qui suggère l'éventuelle existence d'un type de centre actif unique, ceci étant vérifié aussi par la faible efficacité d'amorçage (entrée 96, tableau 44).

Tableau 44 - Variation des masses molaires avec la nature du solvant, pour le MIL-103(Nd)

Entrée[a)]	Solvant	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3} [c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3} [d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
78	toluène	33,5	49,9	16,9	33,9	4,1 Multimodal
95	-	23,5	103,9	11,9	11,4	2,1 Bimodal
96	cyclohexane	21,6	160,4	10,9	6,8	1,7 Monomodal
97	pentane	17,7	213,6	9,0	4,2	1,9 Monomodal

a) Conditions expérimentales [MMAO]/[Nd] = 80; [I]/[Nd] = 750 ; V(toluène) = V(isoprène) = 1 mL ; t = 20 h ; T = 50 ºC

b) Calculé à partir du polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc} = m(PI)/(n(Nd))

d) Indice de polymolécularité Ip = Mw/Mn

Le fait que le meilleur compromis conversion/sélectivité soit obtenu quand le toluène est utilisé comme solvant peut être relié à sa polarité. Le pré-catalyseur a une nature polaire, un solvant plus polaire (moins apolaire) comme le toluène favorise la diffusion des molécules de monomère, par comparaison avec des solvants moins polaires, comme le pentane, par exemple.

4.2.6 Polymérisations sans solvant

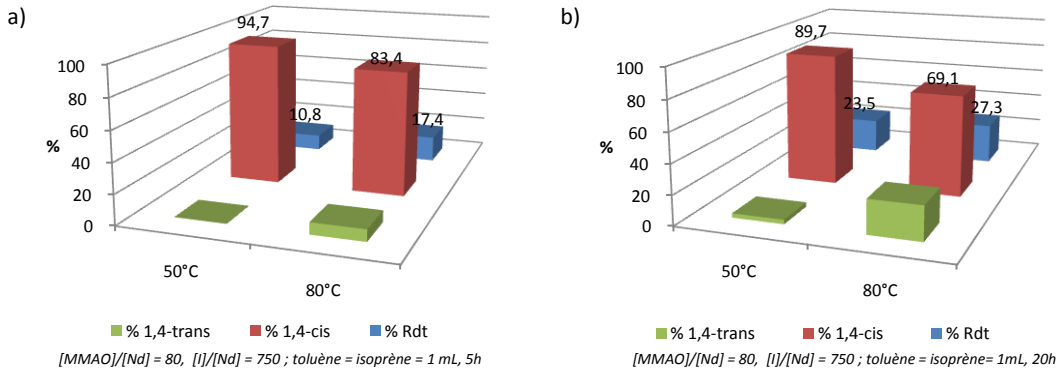
Afin d'approfondir les résultats par rapport à l'expérience préliminaire réalisée sans solvant (*vide infra* tableau 41) nous avons étudié l'influence de la température et du temps de polymérisation dans ces conditions.

Conversion et sélectivité

Même si le test sans solvant (entrée 95) a donné de bons résultats en termes de sélectivité du système, on constate qu'en faisant varier le temps de polymérisation et la température, le comportement est similaire à celui vérifié dans le toluène. Quelque soit le

temps de polymérisation, le taux de conversion en monomère augmente avec la température.

En revanche, en augmentant le temps de polymérisation la proportion de *trans* augmente, au détriment de la quantité de 1,4-*cis*. Ces résultats peuvent être justifiés par les phénomènes déjà proposés précédemment, l'isomérisation « *syn-anti* » et l'effet de confinement du monomère dans les pores proposé précédemment[9,13].



Graphique 41 - Influence de l'absence de solvant sur la conversion et sur la sélectivité : a) avec 5 h de temps polymérisation, b) avec 20 h de temps de polymérisation ; pour le MIL-103(Nd)

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Des résultats similaires sont obtenus en ce qui concerne les masses molaires et l'indice de polymolécularité. Avec la hausse de température, l'efficacité d'amorçage augmente (entrée 98 *vs* entrée 99, tableau 45), alors que la distribution s'élargit (1,9 à 4,7). On peut incriminer l'occurrence de réactions de transfert avec le co-catalyseur, d'où des masses molaires moins élevées. Avec l'augmentation de la température et avec le temps, la diversité d'espèces actives augmente aussi, d'où des courbes de CES, qui passent de monomodale à bimodale, et même à multimodale.

[13] a) TANAKA, D.; KITAGAWA, S.; *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 922-931; c) UEMURA, T.; HORIKE, S.; KITAGAWA, S.; *Chem. Asian.*, **2006**, *1-2*, 36-44

Tableau 45 - Variation des masses molaires en l'absence de solvant, pour le MIL-103(Nd)

Entrée[a)]	T (°C)	t (h)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
98	50	5	10,8	110,9	5,5	4,9	1,9 Monomodal
95	50	20	17,4	103,9	11,9	11,4	2,1 Bimodal
99	80	5	23,5	66,7	8,8	13,2	4,7 Bimodal
100	80	20	27,3	11,1	13,8	124,7	3,3 Multimodal

a) Conditions expérimentales [MMAO]/[Nd] = 80, [I]/[Nd] = 750 ; V(isoprène) = 1 mL ; sans solvant

b) Calculé à partir du polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc} = m(PI)/(n(Nd))

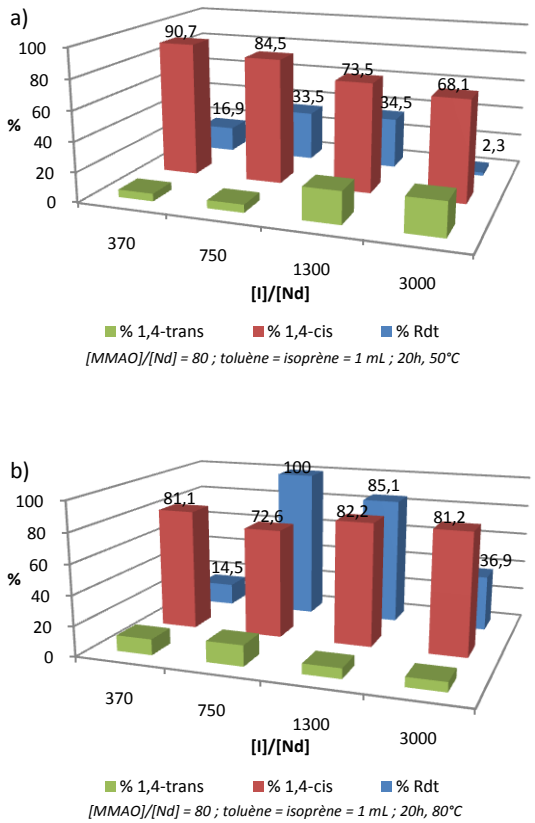
e) Indice de polymolécularité Ip = Mw/Mn

4.2.7 Influence de la quantité de monomère

Afin d'évaluer l'influence de la concentration de monomère, quelques tests en faisant varier cette concentration, à 50 °C et 80 °C, avec 80 équivalents de MMAO sont décrits ici.

Conversion et sélectivité

A partir des résultats obtenus (graphiques 42.a) et b)), on constate qu'à 50 °C, le rendement en polymère augmente d'une façon régulière avec la quantité d'isoprène. Le rendement (en bleu sur le graphique) augmente pour un rapport [monomère]/[catalyseur] = 750, se maintient pour 1300 équivalents de monomère, mais devient ensuite plutôt faible au-delà de 1300 équivalents. Le fait que le rendement diminue dans un tel contexte peut être dû à la présence d'une plus grande quantité d'impuretés capables de désactiver le système. En revanche, la quantité de 1,4-*cis* diminue, au profit de la formation de polyisoprène 1,4-*trans* : on peut avancer l'idée que la grande quantité de monomère présent déplace l'équilibre de pénétration dans les pores, au bénéfice de ce processus, ce qui se traduit par l'augmentation d'unités 1,4-*trans* dans les chaînes de polymère.



Graphique 42 – Influence de la quantité de monomère sur la conversion et sur la sélectivité : a) à 50 ºC, b) à 80 ºC, pour le MIL-103(Nd)

A 80°C, le système n'évolue plus de façon si régulière, et c'est entre 750 et 1300 équivalents de monomère que se situe la meilleure situation de compromis entre le rendement et la sélectivité. A noter que la baisse de rendement peut être consécutive à une plus grande quantité d'impuretés qui désactivent le système.

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

La concentration en monomère ne montre pas une grande influence sur les masses molaires des polymères obtenus. Nous pouvons observer que chaque population de polyisoprène (une population à 50°C et l'autre à 80°C) présentent des masses molaires du même ordre de grandeur.

Tableau 46 - Variation des masses molaires avec la quantité de monomère, pour le MIL-103(Nd)

Entrée[a)]	[I]/[Nd]	T (°C)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
101	370	50	16,9	137,8	4,3	3,1	2,4 Monomodal
78	750	50	33,5	49,9	16,9	33,9	4,1 Multimodal
102	1300	50	34,5	121,8	30,6	25,1	2,3 Monomodal
103	3000	50	2,3	145,1	4,7	3,2	1,8 Monomodal
104	370	80	14,5	40,6	3,7	9,0	3,8 Bimodal
80	750	80	100	17,2	50,6	294,0	3,1 Multimodal
105	1300	80	85,5	35,1	75,4	214,8	3,5 Bimodal
106	3000	80	36,9	72,4	75,3	104,0	3,1 Monomodal*

a) Conditions expérimentales [MMAO]/[Nd] = 80 ; V(toluène) = V(isoprène) = 1 mL ; t = 20 h

b) Calculé à partir du polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc} = m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité Ip = Mw/Mn

** Courbe avec épaulement*

4.2.8 Influence de la période de maturation

Il est courant de mettre en œuvre les réactions de polymérisation avec au préalable une période de maturation, en particulier dans le cas de systèmes hétérogènes, ou systèmes ternaires[14]. Cette méthode permet de faire réagir le pré-catalyseur avec le co-catalyseur, en présence ou pas de quelques équivalents de monomère, pendant une certaine durée. Ce temps doit être suffisant pour que l'espèce(s) active(s) se forme(nt). Le tableau 47 compare les résultats sur deux expériences types, réalisées avec, et sans période de maturation (en l'absence de monomère, 24 h à température ambiante).

[14] a) QUIRK, R.P.; KELLS, A. M.; *Polym. Int.*, **2000**, *49*, 751-756; b) MELLO, I. J.; COUTINHO, F. M. B.; *J. App. Polym. Sci.*, **2009**, *112*, 1496-1502 ; c) DONG, W.; MASUDA, T.; *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 1838-1844

Tableau 47 – Influence du période de maturation sur la conversion, la sélectivité et les masses molaires pour le MIL-103(Nd)

Entrée[a)]	T (°C)	t (h)	Rdt[b)] (%)	1,4-*cis*[c)] (%)	1,4-*trans*[c)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[d)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[e)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[f)]
78	50	20	33,5	84,5	5,3	49,9	16,9	33,9	4,1 Multimodal
107[g)]	50	20	30,5	86,4	7,6	68,3	15,4	22,6	3,1 Multimodal
80	80	20	100	72,6	13,8	17,2	50,6	294,0	3,1 Multimodal
108[g)]	80	20	95,1	71,3	22,4	17,4	48,1	276,0	3,4 Multimodal

a) Conditions expérimentales [MMAO]/[Nd] = 80; [I]/[Nd] = 750; V(toluène) = V(isoprène) = 1 mL

b) Calculé à partir du polymére obtenu, isolé et sec

c) Déterminé par intégration de ^{1}H-RMN dans $CDCl_3$

d) Déterminé par CES

e) Mn_{calc} = m(PI)/(n(Nd))

f) Indice de polymolécularité Ip = Mw/Mn

g) Le pré-catalyseur et le co-catalyseur ont été laissés en agitation, dans le toluène, à température ambiante pendant 24h, avant d'ajouter l'isoprène

Il s'avère que les polymères obtenus sont identiques au niveau de la sélectivité et des grandeurs macromoléculaires, de même que le rendement obtenu.

Par conséquent la période de maturation (15 min) que nous utilisons en général semble convenable pour activer le pré-catalyseur, et pour ainsi conduire à former une quantité optimale d'espèces actives nécessaires à polymérisation.

4.2.9 Influence du changement d'ordre d'ajout des réactifs

Pour évaluer l'influence d'un changement d'ordre d'ajout des réactifs, il a été pris comme exemple l'entrée 78, et dans les mêmes conditions une nouvelle réaction de polymérisation a été effectuée.

Tableau 48 – Influence du changement d'ordre d'ajout des réactifs sur la conversion, la sélectivité et les grandeurs macromoléculaires, pour le MIL-103(Nd)

Entrée[a)]	T (°C)	t (h)	Rdt[b)] (%)	1,4-*cis*[c)] (%)	1,4-*trans*[c)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[d)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[e)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[f)]
78	50	20	33,5	84,5	5,3	49,9	16,9	33,9	4,1 Multimodal
109[g)]	50	20	32	81,5	5,3	51,6	16,2	31,4	1,5 Monomodal

a) Conditions expérimentales [MMAO]/[Nd] = 80; [I]/[Nd] = 750; V(toluène) = V(isoprène) = 1 mL

b) Calculé à partir du polymére obtenu, isolé et sec

c) Déterminé par intégration de $^{RMN\text{-}1H}$dans $CDCl_3$

d) Déterminé par CES

e) Mn_{calc} = m(PI)/(n(Nd))

f) Indice de polymolécularité. Ip = Mw/Mn

g) L'ordre d'ajout des réactifs à été changé : le pré-catalyseur, le solvant, le monomère et finalement le co-catalyseur

Le fait d'ajouter le co-catalyseur en dernier a une forte influence sur l'indice de polymolécularité, puisque l'on passe d'une distribution non-uniforme (Ip = 4,1), à une distribution beaucoup plus étroite (Ip = 1,5). A noter que le polymère est obtenu avec un taux de conversion, une sélectivité et des masses molaires semblables à celui obtenu précédemment (entrée 78). Cette expérience a chronologiquement été réalisée en toute fin de nos études, et les résultats observés devront être considérés pour les perspectives de ce travail.

4.2.10 Conclusion sur l'utilisation du MIL-103

Le MIL-103 s'avère être activable par des aluminoxanes pour produire du polyisoprène, avec une bonne conversion.

Une période de maturation est nécessaire, et la sélectivité s'oriente préférentiellement en 1,4-*cis*, avec des sélectivités de niveau comparable à celles des systèmes homogènes, jusqu'à 90 %.

La polymolécularité est plutôt à caractère multimodal, mais il semble que ceci puisse être amélioré en modifiant l'ordre d'addition des réactifs.

Il a été observé que les pores semblent jouer un rôle très important dans la stéréorégularité des polymères obtenus. Ce type de MOF activé par le MMAO, favorise en général des polyisoprènes 1,4-cis, cependant, en augmentant la température, ou la quantité de monomère, les monomères peuvent être forcés à pénétrer dans les pores, ceci

ayant pour conséquence d'induire une stéréorégularité différente, liée à la taille des pores (effet de confinement).

Les résultats obtenus mettent en lumière l'impact possible de la présence de pores pour une polymérisation de l'isoprène dans de telles conditions, à l'aide d'un pré-catalyseur MOF de ce type. Cet aspect en particulier nous a amené à réaliser une étude comparable avec un MOF plus dense.

