HAL
open science

Elaboration of new polyurethanes from carbonyltelechelic cis-1,4-polyisoprene obtained by controlled degradation of high molecular weight cis 1,4 polyisoprene : study of their mechanical, thermal and biocidal properties

Nasreddine Kebir

▶ **To cite this version:**

Nasreddine Kebir. Elaboration of new polyurethanes from carbonyltelechelic cis-1,4-polyisoprene obtained by controlled degradation of high molecular weight cis 1,4 polyisoprene : study of their mechanical, thermal and biocidal properties. Polymères. Université du Maine, Le Mans., 2005. Français. NNT : . tel-02299448

HAL Id: tel-02299448

https://hal.science/tel-02299448v1

Submitted on 27 Sep 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université du Maine
Faculté des Sciences

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

THÈSE

Présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie et Physicochimie des Polymères

par

Nasreddine KEBIR

Elaboration de nouveaux polyuréthanes à partir de cis-1,4-oligoisoprènes hétérocarbonyltéléchéliques issus de la dégradation contrôlée du cis-1,4-polyisoprène de haute masse. Etude de leurs propriétés mécaniques, thermiques et biocides.

Soutenue publiquement le 29 Novembre 2005, devant le jury composé de :

Mme. V. HEROGUEZ	Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Bordeaux	**Rapporteur**
M. A. FRADET	Professeur à l'Université P. et M. Curie (Paris VI)	**Rapporteur**
M. P.-J. MADEC	Professeur à l'Université de Caen	**Examinateur**
M. G. LANGSTEIN	Responsable division à la société Bayer MaterialScience AG (Leverkusen-Allemagne)	**Examinateur**
M. C. BUNEL	Professeur à l'INSA de Rouen	**Co-directeur**
M. J.-F. PILARD	Professeur à l'Université du Maine	**Co-directeur**
M. J.-P. COUVERCELLE	Professeur à l'Université de Dijon	**Invité**
M. C. GONDARD	Responsable division à l'ISPA d'Alençon	**Invité**
Mme. I. CAMPISTRON	Ingénieur CNRS à l'Université du Maine	**Invité**
M. A. LAGUERRE	Maître de conférences à l'Université du Maine	**Invité**

A mes parents,

A ma grand-mère,

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

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

Ce travail a été réalisé en co-direction entre le Laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire (LCOM - UMR 6011) de l'Université du Maine et le Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires (L2M – UMR 6522) de l'INSA de Rouen au sein des équipes dirigées par le Professeur Jean-François PILARD et le Professeur Claude BUNEL, respectivement. Je tiens à leur exprimer ici ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et pour m'avoir fait confiance en me proposant ce projet de recherche pluridisciplinaire. Leurs grandes cultures scientifiques ainsi que leurs personnalités m'ont beaucoup apporté et resteront pour moi exemplaires et mémorables.

C'est avec une attention toute particulière que je remercie le Docteur Irène CAMPISTRON, Ingénieur de recherche au CNRS à l'Université du Maine, et le Docteur Albert LAGUERRE, Maître de conférence à l'Université du Maine, pour m'avoir encadré durant ces trois formidables années de thèse et de m'avoir bien formé au travail expérimental pendant mon stage de DEA. Leurs précieux conseils, leur bienveillance, leur dévouement, leur enthousiasme et leur soutien m'ont été très précieux et indispensables. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance et de ma très grande estime.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Thierry JOUENNE, Chargé de recherche au CNRS, pour m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire et de m'avoir formé et encadré afin de mener à bien notre projet de recherche dans le domaine de la microbiologie.

Je remercie également Monsieur Jean-Pierre COUVERCELLE, Professeur à l'Université de Dijon, pour son précieux encadrement lorsqu'il exerçait sa fonction de Maître de conférence à l'INSA de Rouen.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Madame Valérie HEROGUEZ, Directeur de recherche au CNRS à l'Université de Bordeaux, et à Monsieur Alain FRADET, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteurs.

Je remercie chaleureusement Monsieur Pierre-Jean MADEC de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury ainsi que pour ses perpétuels encouragements et échanges scientifiques lors des différentes réunions réalisées dans le cadre du Réseau Matériaux Polymères et Plasturgie.

Je remercie également Monsieur Gerhard LANGSTEIN, Responsable de développement de nouvelles technologies à la société Bayer MaterialScience AG (Leverkusen-Allemagne), et Monsieur Christian GONDARD, Responsable des relations industrielles et scientifiques à l'ISPA d'Alençon, pour m'avoir fait l'honneur d'être présents à ce jury et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

A ces remerciements, je souhaite associer Monsieur Jean-Claude BROSSE, Professeur Emérite, pour ses conseils, ses encouragements, sa sympathie et sa bonne humeur à chaque fois que j'ai eu l'occasion de le croiser. Je lui suis, de plus, très reconnaissant d'avoir toujours défendu et soutenu ce projet.