4.3 Polymérisation avec le MIL-81(Nd) – le plus dense

Dans un but de comparer avec le précédent MOF qui possédait une porosité définie, nous avons réalisé la même étude avec un MOF dense et non poreux (MIL-81(Nd)) afin d'évaluer l'impact de cette microstructure vis à vis des propriétés catalytiques en polymérisation de l'isoprène.

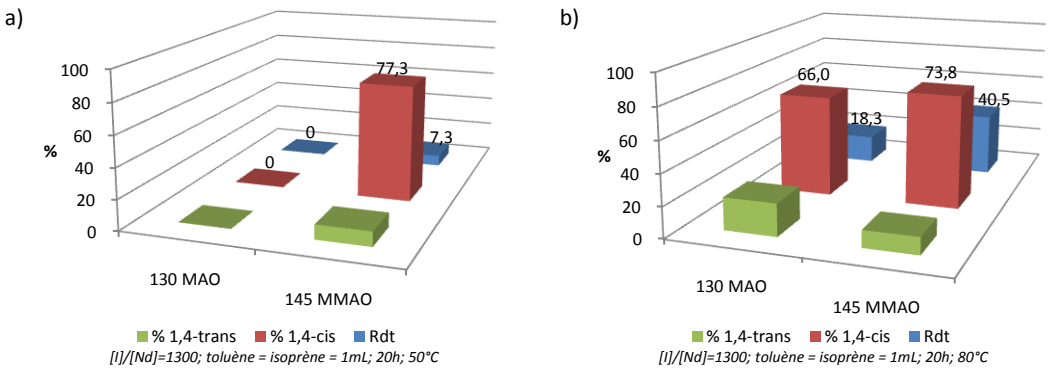
4.3.1 Influence des co-catalyseurs

Les co-catalyseurs testés avec ce MOF dense sont également le MAO et le MMAO.

Conversion et sélectivité

Pour les polymérisations testées avec le MIL-103(Nd), le MMAO était le co-catalyseur qui permettait d'obtenir une meilleure activité, par comparaison avec le MAO. Avec le MIL-81(Nd) cette différence d'activité est beaucoup plus visible à 50°C (graphique 43.a)) pour des quantités de co-catalyseur comparables (*i.e.* 130 MAO / 145 MMAO).

L'influence de la température, qui joue un rôle important, sera développée ultérieurement.



Graphique 43 – Influence du type de co-catalyseur sur la conversion et sur la sélectivité : a) à 50 °C et b) 80 °C, pour le MIL-81(Nd)

Le fait que le système avec MAO ne donne pas de polymère à 50 °C montre bien que cette température ne permet pas de réaction entre ce pré-catalyseur et le co-catalyseur. En revanche à 80 °C cette activité, bien que faible, existe.

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

De manière similaire à ce qui est observé avec le MOF poreux, les polymères obtenus à partir du MIL-81(Nd) présentent également des indices de polymolécularité larges.

Tableau 49 – Variation des masses molaires selon le type de co-catalyseur, pour le MIL-81(Nd)

Entrée[a)]	**Co-Catalyseur**	**T (°C)**	**Rdt**[b)] **(%)**	**Mn_{exp} x10^{-3}**[c)] **(g/mol)**	**Mn_{calc}x10^{-3}**[d)] **(g/mol)**	**Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})**	**Ip**[e)]
110	145 MMAO	50	7,3	51,4	6,5	12,6	3,8 Bimodal
111	130 MAO	80	18,3	32,6	16,2	49,7	3,4 Bimodal
112	145 MMAO	80	40,5	12,8	35,9	279,9	4,6 Multimodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd] = 1300;V(toluène) = V(isoprène) = 1 mL ;t = 20 h

b) Calculé à partir du polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc} = m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité Ip = Mw/Mn

Il y a une ressemblance avec les tests réalisés avec le MIL-103(Nd), dans la mesure où les masses obtenues avec le catalyseur MIL(Nd)/MMAO sont plus petites que celles obtenues avec le catalyseur MIL(Nd)/MAO (entrée 111 *vs* entrée 112 et entrée 79). Ceci semble donc se répéter quelque soit la porosité du pré-catalyseur MOF.

4.3.2 Influence de la quantité de co-catalyseur

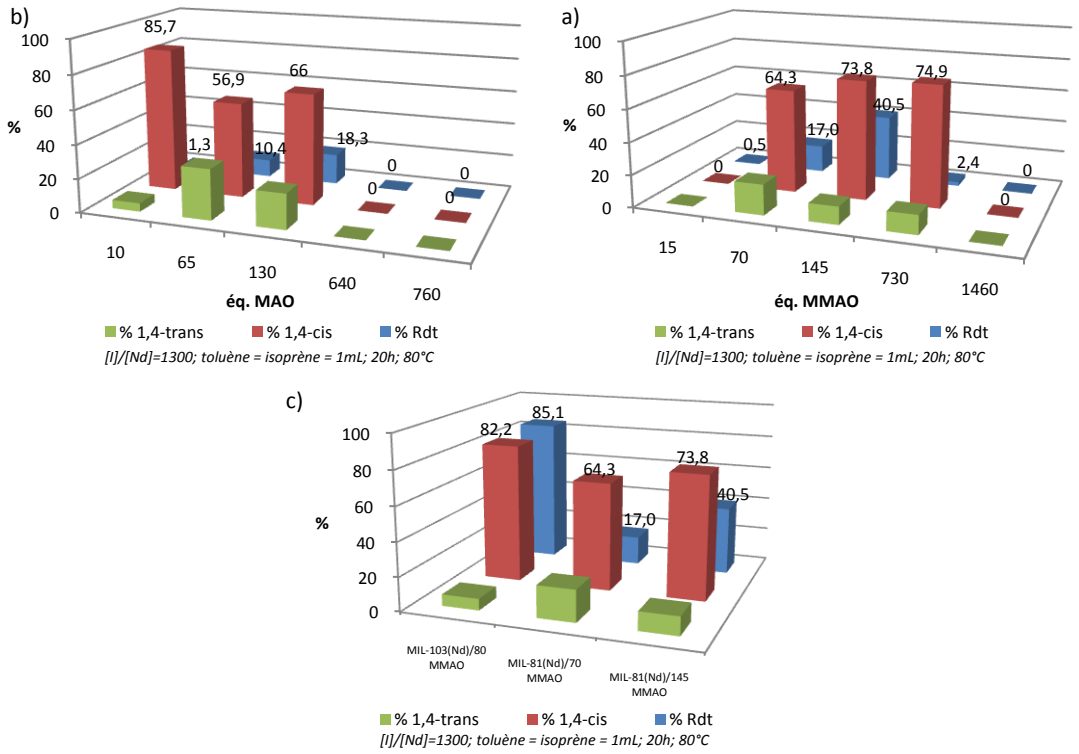
Nous avons étudié l'influence de la quantité de co-catalyseur sur les systèmes à base de MIL-81(Nd), à une température de 80 °C.

Conversion et sélectivité

Les deux co-catalyseurs utilisés ont montré des limitations (Graphiques 44.a) et 44.b)).

En fait, pour le système MIL-81(Nd)/MMAO, l'obtention de polymère a été possible dès 15 équivalents, et jusqu'à 1460 équivalents. Pour le système avec le MAO, on obtient du polymère à partir de 10 équivalents d'aluminium, mais à partir de 640 équivalents, le système devient inactif.

De même, comme déjà vu pour le MIL-103(Nd), l'évolution de la conversion ou de la sélectivité n'accompagne pas linéairement l'augmentation de la concentration en aluminium.



Graphique 44 – Influence de la quantité de co-catalyseur sur la conversion et sur sélectivité a) avec MMAO, b) avec MAO, pour le MIL-81(Nd), c) comparaison entre les systèmes MIL/MMAO

Il apparaît que les meilleurs compromis sont effectivement obtenus pour le MMAO, entre 70 et 145 équivalents d'aluminium, avec 17% de conversion et 64,3% de 1,4-*cis*, et 40,5% de conversion et 73,8% de 1,4-*cis*, respectivement.

Le système MIL-81(Nd)/MMAO, à 80°C, demeure beaucoup moins actif que le système MIL-103(Nd) (voir graphique 44.c)), ceci étant attribuable à la différence de porosité. Pour le MIL-81(Nd), on peut émettre l'hypothèse que les sites Nd accessibles ne sont que des sites de surface, et donc un excès en aluminium pourra empoisonner le milieu et rendre le système inactif pour des quantités élevées de co-catalyseur (640 équivalents de MAO et 1460 équivalents de MMAO).

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

En général les masses molaires diminuent avec la concentration en aluminium pour les deux co-catalyseurs, et le MMAO donne toujours des polymères avec des masses molaires inférieures à celles obtenues avec le MAO (entrée 111 *vs* entrée 112).

Tableau 50 – Variation des masses molaires selon la quantité de co-catalyseur, pour le MIL-81(Nd)

Entrée[a)]	[Al]/[Nd]	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Ip[e)]
113	70 MMAO	17,0	30,6	15,1	4,7 Bimodal
112	145 MMAO	40,5	12,8	35,9	4,6 Multimodal
114	730 MMAO	2,4	11,7	2,1	7,1 Multimodal
115[f)]	10 MAO	1,3	-	1,2	-
116	65 MAO	10,4	41,0	9,2	3,8 Bimodal
111	130 MAO	18,3	32,6	16,2	3,4 Bimodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd] = 1300; V(toluène) = V(isoprène) = 1 mL ; t = 20 h ; T = 80 °C

b) Calculé à partir du polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc} *= m(PI)/(n(Nd))*

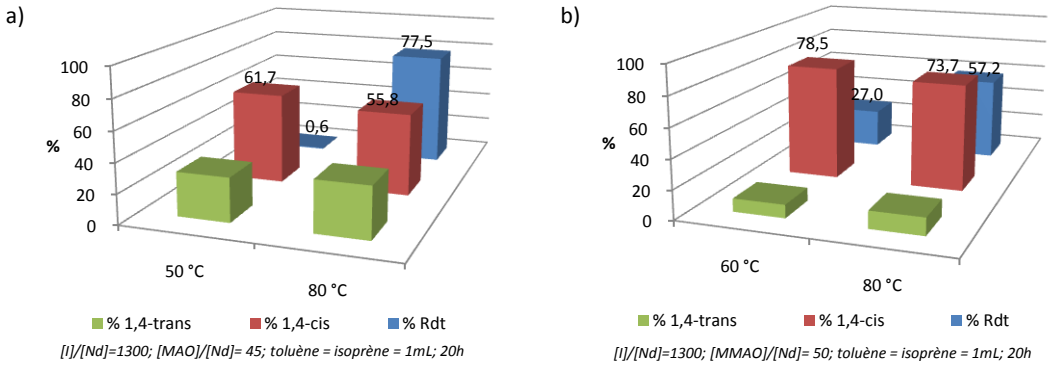
e) Indice de polymolécularité Ip = Mw/Mn

f) Quantité de polymère insuffisante pour réaliser la CES

4.3.3 Influence de la température

Conversion et sélectivité

Les tests pour étudier l'influence de la température sur le système on été conduits entre 50 et 80°C. Comme déjà vérifié pour le système à base de MOF poreux, une augmentation de température augmente le rendement, mais diminue la sélectivité.



Graphique 45 – Influence de la température sur la conversion et sur la sélectivité : a) avec MAO, b) avec MMAO, pour le MIL-81(Nd)

Même si le meilleur taux de conversion obtenu a été avec le co-catalyseur MAO à 80°C, c'est avec le MMAO à 80°C, que nous trouvons le meilleur compromis.

On peut en déduire que puisque le MIL-81(Nd) ne présente pas de porosité, le fait d'observer des unités *trans*- dans les chaînes de polymère doit être dû simplement à une isomérisation « *syn-anti* », puisque l'hypothèse de l'effet de confinement du monomère dans les pores n'est ici pas applicable.

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

À des températures comprises entre 50 et 80°C, les masses molaires ne sont pas non plus contrôlées, comme pour le MOF poreux, comme le montrent les résultats rassemblés dans le tableau 51.

Tableau 51 – Variation des masses molaires avec la température, pour le MIL-81(Nd)

Entrée[a)]	Co-Catalyseur	T (°C)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
117[f)]	45 MAO	50	0,6	-	0,184	-	-
118	45 MAO	80	77,5	20,9	24,2	116,2	2,5 Multimodal
119	50 MMAO	60	27,0	49,4	8,4	17,1	3,3 Bimodal
120	50 MMAO	80	57,2	12,8	17,9	140,1	2,6 Multimodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd] = 460; V(toluène) = V(isoprène) = 1 mL ; t = 20 h

b) Calculé à partir du polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc} = m(PI)/(n(Nd))

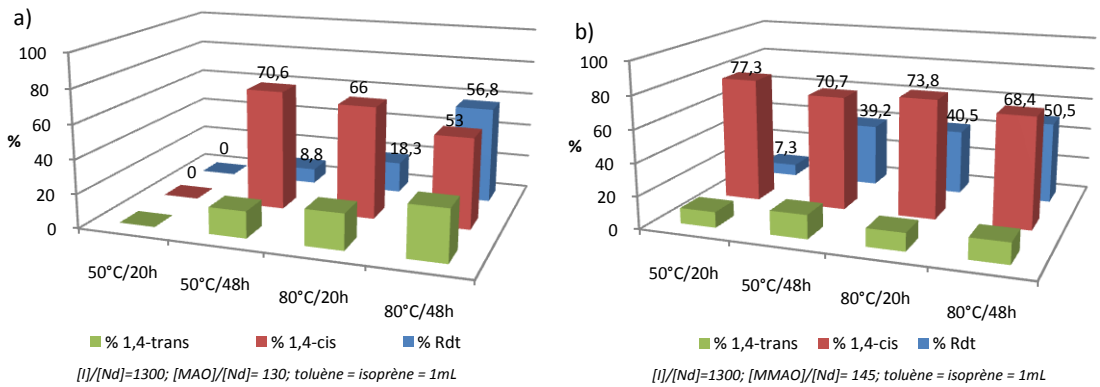
e) Indice de polymolécularité Ip = Mw/Mn

f) Quantité de polymère insuffisante pour réaliser la CES

4.3.4 Influence de la durée de polymérisation

Conversion et sélectivité

La durée de polymérisation permet essentiellement de jouer sur la conversion. Pour les polymérisations réalisées avec le MIL-81(Nd), nous vérifions que même après 48 h la conversion ne dépasse pas 50%, pour 150 équivalents d'aluminium et un rapport [monomère]/[Nd] de 1300.



Graphique 46 – Influence du temps de polymérisation sur la conversion et sur la sélectivité : a) avec MAO, b) avec MMAO, pour le MIL-81(Nd)

Tableau 52 - Variation des masses molaires avec le temps de polymérisation, pour le MIL-81(Nd)

Entrée[a)]	[Al]/[Nd]	T (°C)	t (h)	Rdt[b)] (%)	Mn_{exp} x10^{-3}[c)] (g/mol)	Mn_{calc}x10^{-3}[d)] (g/mol)	Eff (%) (Mn_{calc}/Mn_{exp})	Ip[e)]
121	130 MAO	50	20	0	-	-	-	-
122	130 MAO	50	48	8,8	31,3	7,8	25,0	5,7 Bimodal
111	130 MAO	80	20	18,3	32,6	16,2	49,7	3,4 Bimodal
123	130 MAO	80	48	56,8	21,8	50,3	230,8	4,1 Multimodal
110	145 MMAO	50	20	7,3	51,4	6,5	12,6	3,8 Bimodal
129	145 MMAO	50	48	39,2	34,4	34,7	100,9	4,4 Bimodal
112	145 MMAO	80	20	40,5	12,8	35,9	279,9	4,6 Multimodal
125	145 MMAO	80	48	50,5	95,5	44,8	46,9	4,5 Multimodal

a) Conditions expérimentales [I]/[Nd] = 1300; V(toluène) = V(isoprène) = 1 mL

b) Calculé à partir du polymère isolé et sec

c) Déterminé par CES

d) Mn_{calc} = m(PI)/(n(Nd))

e) Indice de polymolécularité Ip = Mw/Mn

Grandeurs macromoléculaires (masses molaires, polymolécularité)

Les masses molaires deviennent plus petites avec le temps, mais les distributions demeurent toujours très larges, exceptées pour la polymérisation avec 145 MMAO, 80°C (entrée 112 *vs* entrée 125).

4.4 Nature du Système: Homogène ou Hétérogène ?

Afin d'évaluer si le système est homogène ou hétérogène ou s'il y a ou non un « leaching » de néodyme (si une partie du néodyme se désolidarise du réseau MOF après réaction avec l'aluminium du co-catalyseur), deux tests ont été réalisés, un à température ambiante et l'autre à 80°C. Ainsi, pendant 60 min, on laisse réagir le MIL103-Nd avec 80 équivalents de MMAO dans le toluène. Au bout de ce temps, le mélange est filtré et au filtrat 750 équivalents de monomère sont ajoutés. Après réaction pendant 20 h à 80 °C,

ces deux tests montrent une conversion de l'ordre de 5 et 7%, ce qui est clairement négligeable, sachant que la température de polymérisation utilisée est relativement élevée.

Tableau 53 – Influence du temps de maturation et de la température de maturation sur la désolidarisation du MOF

Entrée[a)]	T maturation (°C)	t maturation (min)	Rdt (%)	1,4-*cis* (%)	1,4-*trans* (%)
80	Amb	15	100	72,6	13,8
126	Amb	60	5,1	78,2	12,7
127	80	60	6,9	66,8	22,9

a) Conditions expérimentales [MMAO]/[Nd] = 80; [Isop]/[Nd] = 750; V(toluène) = V(isoprène) = 1mL ; $T_{polymérisatio}$= 80 °C, $t_{polymérisation}$= 20 h

L'apparition d'un « leaching » de néodyme, lors de la polymérisation de l'isoprène est possible, due à une conversion de 5 à 7% du monomère. Cependant, la conversion reste très faible voire négligeable comparée à la conversion obtenue avec les MOF-Nd.

Nous pouvons alors conclure que le néodyme actif est probablement intégré à un système catalytique de nature hétérogène.

4.5 Activité *vs* Porosité

Afin de confirmer ou d'infirmer l'influence de la porosité du co-catalyseur MOF sur la polymérisation, un dernier test a été réalisé, avec un MOF de porosité intermédiaire, le MOF-76[15], un trimesate de néodyme (schéma 25) qui présente des pores 1D (de diamètre d'environ 6Å). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 54 suivant.

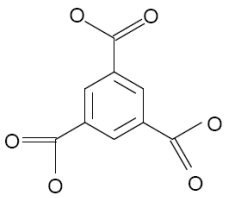


Schéma 25 – Ligand organique trimesate 1,3,5-BTC

[15] ROSI, N. L., KIM, J., EDDAOUDI, M., CHEN, B., O'KEEFFE, M., YAGHI, O. M., *J. AM. CHEM. SOC.*, **2005**, *127*, 1504-1518

Tableau 54 – Influence de la porosité sur la conversion, la sélectivité et les grandeurs macromoléculaires

Entrée[a)]	Co-Catalyseur	T (°C)	Rdt[b)] (%)	1,4-*cis*[c)] (%)	1,4-*trans*[c)] (%)	Mn_{exp}[d)] ($x10^{-3}$g/mol)	Mn_{calc}[e)] ($x10^{-3}$g/mol)	Ip[f)]
128	MIL-103 (Nd)	50	31,0	80,0	5,8	111,1	15,7	3,30 Bimodal
129[g)]	MOF-76 (Nd)	50	1,1	39,1	48,7	-	0,6	-
130	MIL-81 (Nd)	50	3,7	70,6	24,3	74,8	1,9	2,58
80	MIL-103 (Nd)	80	100	72,6	13,8	17,2	50,6	3,1
131	MOF-76 (Nd)	80	60,3	75,7	9,3	25,6	30,7	3,79
132	MIL-81 (Nd)	80	39,4	67,5	21,0	29,7	20,1	4,61

a) Conditions expérimentales [MMAO]/[Nd] = 80; [I]/[Nd] = 750;V(toluène) = V(isoprène) = 1 mL ; t = 20 h

b) Calculé à partir du polymère isolé et sec

c) Déterminé par intégration de $^{RMN\text{-}1H}$ dans $CDCl_3$

d) Déterminé par CES

e) Mn_{calc} = m(PI)/(n(Nd))

f) Indice de polymolécularité Ip = Mw/Mn

g) Quantité insuffisante de polymère pour réaliser la CES

Quand la réaction est portée à 80°C, nous constatons que le rendement augmente, et que les masses molaires ainsi que l'indice de polymolécularité diminuent avec la taille des pores.

Il se confirme donc que la porosité semble influencer de manière importante la polymérisation.

4.6 Impact du co-catalyseur MMAO sur la porosité

Pour mieux comprendre le rôle joué par les pores des MOFs en présence du co-catalyseur MMAO, différentes analyses ont été réalisées sur des échantillons de MIL-103(Nd) et MIL-81(Nd), traitées avec MMAO, et en l'absence de monomère.

4.6.1 Analyses Thermogravimétriques (ATG)

Après avoir effectué l'ATG (Figure 21) sur l'échantillon de MIL-103(Nd) traité avec MMAO, nous avons obtenu une masse résiduelle d'environ 25% de la masse initiale. Cette masse est vraisemblablement le résultat de l'adsorption du MMAO dans les pores des MOFs, ou bien de la formation d'espèces alkyl-Nd/Al qui conduisent à la polymérisation.

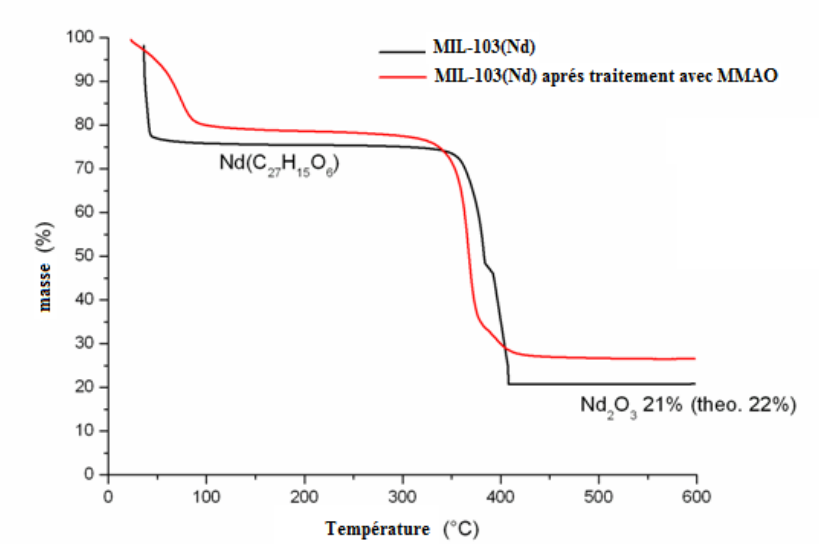


Figure 21 – Superposition des courbes d'ATG (sous oxygène, 1 °C/min) du MIL-103(Nd) (noir) et du MIL-103(Nd) traité avec MMAO (rouge).

La même technique a été utilisée pour le MOF plus dense, MIL-81(Nd) (figure 22).

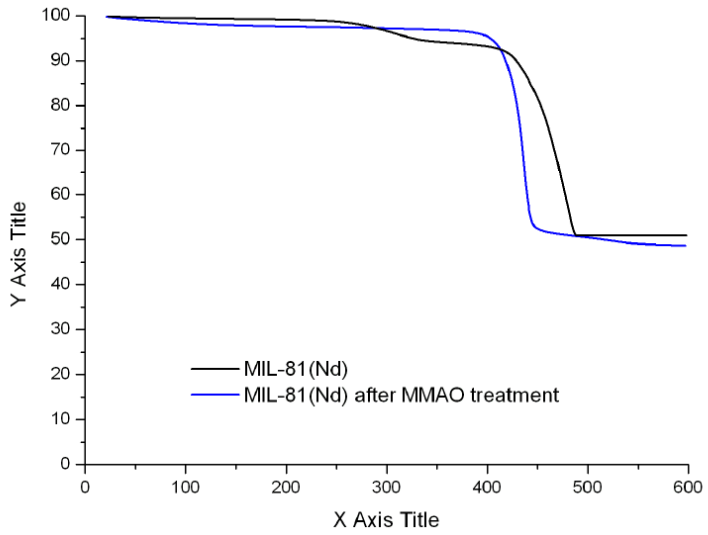


Figure 22 – Superposition des courbes d'ATG (sous oxygène, 1 °C/min) du MIL-81(Nd) (noir) et du MIL-81(Nd) traité avec MMAO (bleu)

L'ATG du solide plus dense, traité et non-traité (figure 22), ne montre pas de différence significative, par rapport à ce qui est observé avec le solide le plus poreux (MIL-103(Nd)). Cette différence montre que la quantité d'aluminium adsorbé dans ce cas est plus faible (en comparaison avec la figure 21), ce qui est en accord avec l'absence de porosité du MIL-81(Nd).

Nous pouvons en conclure que l'entrée (au voisinage) des pores du MIL-103(Nd) serait saturée en MMAO, et en conséquence la génération d'espèces actives serait favorisée à l'entrée des pores. Ceci étant dû à l'impossibilité du co-catalyseur, qui possède une structure oligomérique trop volumineuse[16] de pénétrer dans les pores de taille de 10 Å.

4.6.2 Mesure du volume poreux

Une mesure de sorption d'azote a été faite sur le solide poreux traité avec MMAO (figure 23). Il semble que ce traitement réduise l'accès aux pores, comme le montre la courbe rouge. Ce comportement vient soutenir l'hypothèse qu'une grande quantité de MMAO bloque l'entrée des pores, ce qui diminue le volume libre initial disponible pour la polymérisation.

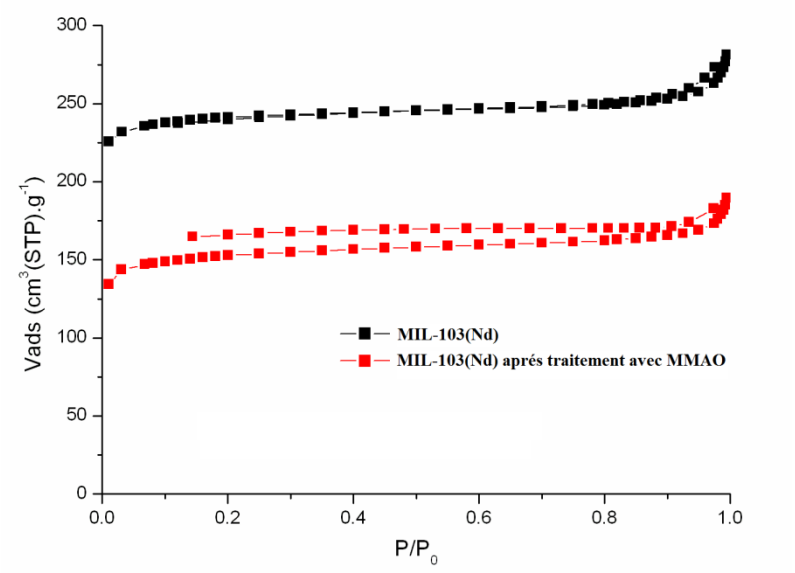


Figure 23 - Superposition des courbes cd'adsorption/desorption de l'azote du MIL-103(Nd) (noir) et du MIL-103(Nd) traitée avec MMAO (rouge)

[16] CHEN, E. Y. X.; MARKS, T. J.; *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1391-1434

4.6.3 Diffraction de Rayons-X et Spectroscopie Infrarouge (DRX et IR)

La structure cristalline du MIL-103(Nd) a été analysée par diffraction de rayons X (DRX), et nous avons constaté que la structure après traitement était la même que la structure avant traitement. Sur la figure 24, les trois pics caractéristiques sont bien évidents sur les deux diffractogrammes.

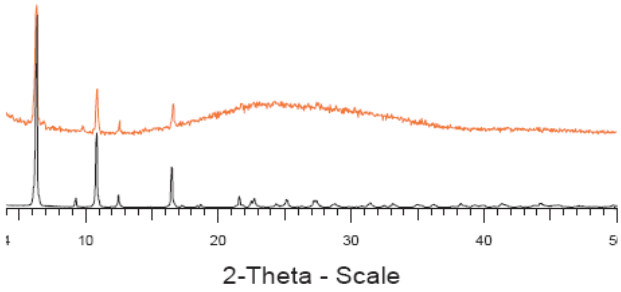


Figure 24 – Diffraction de Rayons-X du MIL-103(Nd) (noir) et du matériau résultant du traitement du MIL-103(Nd) avec MMAO (orange)

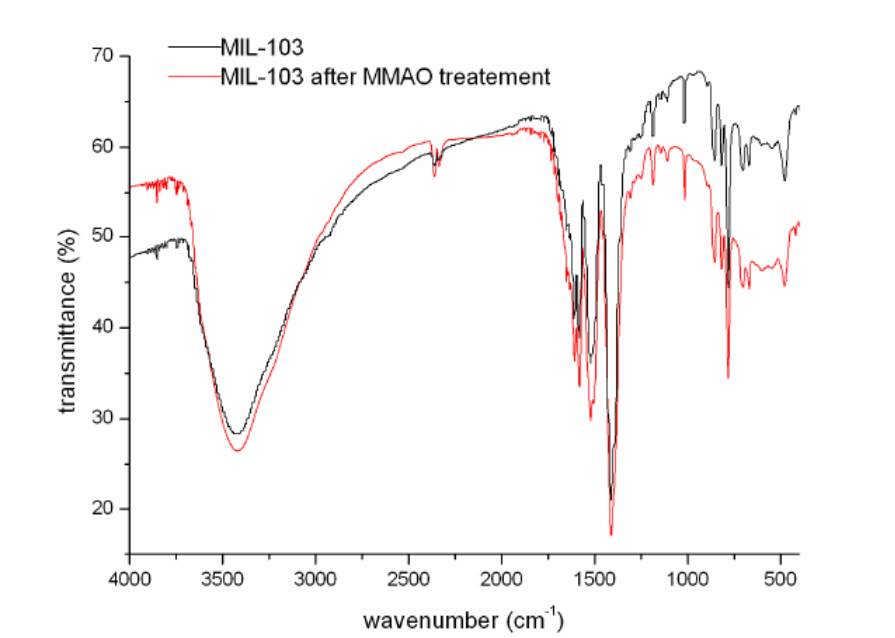


Figure 25 – Superposition des spectres IR du MIL-103(Nd) (noir) et du MIL-103(Nd) traité avec MMAO (rouge)

Comme pour l'analyse DRX, l'analyse infrarouge ne montre pas de différence significative avant et après traitement.

Ainsi, le MIL-103(Nd) présente toujours la même nature cristalline après le traitement avec MMAO, mais avec une surface spécifique plus petite étant donné que la distribution poreuse diminue. Le matériau résultant peut comporter des dérivés aluminiques localisés à l'entrée des pores, qui pourraient être à l'origine de la formation d'une espèce active en polymérisation de l'isoprène.

4.7 Caractérisation physico-chimique du matériau polymère

Les polymères obtenus en utilisant les MOFs comme pré-catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques et comparés aux MOFs d'origine avant polymérisation.

4.7.1 Calorimétrie différentielle à Balayage (CDB)

La CDB nous a permis de comparer les températures de transition vitreuses (Tg) d'un polyisoprène préparé avec un catalyseur homogène et de propriétés comparables (grandeurs macromoléculaires et stéréorégularité), avec celle d'un polyisoprène contenant des particules inorganiques et obtenu à partir du pré-catalyseur MIL-103(Nd).

Tableau 55 – Valeurs de Tg pour les polyisoprènes composites

Entrée[a)]	**[Al]/[Nd]**	**[I]/[Nd]**	**T (°C)**	**t (h)**	**1,4-*cis*[b)] (%)**	**1,4-*trans*[b)] (%)**	**Mn_{exp}[c)] ($x10^{-3}$g/mol)**	**Tg[d)]**
78	80 MMAO	750	50	20	84,5	5,3	49,9	-63,6
95[e)]	80 MMAO	750	80	20	89,7	2,9	103,9	-63,6
80	80 MMAO	750	80	5	72,6	13,8	17,2	-62,5
133	50 MAO	460	80	48	67,4	19,8	18,0	-62,5
PI[b)]	-	-	-	-	73,4	20	39,0	-68,8

a) Conditions expérimentales V(toluène) = V(isoprène) = 1 mL

b) Déterminé par intégration de $^{RMN\text{-}1H}$ dans $CDCl_3$

c) Déterminé par CES

d) Déterminé par CDB

e) Sans solvant

f) polyisoprène obtenu à partir d'un catalyseur homogène et de propriétés comparables

Le polyisoprène pur présente une Tg de -68,8° C, tandis que les polymères avec le MOF dispersé dans la matrice présentent une Tg supérieure d'environ 5ºC (environ -63°C). Le fait d'avoir un support dispersé dans la matrice polymère semble augmenter les interactions entre le polymère et le support, et le matériel devient plus cohésif. Ce comportement est typiquement vérifié pour des composites polymères décrits dans la littérature[17].

4.7.2 Diffraction de Rayons-X (DRX)

Un échantillon polymère type d'une polymérisation effectuée avec le MIL-103(Nd) (entrée 80), a été analysé par DRX, dans le but de vérifier l'existence des pics caractéristiques du MIL-103(Nd) (figure 26).

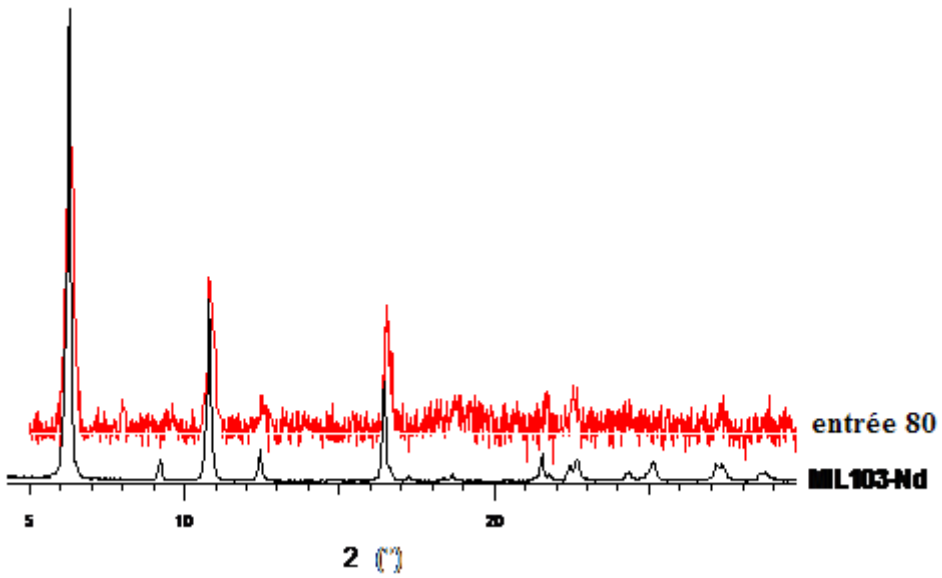


Figure 26 – Diffraction des Rayons-X du MIL-103(Nd) (noir) et du matériau « composite » (rouge) obtenu par polymérisation (entrée 80) (λ = 1,5406Å)

Malgré la faible intensité du signal du diffractogramme du matériau polymère, les trois pics principaux du MIL-103(Nd) sont bien présents, ce qui indique qu'au moins une partie de la structure cristalline du MOF a été préservée pendant la polymérisation et les étapes d'isolement du polymère, et que nous sommes donc en présence d'un matériau composite.

[17] ASH, B.; SCHADLER, L. S.; SIEGEL, R.W.; *Mater. Letters*, **2002**, *55*, 83-87

Seule une partie du néodyme est sous forme de MOF dans ce matériau composite, ce qui veut donc dire qu'une partie du métal n'a pas réagi. Dans le cas particulier de l'expérience 80, en tenant compte de la conversion obtenue (100%), et des masses molaires mesurées (Mn_{exp} = 17,2x10^3 g.mol^{-1}), nous arrivons à 300% d'efficacité, ce qui montre l'existence probable de réactions de transfert au cours de la polymérisation entre le néodyme et l'aluminium du co-catalyseur.

Il faut noter qu'aucune phase cristalline d'un dérivé aluminique provenant de la décomposition du co-catalyseur n'a été observée par cette méthode.

4.7.3 Spectroscopie d'Absorption de Rayons-X (SAX)

Les études de SAX réalisées sur l'élément néodyme montrent que le solide MOF et le polymère « composite » présentent des spectres similaires (figure 27). La spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons-X (XANES) et la spectroscopie de structure fine étendue d'absorption de rayons-X (EXAFS) indiquent que l'environnement du néodyme n'a pas été modifié de façon significative, et donc confirment bien qu'une partie du néodyme reste toujours sous forme de carboxylate.

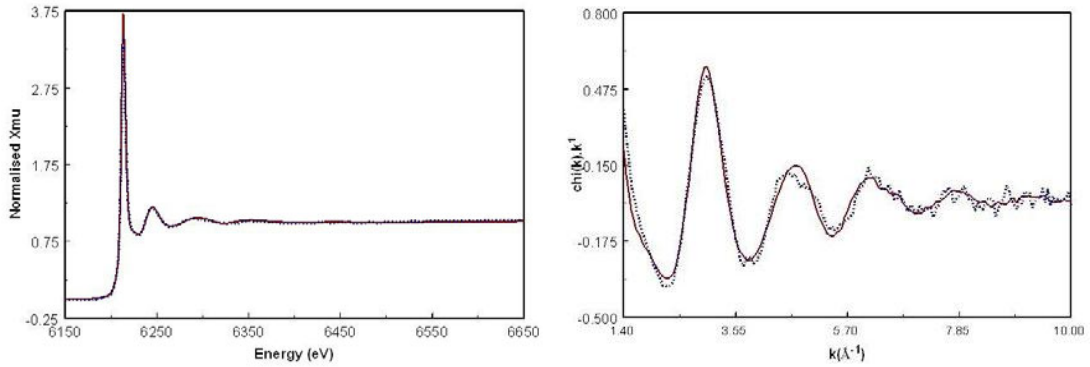


Figure 27 – (a) XANES Nd L_3 et (b) EXAFS Nd L_3 pour le MIL-103(Nd) solid (tracé——) et pour le matériau MIL-103(Nd)/polyisoprène (entrée 80, tracé - - - - -)

4.7.4 Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les analyses infrarouge on été réalisées sur plusieurs échantillons : les MOFs seuls, le polyisoprène pur (pris comme référence, déjà analysé par CDB) et le polymère composite correspondant.

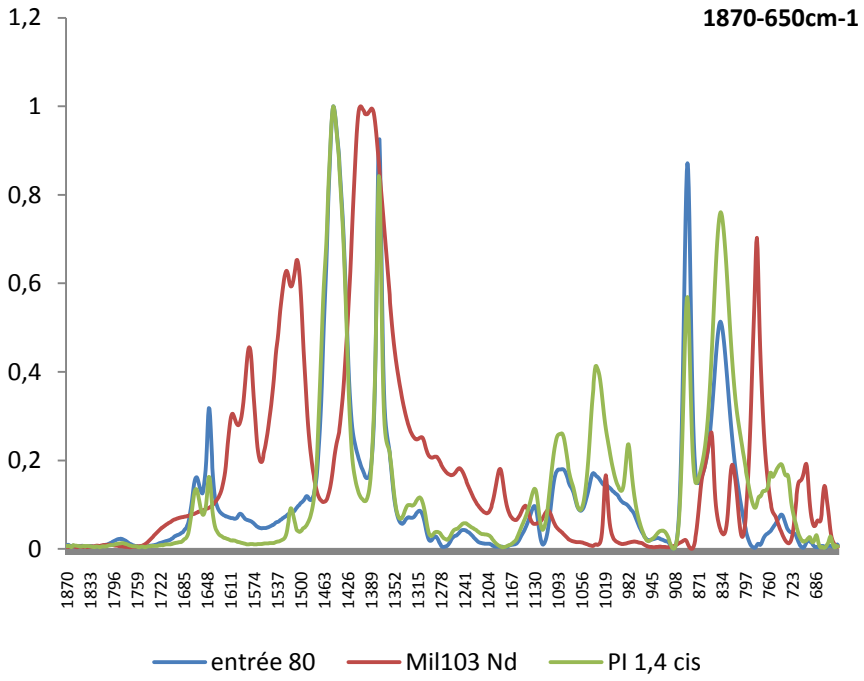


Figure 28 – Superposition des spectres FTIR du solide MIL-103(Nd) (tracé rouge), du polyisoprène pur (tracé vert) et du composite MIL-103(Nd)/polyisoprène (entrée 80, tracé bleu)

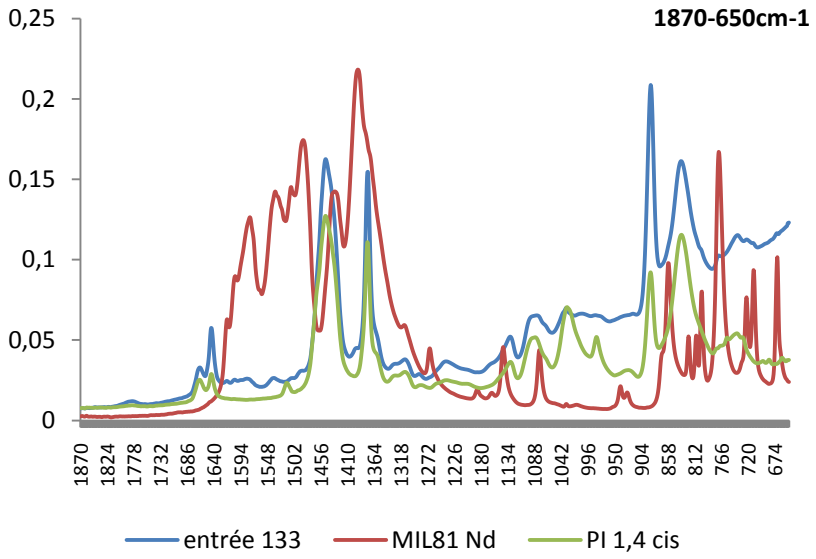


Figure 29 – Superposition des spectres FTIR du solide MIL-81(Nd) (tracé rouge), du polyisoprène pur (tracé vert) et du composite MIL-81(Nd)/polyisoprène (entrée 133, tracé bleu)

Les spectres IR du matériau polymère (figures 15 et 16) obtenu à partir des MOFs montrent des bandes typiques de polyisoprène, mais aussi des petites absorptions typiques de la partie inorganique des MOFs (1590 et 1530 cm^{-1}, vibrations C=O[3,18,19]). Malheureusement, la faible proportion (quantités initiales : 7,8 mg de MIL103-Nd *vs* 0,68g d'isoprène ; 7,7 mg de MIL81-Nd *vs* 0,68 mg d'isoprène) de MOFs dispersé dans le polymère composite ne permet pas de faire une analyse plus approfondie des spectres IR.

4.7.5 Analyses Thermogravimétriques (ATG)

Des analyses ATG ont été effectuées sur les MOFs, sur les polymères « composite », et sur le polyisoprène pur. Ceci a permis de vérifier la stabilité thermique de tous les échantillons. En définitive, il n'y a pas de réelle différence entre les 3 polymères présentés ici, puisqu'à partir de 300°C environ, une perte de masse commence à apparaître sur les polymères « composites » et sur le polyisoprène. Un résidu inorganique subsiste après 600°C, confirmé par une masse résiduelle comme indiqué sur le graphique.

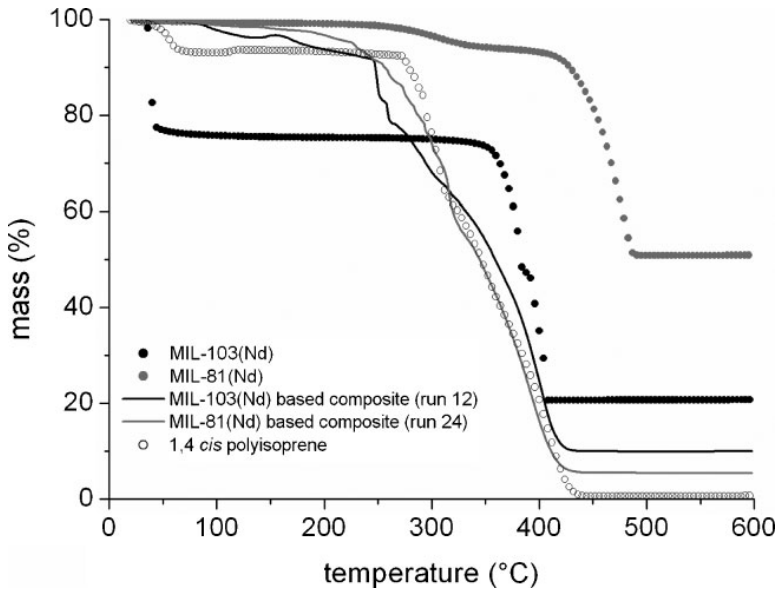


Figure 30 – Superposition des courbes ATG (sous oxygène, 1 °C/min) des composites polymères entrées 80 (——, noir), et 133 (——, gris), des MOFs purs (noir, MIL-103(Nd), MIL-81(Nd)), et du polyisoprène pur

[18] DEVIC T. *et al., manuscrit en préparation*.

[19] SURBLÉ S., SERRE C., MILLANGE F., FEREY G., *Solid State Sci.*, **2006,** *8*, 413-417

4.7.6 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

À partir des images MEB, nous pouvons voir que les polymères obtenus présentent une texture similaire, indépendante des conditions de polymérisation. Ce sont des textures organiques continues avec de petites particules dispersées au sein de la matrice, de taille comprise entre 1 et 10 µm. On peut émettre l'hypothèse qu'il s'agit de particules de MOF et qu'en conséquence les matériaux polymères obtenus seraient du type *micro*-composites.

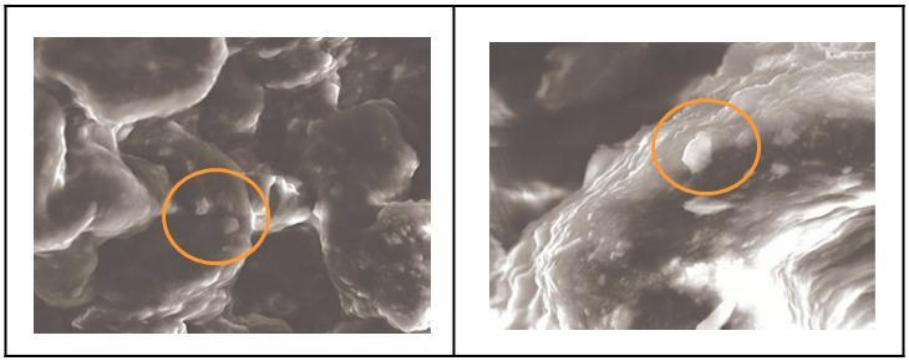


Figure 31 – Images MEB des polymères obtenus en utilisant les MOFs comme pré-catalyseurs. À gauche polymère à base de MIL-103(Nd), 132µm, grossissement x 1000, entrée 94; à droite polymère à base de MIL-81(Nd), 660µm, grossissement x 2000, entrée 133

4.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré la capacité des « Metal-Organic Frameworks » à base de néodyme à agir comme pré-catalyseurs pour la polymérisation de l'isoprène, quand ils sont combinés aux aluminoxanes.

Les réseaux MOFs se comportent comme de vrai pré-catalyseurs et l'activité et la sélectivité sont attribuables à la microstructure intrinsèque du matériau de départ :

- plus le MOF est poreux, plus l'efficacité du catalyseur sera grande;
- un MOF poreux permet de produire un polyisoprène majoritairement *cis*- à basse température, mais l'augmentation de la température a un impact sur la sélectivité. Le changement de sélectivité 1,4-*cis* à 1,4-*trans* peut être attribué à l'équilibre « *syn-anti* » bien connu pour ce type de polymérisations[8.a)]. On peut toutefois aussi émettre

l'hypothèse d'un arrangement spécifique du monomère à l'intérieur des microcavités du MOF, qui serait à l'origine d'une modification de la sélectivité observée

- Enfin, le co-catalyseur MMAO permet d'obtenir la quantité de 1,4-*cis* la plus élevée quand celui-ci est associé au MOF le plus poreux.

Il apparaît clairement que les MOFs activés par le MAO et MMAO sont des systèmes avec des sites multi-actifs, car les indices de polymolécularité sont en général > 2 et les courbes CES ont en général une forme multimodale. Ce comportement est en accord avec des résultats déjà publiés, pour des pré-catalyseurs à base de néodyme activés par $AlEt_3$. En revanche, il a été montré qu'un alcoolate de néodyme, $Nd(O^iPr)_3$, activé avec MAO, est un catalyseur « single-site », puisque la polymérisation de l'isoprène conduit à des polymères d'indice de polymolécularité varient entre 1,9 et 2,8, avec des courbes CES monomodales (voir aussi les discussions relatives à ce point dans le chapitre 2)[14.c)]. Une façon d'améliorer les résultats de ce point de vue pourrait être de changer l'ordre d'addition des réactifs comme le montre un résultat que nous avons obtenu à la toute fin de notre étude, et qui sera à considérer comme perspective de ce travail.

Chapitre 5

Conclusion

CHAPITRE 5 : Conclusion générale et perspectives

Nous avons décrit dans ce manuscrit les principaux travaux réalisés au cours de cette thèse, dont le premier objectif était de synthétiser de nouveaux élastomères à base de polyisoprène, renforcés par des composés inorganiques.

Ces matériaux ont été réalisés par catalyse de coordination à l'aide de dérivés post-métallocènes à base de terres rares. En particulier nous nous sommes intéressés à un type de catalyseur peu employé vis à vis des diènes conjugués, le trisphénate de néodyme ($Nd(O\text{-}2,6\text{-}^{tBu}C_6H_3)_3$) associé á un agent alkylant. Ce composé n'avait jamais été étudié dans des combinaisons catalytiques associées à des dérivés aluminiques. Ceci nous a amené, en amont à définir les conditions optimales dans lesquelles ce trisphénate pouvait être actif pour la polymérisation contrôlée de l'isoprène, en l'absence de composés inorganiques.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement du tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme activé par deux co-catalyseurs aluminoxane, MAO et MMAO, et nous avons observé que si les grandeurs macromoléculaires pouvaient être contrôlées, les polyisoprènes obtenus n'étaient pas stéréoréguliers, avec une microstructure plutôt 1,4-*trans* (en utilisant le MAO). Ces résultats contrastent avec ceux connus pour le versatate de néodyme, qui donne conduit à un polymère *cis* dans le cas du butadiène. Dans nos conditions expérimentales et pour l'isoprène le versatate s'avère non sélectif. Nous avons également comparé nos résultats avec ceux déjà reportés pour des catalyseurs à base d'isopropylate de néodyme. Bien que légèrement sélectif en 1,4-*trans*, le système catalytique phénate de néodyme/méthylaluminoxane se montre assez actif (conversion totale en 1 h et à 60 °C) pour une quantité relativement faible de MAO, en comparaison des systèmes connus.
En présence d'un trialkylaluminium (trisisobutylaluminium) et d'une source de chlore ($AlEt_2Cl$) étant le plus efficace, les systèmes ternaires ainsi constitués sont plus actifs et présentent une sélectivité 1,4-*cis* grandement améliorée. En revanche, la très large polymolécularité obtenue pour ces systèmes traduit la présence de plusieurs types d'espèces actives. Plusieurs paramètres ont été étudiés dans le but d'optimiser le système et parmi eux le temps de maturation s'avère crucial pour obtenir une sélectivité 1,4-*cis* supérieure à 90%, pour des conversions quasi totales.

Cette première partie de nos travaux, même si elle a constitué un point de départ nécessaire pour la suite, est un travail encore inachevé, mais il nous a toutefois permis de préciser les conditions d'utilisation de nos catalyseurs pour la préparation de composites à base de polyisoprène.

La deuxième partie des travaux réalisés, a concerné la polymérisation *in situ* de l'isoprène de manière à élaborer un composite, à l'aide d'un catalyseur à base de tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme et en présence de kaolin non modifié. Le choix de ce silicate a été décidé sur la base de résultats concluants de la littérature en polymérisation *in situ* des oléfines.

Par un traitement simple avec le méthylaluminoxane, et en présence de phénate de néodyme nous avons pu obtenir des polyisoprènes dont la microstructure, fortement 1,4-*cis* (plus de 80%), est inversée par rapport aux systèmes binaires homogènes à base de MAO (60 % 1,4-*trans*). Dans des conditions similaires, le versatate de néodyme, associé à ce kaolin traité, donne un polyisoprène également beaucoup plus stéréorégulier, jusqu'à 90% 1,4-*cis*. En revanche, l'hétérogénéisation du co-catalyseur a un impact négatif sur la conversion avec des systèmes beaucoup plus lents.

L'analyse du matériau par diffraction des rayons X a permis de conclure sur l'existence de kaolin dispersé dans la matrice polymère bien qu'il ne soit ni intercalé ni exfolié. Les matériaux ainsi obtenus sont des microcomposites de polyisoprène 1,4-stéréoréguliers.

La dernière partie de nos travaux de recherche, a été consacrée à un domaine complètement nouveau basé sur l'utilisation des « metal-organic frameworks » (MOFs) à base de néodyme, à la fois comme pré-catalyseur et comme renfort inorganique. Il s'agit de la première utilisation de ce type de matériaux en catalyse de polymérisation.

Activés par des aluminiques, comme le MMAO, les MOFs ont permis d'obtenir des polyisoprènes 1,4-*cis* stéréoréguliers. L'influence de la porosité des MOFs sur la polymérisation a d'ailleurs été mise en évidence. Des résidus de MOF intacts ont été identifiés par DRX, indiquant que tout le pré-catalyseur n'a pas réagi. Ce MOF résiduel dispersé dans la matrice polymère ce comporte comme un renfort, capable de modifier les propriétés physico-chimiques des polyisoprènes.

Les résultats que nous avons décrits dans cette thèse s'inscrivent dans un domaine pionnier au laboratoire, pour lequel nous avons ouvert la voie, et il reste naturellement, et celà nous semble nécessaire, beaucoup à faire pour continuer de l'explorer.

L'obtention des composites de polyisoprène par polymérisation *in situ*, pourrait être mise en valeur en trouvant les conditions permettant d'exfolier le kaolin, améliorant ainsi les propriétés des matériaux polymères. Une des solutions serait d'envisager une modification du kaolin avant de procéder à la polymérisation *in situ*. Par ailleurs, une étude approfondie avec plusieurs taux d'argile pourrait se révéler intéressante, afin d'évaluer son influence sur les propriétés physiques du polymère.

Du point de vue « matériau », il serait utile d'étudier d'autres propriétés thermiques que la dégradation, comme le retard au feu et les propriétés barrière (capacité de réduire l'absorption d'humidité et diminuer la perméabilité à l'eau et aux gaz), ainsi que les propriétés mécaniques, comme l'élasticité, les propriétés viscoélastiques, la plasticité et rupture, et les propriétés de résistance au choc.

Bien évidement, l'utilisation de d'autres types d'argiles (MMT, modifiées ou non) serait un plus. De même, il serait souhaitable (et certainement possible) de transposer la technique simple du « KMAO » à des précatalyseurs autres que le trisphénate de néodyme.

En ce qui concerne la polymérisation de l'isoprène à l'aide de « Metal-Organic-Frameworks », plusieurs études pourront encore être développées, en examinant des porosités différentes, des ligands différents, afin de trouver le meilleur système catalytique actif.

Un des débouchés les plus innovants de ce travail serait l'utilisation de MOFs comportant des métaux à propriétés spécifiques, de luminescence ou magnétiques par exemple, comme le gadolinium, dans le but de préparer des polymères composites inédits, car présentant les propriétés du MOF mis en jeu, sachant que dans ces conditions une part résiduelle de ce dernier est disséminée dans la matrice organique.

Chapitre 6

Partie expérimentale

CHAPITRE 6 : Partie expérimentale

6.1 MATERIEL ET PRODUITS CHIMIQUES

6.1.1 Matériel

Toutes les opérations (sauf les synthèses des MOFs) ont été effectuées sous atmosphère inerte soit en boîte à gants soit sous une rampe sous vide/argon (techniques de Schlenk – schéma 26).

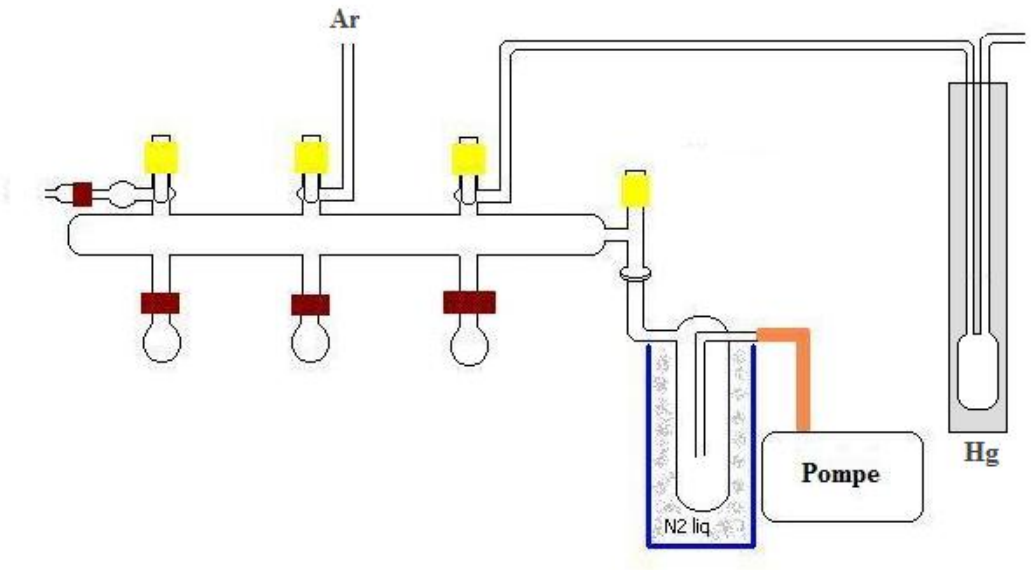


Schéma 26 – Rampe (techniques de Schlenk)

Les polymérisations sous atmosphère inerte ont été réalisées avec un montage étanche (étanchéité réalisée avec des joints de type "solv-seal") du type :



Schéma 27 – Montage type de polymérisation

6.1.2 Produits Chimiques

Solvants

Les solvants (Aldrich et Somatherm) utilisés pour les polymérisations, et pour les traitements des argiles, ont été séchés sur le mélangesodium/benzophénone et distillés avant utilisation, ou bien purifiés par passage sur colonne d'alumine (système Mbraun SPS).

Monomère

L'isoprène (99% Aldrich) a été séché d'abord sous hydrate de calcium pendant au moins 48 h), distillé et stocké sur tamis moléculaire, puis redistillé juste avant utilisation.

Pré-Catalyseurs et Supports

Le kaolin (Aldrich) a été séché à 150 ºC (suffisant pour enlever toute l'humidité[1], sous vide dynamique pendant 19 h avant utilisation.

Le tris(2,6-di-tert-butyl-phénate) de néodyme a été synthétisé au laboratoire à partir de $Nd\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$ et de $C_6H_3(^{tert}\text{-}Bu)_2OH$ (dans un rapport 1:3), dans le THF[2].

Les MIL-81(Nd) et MIL-103(Nd) ont été préparés selon la procédure publiée[3,4], en utilisant le nitrate de néodyme comme réactif inorganique. La pureté a été vérifiée par diffraction des rayons X. Les deux solides présentent des molécules d'eau coordonnées, qui peuvent être éliminées sans perte de la cristallinité originale. Les solides hybrides ont été séchés sous vide pendant une nuit à 320 ºC et 100 ºC, respectivement, avant d'être utilisés.

Co-Catalyseurs

Le méthylaluminoxane modifié (MMAO, Akzo Nobel, 7% heptane), le méthylaluminoxane (MAO, Aldrich, 10% toluène), le butyléthylmagnésium (BEM) (Texas alkyl, 20% heptane) ont été utilisés tels quel, de même que le triéthylaluminium (TEA, Aldrich), le trisisobuthylaluminium (Al^iBu_3, Aldrich) et le chlorure de diéthylaluminium ($AlEt_2Cl$, Aldrich, 25% toluène).

---

[1] HINDRYCKX, F. ; DUBOIS, P. ; JEROME, R. ; TEYSSIE, P. ; MARTI, M. G. ; *J. App. Polym. Sci.*, **1997**, *64(3)*, 423-438

[2] LAPPERT, M. F.; SINGH, A.; SMITH, R.G.*; Inorg. Chem*., **1988**, *27*, 1499

[3] DEVIC, T.; SERRE, C.; AUDEBRAND, N.; MARROT, J.; FÉREY G.; *J. Am. Chem. Soc*., **2005**, *127*, 12788-12789;

[4] SURBLE, S.; SERRE, C.; MILLANGE, F.; FEREY, G.; *Solid State Sci.*, **2006,** *8*, 413-417

6.2 TECHINQUES D'ANALYSE

6.2.1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire (^{1}H et ^{13}C) ont été enregistrés sur AC 300 Bruker à 300 et 75 MHz respectivement, dans le chloroforme-D. Les déplacements chimiques ont été calibrés en utilisant les résonances résiduelles du solvant. Le ^{13}C NMR quantitatif a été réalisé avec une séquence zg-ig Bruker.

6.2.2 Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

La Chromatographie d'Exclusion Stérique a été réalisée en utilisant un refractomètre Waters 410 et une série de colonnes Waters Styragel (HR2, HR3, HR4, HR5E) calibrées avec des standards de polystyrène de masses molaires comprises entre 820 et 2146000, avec le tetrahydrofurane (THF) comme éluant. Les analyses ont été effectuées à 20 ºC, avec un débit de 1 $mL.min^{-1}$.

6.2.3 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Les mesures d'analyse thermogravimétrique des composites à base de MOFs ont été enregistrées sur un Setaram TGA-DTA 2-16 sous oxygène sur une échelle de température comprise entre 20 et 600 ºC, avec une vitesse de chauffage de 300 $ºC.h^{-1}$, en creusets de platine. Les composites à base de kaolin ont été analysés sur une échelle de température comprise entre 20 et 800 ºC, avec une vitesse de chauffage de 300 $ºC.h^{-1}$, en creusets de platine.

6.2.4 Calorimétrie Différentielle à Balayage (CDB)

Les analyses ont été effectuées sur un appareil Setaram 141 sous azote avec une vitesse de 10 $ºC.min^{-1}$, de -120 à +200 ºC, pour des échantillons d'environ 20 mg en creusets d'aluminium.

6.2.5 Diffraction par Rayons X

La diffraction des rayons X des MOFs synthétisés ainsi que celle des polymères composites, a été effectué à température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000, avec une radiation CuKα dans le mode (θ-2θ) (flat sample holder), ou bien sur un diffractomètre Bruker-AXS, D8 ADVANCE, avec une radiation CuKα1-Kα2 dans le mode (θ-θ). Paramètres d'acquisition : $5° < 2\,\theta < 80°$, step : 0,002, time/step : 3 s.

6.2.6 Infrarouge

Les analyses infrarouge ont été réalisées sur un spectromètre PerkinElmer Spectrum One FT-IR équipé d'un détecteur MIR TGS. Le spectre IR a été enregistré entre 4000 et 650 cm^{-1}, à l'aide d'un Universal ATR3 Diamond/ZnSe. Paramètres d'acquisition : accumulations : 16, résolution : 4 cm^{-1}, apodization : forte, correction de phase : magnitude, vitesse OPD : 0,2 $cm.s^{-1}$, J-Stop size : 8,94 mm.

6.2.7 XAS et EXAFS

Les expériences de spectroscopie d'absorption X ont été effectuées sur la ligne de lumière E4 du synchrotron Hasylab à Hambourg. Les composés ont été placés dans un porte échantillon solide et mesurés en conditions (T,P) ambiante. Le seuil L3 du Nd a été considéré (énergie du seuil L3 pour Nd(0) = 6208 eV). La calibration a été effectuée au seuil K du Cr, en utilisant du Cr métal (5989 eV - maximum du premier pic de la dérivée d'ordre 1 du signal). Les données ont été collectées en transmission, deux spectres ont été collectés et sommés pour chaque expérience afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Le signal EXAFS a été analyse a l'aide du logiciel IFEFFIT.

6.2.8 MEB

Les analyses MEB ont été réalisées à l'aide d'un appareil JEOL JSM 5800 LV, sous vide, avec une tension de travail de 20keV et distance de travail de 10 mm.

6.3 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

6.3.1 Quantification des groupes OH du kaolin

En boîte à gants, une quantité d'argile a été pesée dans un ballon (A). Le kaolin a été dispersé dans le toluène (100 mg kaolin : 1,2 mL toluène). Dans un deuxième ballon (B), une certaine quantité de $AlEt_3$ a été mesurée, et diluée dans le toluène (100 mg $AlEt_3$: 0,1 mL toluène). Le montage avec les 2 ballons est connecté à la rampe. L'adition de la solution de $AlEt_3$ est faite lentement, à la dispersion d'argile en agitation. En conséquence de la formation d'éthane, le volume d'eau a été enregistré, après équilibre des pressions.

(0,250 mg kaolin : 3 mL toluène / 120 mg $AlEt_3$: 0,12 mL toluène)

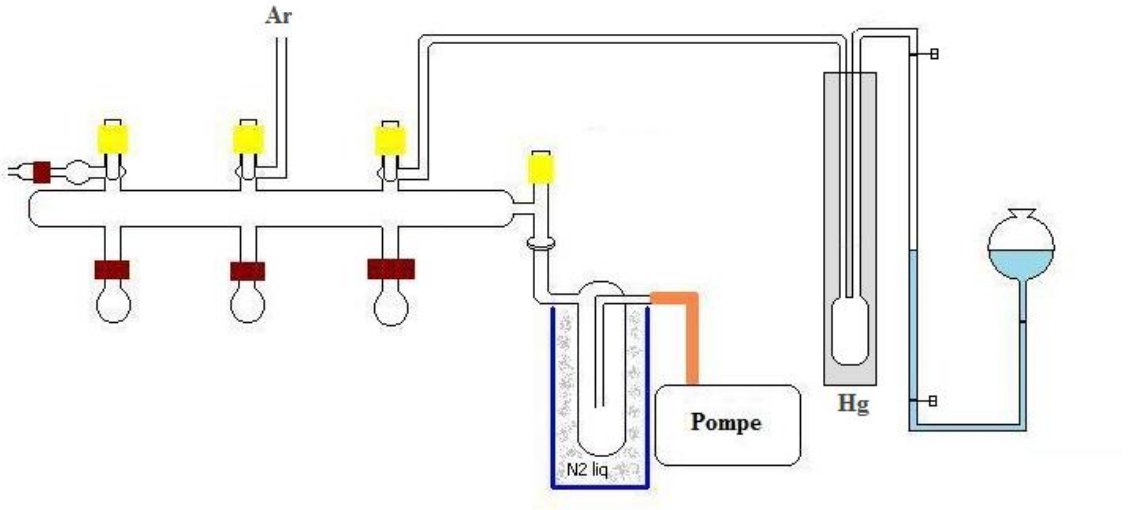


Schéma 28 – Schéma de montage pour la quantification de groupes OH du kaolin sec

6.3.2 Pré-traitement des Supports

6.3.2.1 Pré-Traitement du Kaolin avec le MAO

15 mL de MAO commercial a été séché sous vide à température ambiante pour éliminer le TMA. Au solide obtenu, 25 mL ont été ajoutés afin de le dissoudre. Cette solution a été ajoutée à une suspension de 3 g de kaolin sec dans le pentane. Le mélange est ensuite agité pendant 1 h à température ambiante. Les solvants ont été évaporés à température ambiante et le solide a été séché sous vide à 140 °C pendant 3 h, pour aider à la fixation du MAO à la surface du kaolin. Pour éliminer le MAO résiduel n'ayant pas réagi, on effectue deux lavages au toluène à 80 °C, et le produit final est séché sous vide[5].

6.3.2.2 Pré-Traitement des MOFs

Les MOFs ont été séchés sous vide pendant une nuit. Le MIL-81(Nd) a été séché à 320 ºC tandis que le MIL-103(Nd) a été séché à 100 ºC. Ils ont ensuite été stockés dans la boîte à gants sous atmosphère inerte.

[5] ALEXANDRE, M.; DUBOIS.; SUN, T.; GARCES, J. M. ; JEROME, R. ; *Polymer*, **2002**, *43*, 2123-2132

6.3.2.3 Polymérisations

Polymérisation type – système binaire conventionnel

En boite à gants, le pré-catalyseur à base de néodyme a été pesé et mis dans un ballon. Le solvant a été ajouté, ensuite le co-catalyseur, et en dernier le monomère. La réaction de polymérisation a été conduite en dehors de la boîte à gants, à une température contrôlée et pendant un temps déterminé. La polymérisation a été arrêtée avec quelques gouttes de toluène non sec. Le mélange visqueux est alors précipité dans le méthanol (contenant quelques milligrammes de *tert*-butylcatechol, comme agent stabilisant) au goutte à goutte. Le matériau obtenu a été séché sous vide à température ambiante jusqu'à poids constant.

Polymérisation type – système ternaire conventionnel

En boite à gants, le pré-catalyseur à base de néodyme a été pesé et mis dans un ballon. Le solvant a été ajouté, ensuite le co-catalyseur. Le mélange est agité et laissé maturé pendant un certain temps (1er temps de maturation). Ensuite, l'activateur a été ajouté, et à nouveau le mélange a été agité, pendant un deuxième temps de maturation. On ajoute alors, en dernier, le monomère. La réaction de polymérisation a été conduite en dehors de la boîte à gants, à une température contrôlée et sur un temps déterminé. La polymérisation a été arrêtée avec quelques gouttes de toluène non sec et le matériau polymère est isolé comme précédemment.

Polymérisation type - système binaire conventionnel en présence de kaolin sec

En boite à gants, le pré-catalyseur à base de néodyme a été pesé et mis dans un ballon. Le kaolin sec a été ajouté, ensuite le solvant, le co-catalyseur, et en dernier le monomère. La réaction de polymérisation a été conduite en dehors de la boîte à gants, à une température contrôlée et pendant un temps déterminé. La polymérisation a été arrêtée avec quelques gouttes de toluène non sec. Le matériau polymère est isolé comme précédemment.

Polymérisation type - en présence de MAO supporté (KMAO)

Dans un ballon une certaine quantité de kaolin pré-traité avec le MAO a été pesée. Ensuite le solvant et le pré-catalyseur à base de néodyme ont été rajoutés. Le mélange est alors agité à une température contrôlée pendant un temps déterminé. Ensuite, et dans la boîte à gants, une certaine quantité de monomère a été ajoutée, et la réaction de

polymérisation a été conduite en dehors de la boîte à gants, à une température contrôlée et temps déterminé. La polymérisation a été arrêtée avec quelques gouttes de toluène non sec. le matériau polymère est isolé comme précédemment.

Polymérisation type - avec les MOFs comme précurseurs

Le MOF (MIL-81(Nd) ou MIL-103(Nd)) a été pesé en boîte à gants et introduit dans un ballon. Le solvant et le co-catalyseur ont alors été ajoutés, et le mélange a été agité environ 20 min, avant d'ajouter le monomère. La réaction de polymérisation a été conduite en dehors de la boîte à gants, à une température contrôlée et pendant un temps déterminé. La polymérisation a été arrêtée avec quelques gouttes de toluène non sec. Le matériau polymère est isolé comme précédemment.

Chapitre 7

Annexes

CHAPITRE 7: Annexes

7.1 Détermination de la microstructure des polyisoprènes

La microstructure du polyisoprène est obtenue par RMN ^{1}H par comparaison des intensités des signaux à 5,11 ppm (-CH_3, PI-1,4), 4,71 ppm (=CH_2, PI-3,4), 1,67 ppm (-CH_3, PI-1,4-*cis*) et 1,59 ppm (-CH_3, PI-1,4-*trans*) :

$$\% \text{ 1,4-}cis = \frac{I(5,11) - I(1,59)/3}{I(5,11) + I(4,71)/2}$$

$$\% \text{ 1,4-}trans = \frac{I(5,11) - I(1,67)/3}{I(5,11) + I(4,71)/2}$$

$$\% \text{ 3,4} = \frac{(4,71)/2}{I(5,11) + I(4,71)/2}$$

Toutefois, les pics correspondants au -CH_3 du PI-1,4-*cis* (■) et au -CH_3 du PI-1,4-*trans* (●) sont superposés, ce qui implique dans de nombreux cas une déconvolution, qui sera présentée dans la section suivante, avec quelques exemples de spectres RMN.

7.2 Spectres de ^{1}H RMN et ^{13}C RMN de quelques polyisoprènes

Dans cette section nous présentons quelques exemples de spectres ^{1}H RMN et ^{13}C RMN, réalisées dans le $CDCl_3$. Les différentes unités de polyisoprène sont identifiées de la façon suivante :

PI-1,4-*cis* : ■

PI-1,4-*trans* : ●

PI-3,4 : ▲

a) ^{1}H RMN - Systèmes homogènes binaires

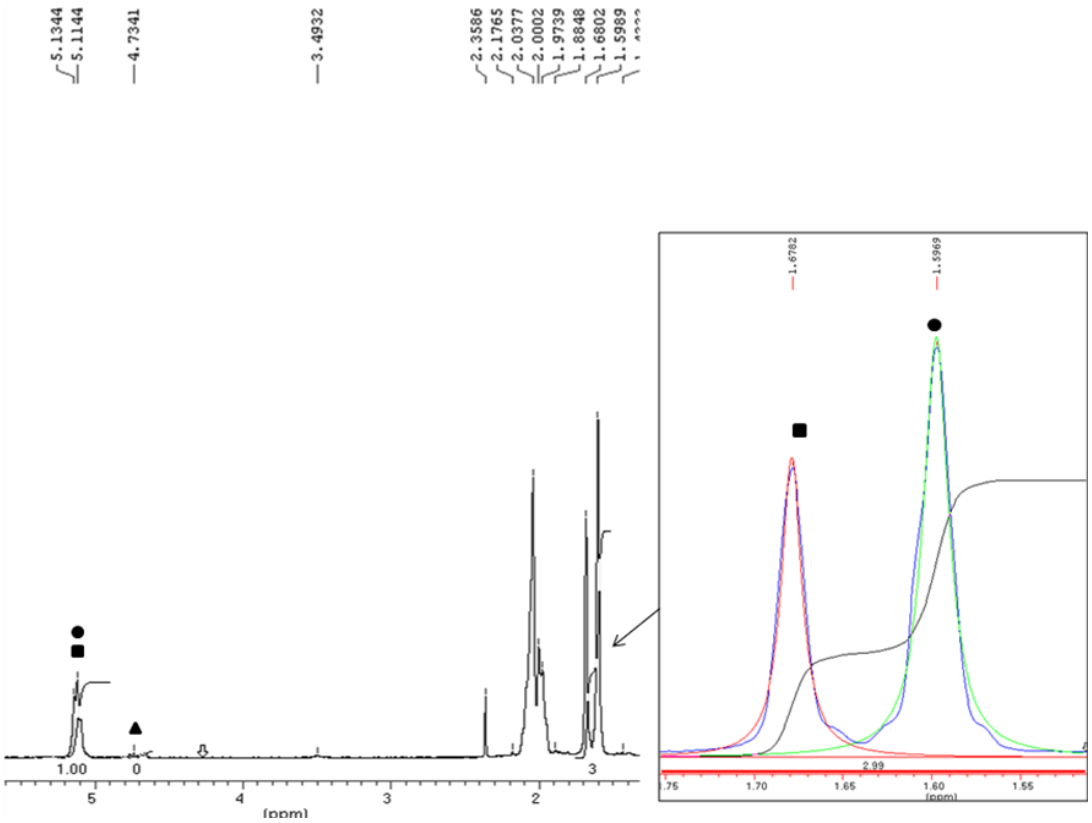


Figure 32 – Entrée 3 Nd(OAr*)$_3$: 100 MAO : 760 I, dans le toluène, T = 60 °C, 1 h, 35,2% 1,4-*cis*, 61,0% 1,4-*trans*

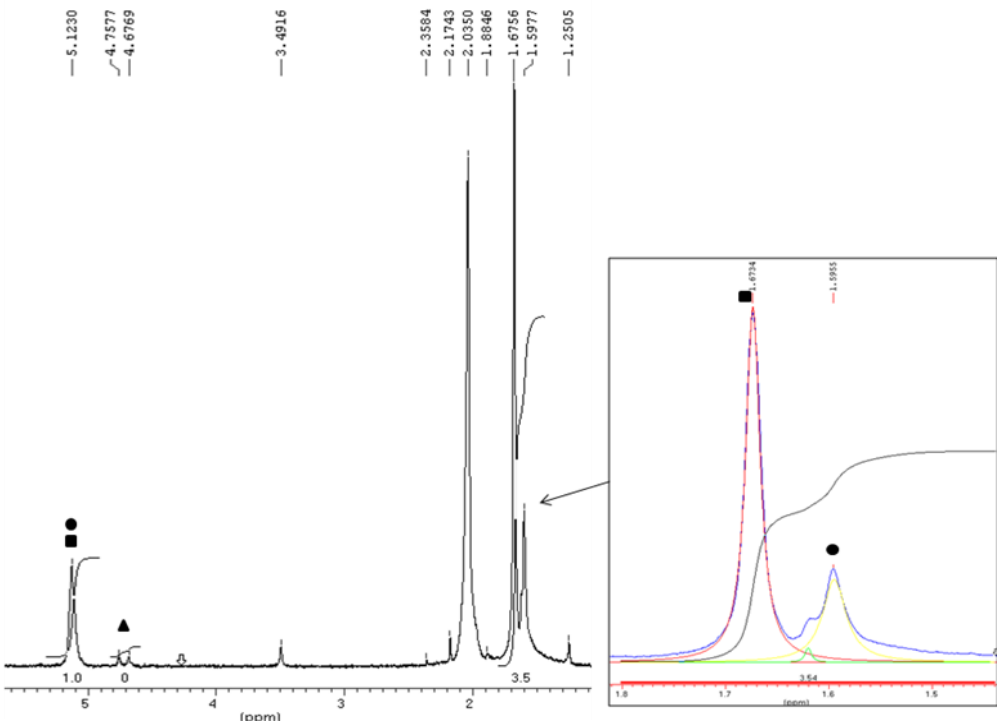


Figure 33 – Entrée 27 Nd(OAr*)$_3$: 100 MMAO : 760 I, dans le pentane, T = 30 °C, 7 min, 80,2% 1,4-*cis*, 14,9% 1,4-*trans*

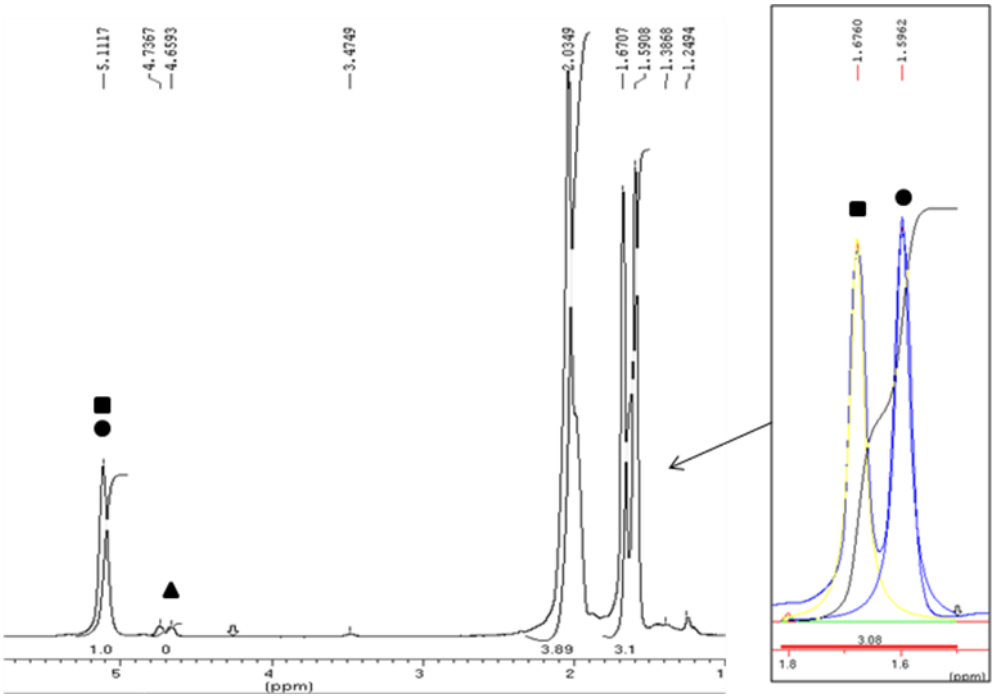


Figure 34 – Entrée 5 Nd(OAr*)$_3$: 100 MMAO : 760 I, dans le toluène, T = amb, 1 h, 54,5% 1,4-*cis*, 48,9% 1,4-*trans*

b) ^{1}H RMN - Systèmes homogènes ternaires

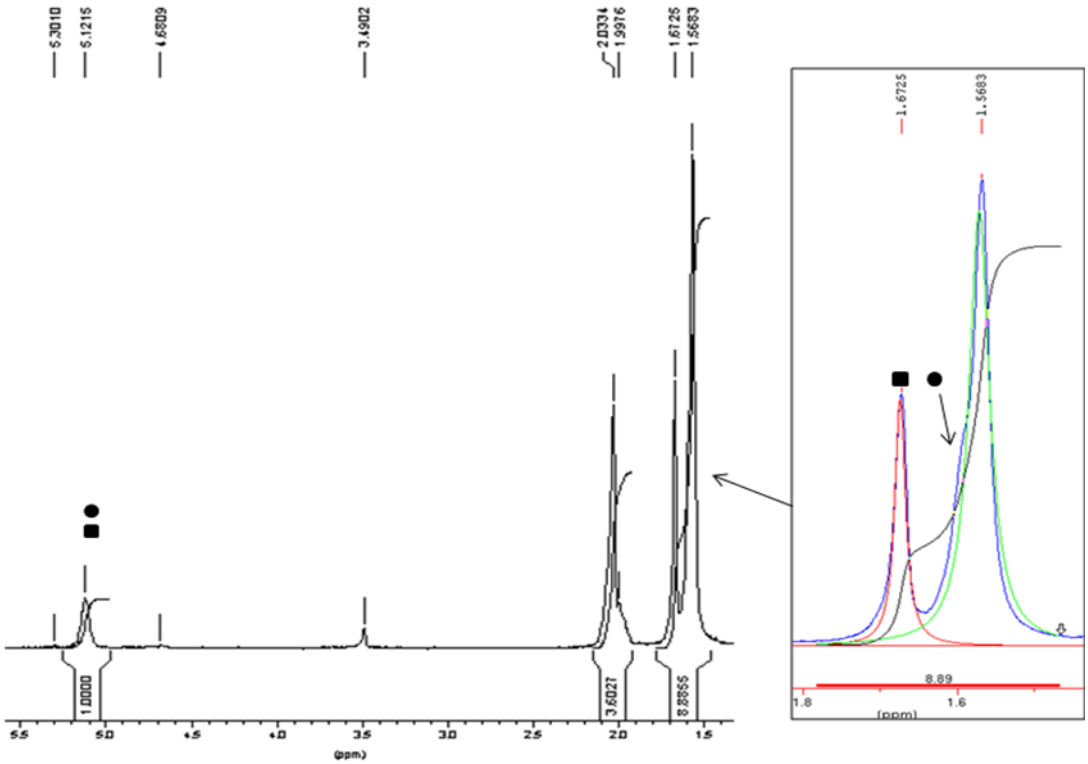


Figure 35 – Entrée 36 Nd(OAr*)$_3$: 40 Al^{i}Bu$_3$: 2 AlEt$_2$Cl, dans le toluène, t* = 0, T = 50 °C, 20 h, 68,7% 1,4-*cis*, 31,3% 1,4-*trans*

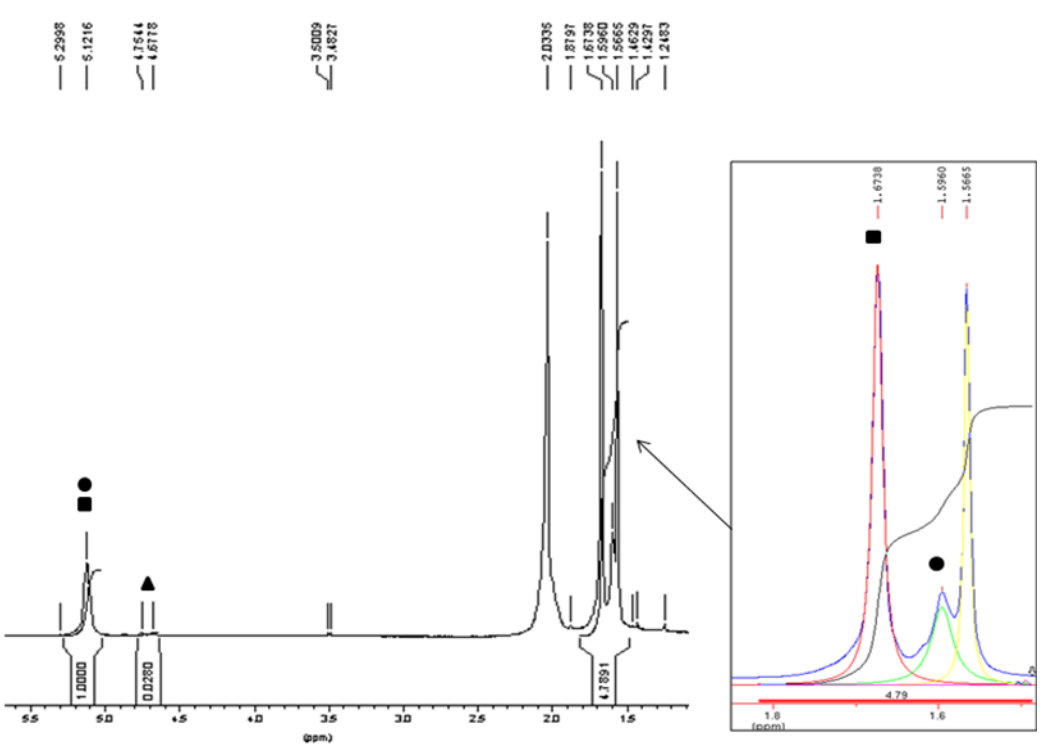


Figure 36 – Entrée 38 Nd(OAr*)$_3$: 40 Al^{i}Bu$_3$: 3 AlEt$_2$Cl, dans le toluène, t* = 0, T = amb, 20 h, 82,1% 1,4-*cis*, 16,5% 1,4-*trans*

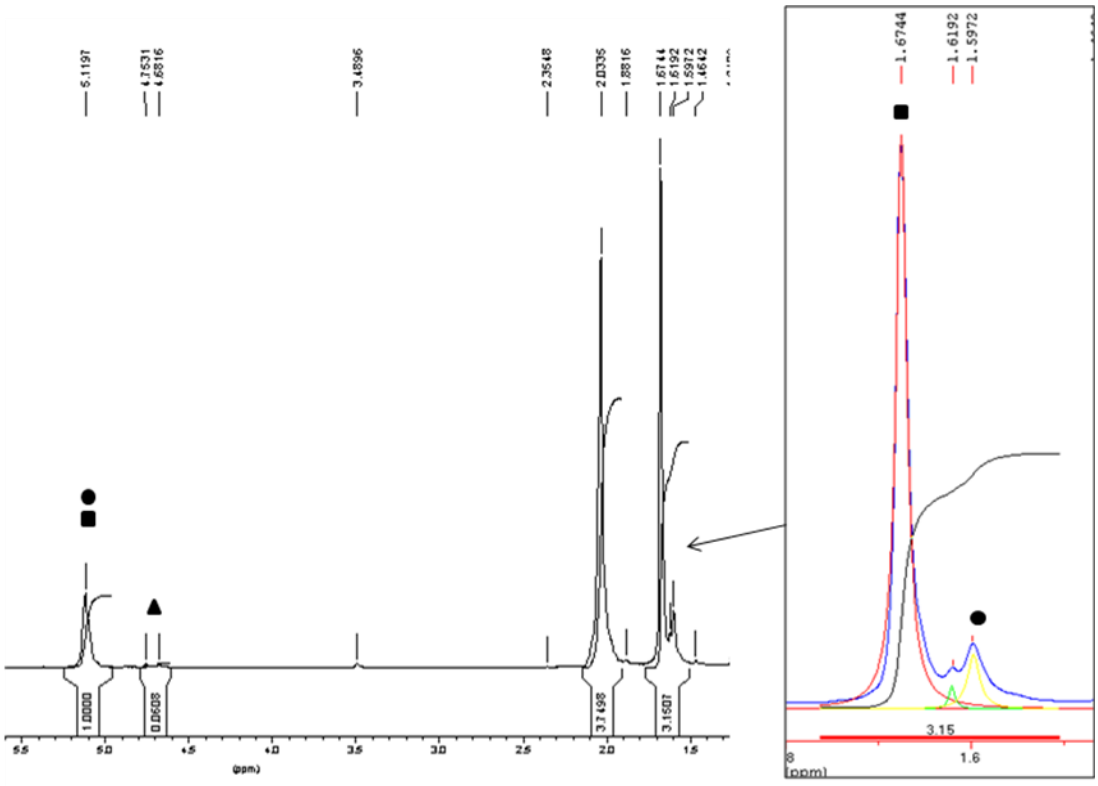


Figure 37 – Entrée 49 Nd(OAr*)$_3$: 40 Al^{i}Bu$_3$: 2 AlEt$_2$Cl, dans le toluène, t_1* = 30 min, t_2* = 15 min, T* = amb, T = 60 °C, 20 h, 90,1% 1,4-*cis*, 6,9% 1,4-*trans*

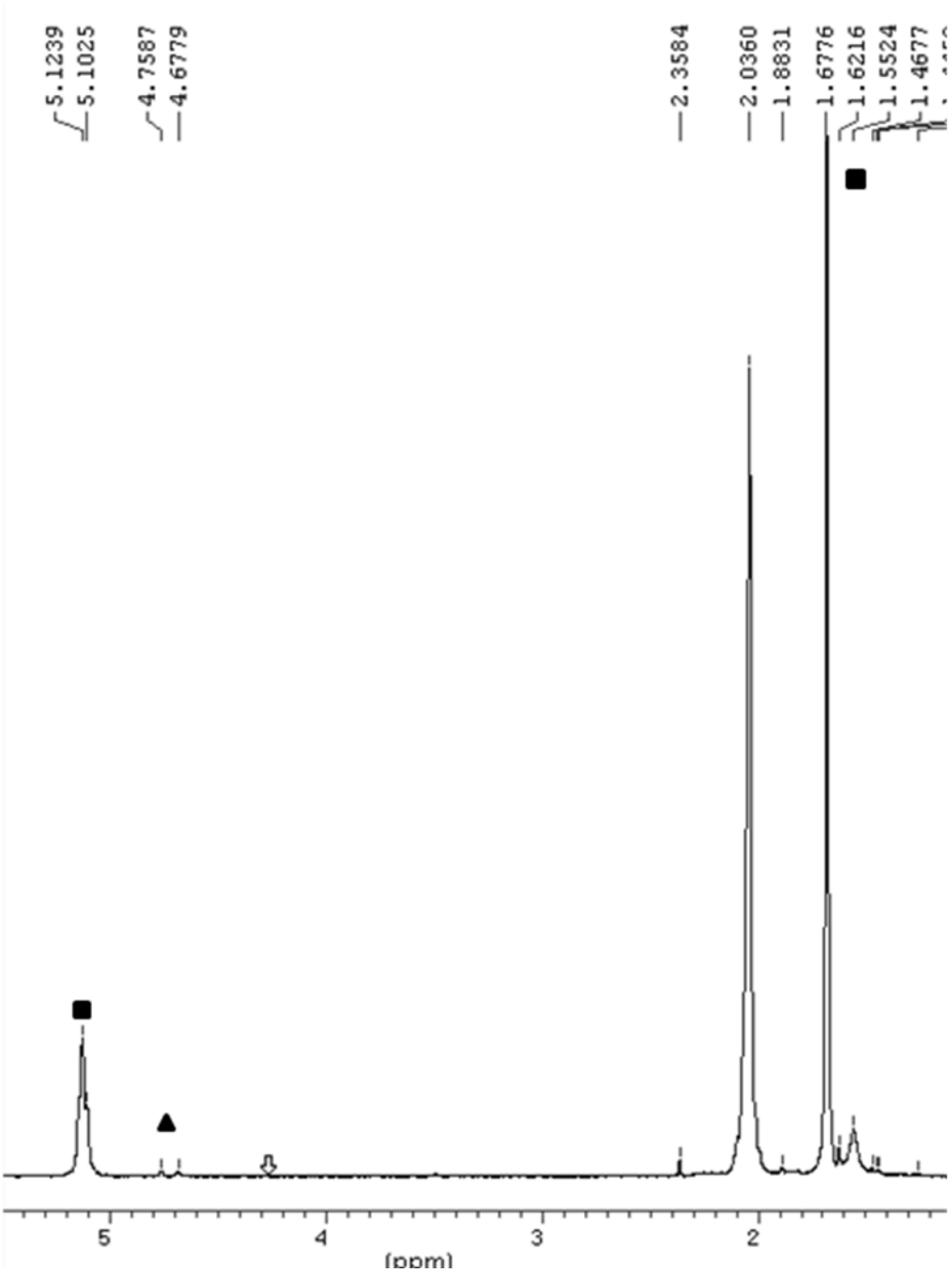


Figure 38 – Entrée 58 Nd(OAr*)$_3$: 40 Al^{i}Bu$_3$: 2 AlEt$_2$Cl : 760 I, dans le dichlorométhane, t_1* = 30 min, t_2* = 30 min, T* = amb, T = amb, 15 min, 98,3% 1,4-*cis*, 0% 1,4-*trans*

c) ^{1}H RMN - Systèmes hétérogènes avec le co-catalyseur supporté sur kaolin

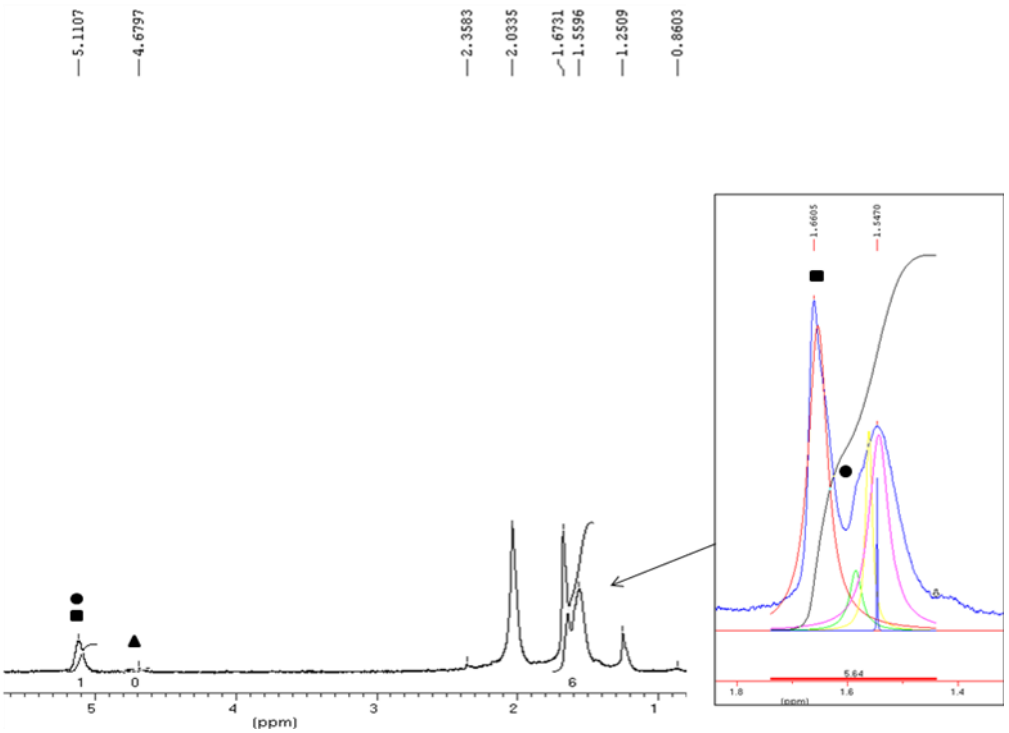


Figure 39 – Entrée 64 Nd(OAr*)$_3$: KMAO : 540 I, dans le toluène, T* = 60 °C , t* = 1h, T = 60 °C, 22 h, 87,7% 1,4-*cis*, 6,7% 1,4-*trans*

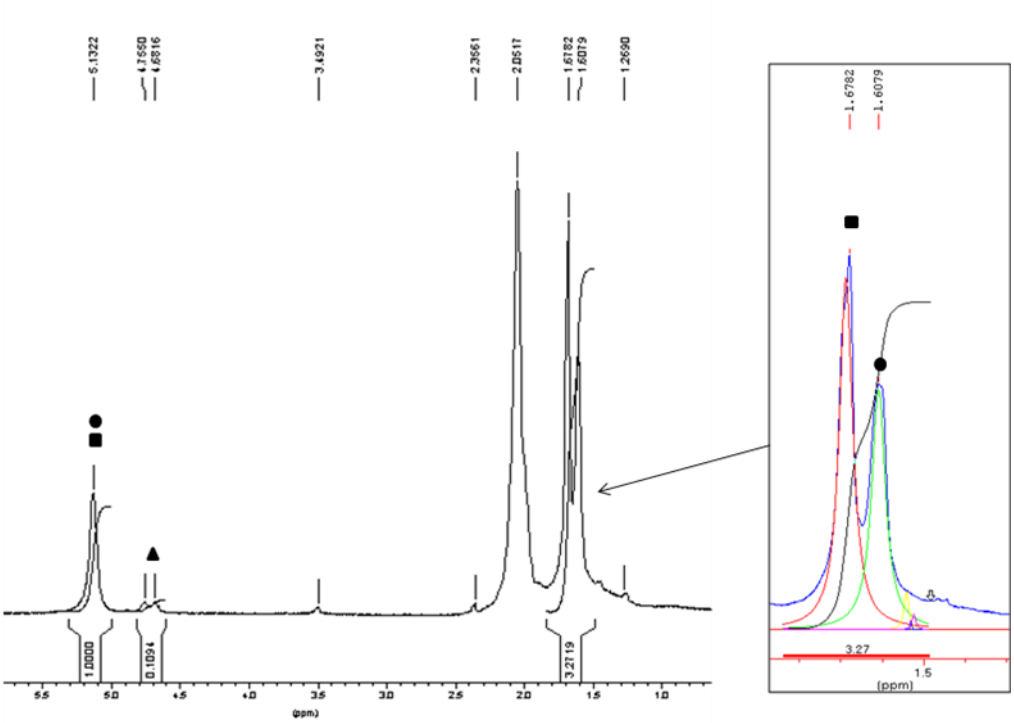


Figure 40 – Entrée 66 Nd(OAr*)$_3$: KMAO : 540 I, dans le toluène, T* = 60 °C , t* = 1h, T = 80 °C, 22 h, 49,6% 1,4-*cis*, 44,7% 1,4-*trans*

d) ^{1}H RMN - Systèmes hétérogènes avec les pré-catalyseurs MOFs

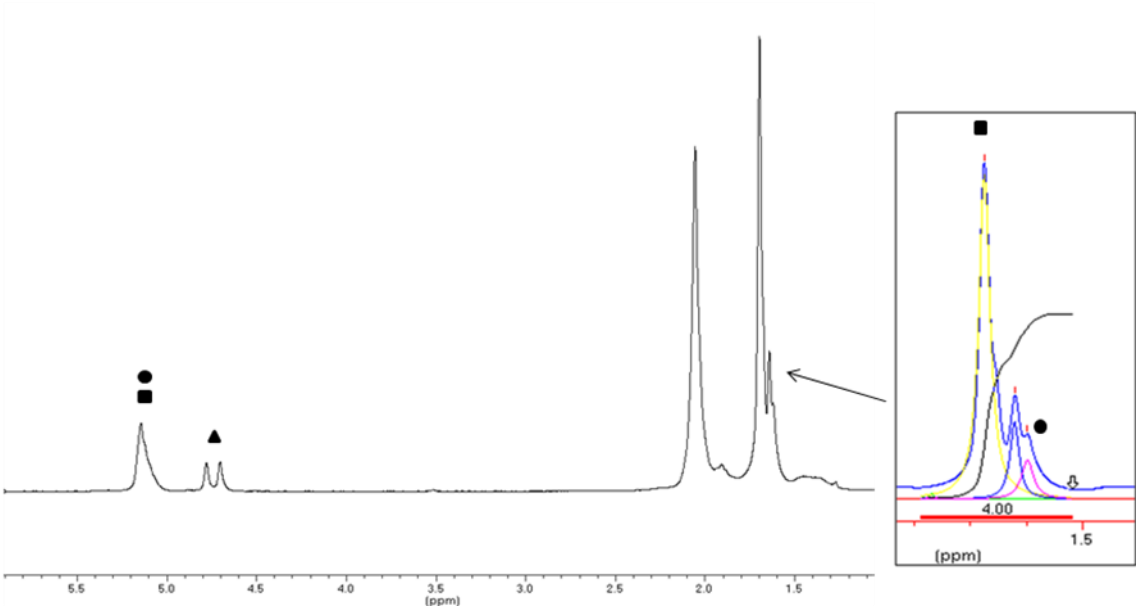


Figure 41 –MIL81–Nd : 150 MMAO : 1300 I, dans le toluène, T = 80 °C, t = 20 h, 73,8% 1,4-*cis*, 11,0% 1,4-*trans*

e) ^{13}C RMN

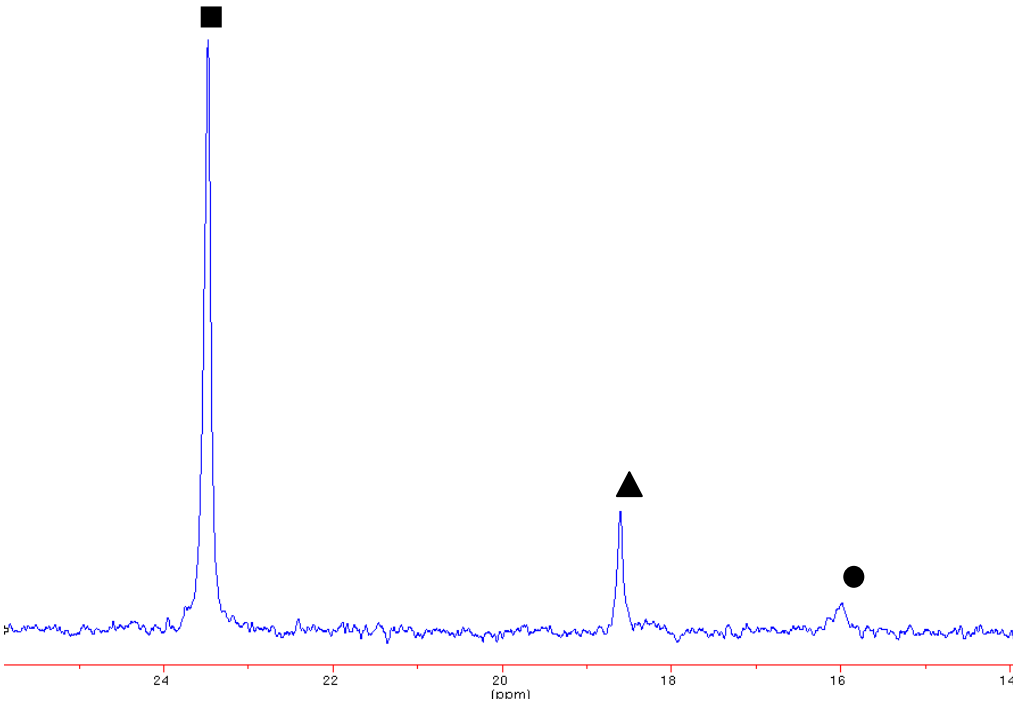


Figure 42 – ^{13}C NMR dans polyisoprène type (73,8% 1,4-*cis*, 11,0% 1,4-*trans*, 15,2% 3,4)

Polymérisation de l'isoprène par catalyse terres rares en présence de dérivés inorganiques : accès à des nouveaux élastomères composites

Résumé :

Deux systèmes catalytiques hétérogènes, l'un à base de trisphénate de néodyme ($Nd(O(C_6H_3tBu_2)_3$ associé au MAO supporté sur kaolin, et l'autre constitué d'un « metal-organic framework » (MOF) à base de néodyme activé par des aluminoxanes (MAO et MMAO), ont été évalués pour la polymérisation par coordination contrôlée de l'isoprène, de type « polymérisation *in situ* », dans le but de préparer des élastomères composites.

Le trisphénate de néodyme, étudié de façon préliminaire comme pré-catalyseur dans des conditions conventionnelles, conduit à des catalyseurs « single-site » en association avec des co-catalyseurs aluminoxanes, alors que la formation de polymères hautement 1,4-*cis* stéréoréguliers est obtenue par activation avec $AlEt_2Cl$.

En conditions de polymérisation hétérogène, chacun des systèmes catalytiques préparés se révèlent actifs, et produisent des polyisoprènes hautement 1,4-*cis*. La stéréosélectivité est clairement reliée à la porosité du pré-catalyseur dans le cas des MOF. Les matériaux polymériques montrent la présence de résidus cristallins de type MOF ou kaolin, ce qui a permis de les classer comme matériaux microcomposites. La présence de ces résidus inorganiques, dispersés dans les matrices polymériques, induisent notamment une modification des températures de transition vitreuse.

Ces microcomposites sont les premiers exemples de polyisoprènes composites obtenus par des MOFs à base de néodyme, et par polymérisation *in situ* par des argiles supportées en association avec des post-métallocènes de néodyme.

Mots-Clés : Polymérisation *in situ*, Catalyse Terre Rares, Isoprène, Phénates, Metal-Organic Frameworks, Argiles, Elastomères composites.

Isoprene polymerisation by rare earth based catalysis in the presence of inorganic derivatives: access to new composite elastomers

Abstract:

Two types of heterogeneous catalytic systems, based on the neodymium trisphenoxide ($Nd(O(C_6H_3tBu_2)_3$, associated to a MAO supported kaolin, and on a neodymium metal-organic framework based (MOF), activated by aluminoxanes, were studied by controlled coordination polymerisation of isoprene, with the aim of preparing composite elastomers.

The neodymium trisphenoxide, studied in a preliminary way as pre catalyst in conventional conditions, affords single site catalysts in association with aluminoxanes co catalysts. Polymers highly 1,4-*cis* regular are obtained with additional activation with $AlEt_2Cl$.

In heterogeneous polymerisation conditions, each of the catalytic systems were found active, and giving rise to highly 1,4-*cis* regular polyisoprenes. The stereoselectivity is clearly related to the pre catalyst porosity (in the MOF case). The polymeric materials showed the presence of crystalline residues of MOF type or kaolin, which allowed to classify them as microcomposites. The presence of inorganic residues, dispersed into the polymeric matrix, induces a modification of glass transition temperature.

These microcomposites are the first example of polyisoprene based composites obtained with neodymium MOFs, and by *in situ* polymerisation by supported clays in association with neodymium post-metallocenes

Key Words: *In Situ* Polymerisation, Rare Earth Catalysis, Isoprene, Phenoxides, Metal-Organic Frameworks, Clays, Composites elastomers.