Je remercie très chaleureusement Monsieur Laurent FONTAINE, Professeur à l'Université du Maine et directeur du LCOM, et Mademoiselle Sagrario PASCUAL, Maître de conférence à l'Université du Maine, pour leur disponibilité, leurs précieux conseils, leur bonne humeur et leur sympathie.

J'adresse un très grand merci à Mademoiselle Véronique MONTEMBAULT, Maître de conférence à l'Université du Maine, pour sa gentillesse, sa sympathie et ses conseils. Je lui suis, en outre, très reconnaissant de m'avoir permis de réaliser 80 heures de TP abordant différents processus de polymérisation et d'acquérir ainsi une riche expérience dans le domaine de l'enseignement.

Je souhaiterais également adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur Jean-Claude SOUTIF, Ingénieur de recherche au CNRS à l'Université du Maine, pour avoir accepté d'analyser en MALDI-TOF MS les grandes quantités d'échantillons que je lui fournissais, ainsi que pour son aide précieuse à l'exploitation et à l'interprétation des spectrogrammes.

J'adresse également un très grand merci à Madame Anita LOISEAU (la maman des jeunes chercheurs) pour son aide précieuse et plus qu'indispensable pour mener à bien toute activité au Laboratoire. Je n'oublie pas Madame Aline LAMBERT et Mademoiselle Murielle GREBONVAL pour l'aide qu'elles m'ont apportée dans les diverses démarches administratives qui ont ponctué ma thèse. Qu'elles trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Jean-François BARDEAU, Directeur de recherche au CNRS à l'Université du Maine, pour l'analyse des échantillons en AFM et à Monsieur Thierry FALHER, Responsable du Laboratoire d'Analyse à l'ISPA, pour son assistance technique lors des analyses des premiers échantillons de polyuréthanes en DSC et ATG.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Charles COUGNON, Chargé de Recherche au CNRS à l'Université du Maine, pour les quelques heures passées devant les appareils d'électrochimie lors des mesures des points à l'inversion de phase de différentes émulsions de cationomères.

Je remercie chaleureusement Monsieur Jacques MORTIER, Professeur à l'Université du Maine, et Madame Aîcha DERDOUR, Professeur à l'Université d'Es-Senia, pour leur confiance en moi et pour l'aide qu'ils m'ont prodiguées en vue de préparer le DEA en France.

Je remercie amplement mes anciens stagiaires: Gaëlle MORANDI pour la mise au point de la réaction d'amination réductrice et Olivier LEPINE pour avoir réalisé certains des suivis RMN des réactions des alcools avec l'isocyanate de phényle. Leur sympathie et leur amitié me resteront mémorables.

Mes plus sincères remerciements s'adressent aussi à l'ensemble des enseignants, chercheurs et collègues de Laboratoire ainsi qu'à mes amis des laboratoires de Chimie voisins pour leur gentillesse, leur amitié et leur bonne humeur. Je citerais plus spécialement :

- *Freddy, Alexandre, Fanny, Christelle, Mounia, Zoubida, Rachid, Céline, David, Pierre, Vincent, Aurélie, Sandie, Ornella, Ludovic, Charles-Eric, Chuanpit, Stéphanie, Jean-Marc, Anuwat, Michel, Daniel, Téréza, Jean-Bernard, Jean-Luc…, pour les membres du LCOM.*

- *Antoine, Benjamine, Vincent, Marion, Nicolas, Loïc, Fabrice, Laurence, Philippe, Hortense, Boulos, Laurent, Xavier, Pierre-Yves…, pour les membres du L2M.*

- *Ramzi, Stéphanie, Frédéric et Anne-Sophie, pour les membres du LSO ; Maud, Karim et Ania, pour les membres du L2F.*

Je me souviendrai longtemps d'eux pour l'ambiance qui a régné aux laboratoires pendant ces trois dernières années.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement mes parents ainsi que toute ma famille et mes amis extérieurs aux Laboratoires pour le soutien et les encouragements qu'ils m'ont toujours apportés depuis mon arrivée en France. A ces remerciements, j'associe toutes les personnes ayant contribué à mon éducation et à mon instruction depuis mon plus jeune âge. Qu'ils trouvent tous ici le témoignage de ma plus grande reconnaissance et ma plus grande estime.

Ce projet n'aurait pas vu le jour sans le soutien financier de la région des pays de la Loire et sans l'aide du Réseau Matériaux Polymères et Plasturgie. Je tiens à les remercier de m'avoir permis à la fois d'accomplir ces travaux sur le plan technique et d'avoir pu, lors des multiples réunions, communiquer et échanger sur mes recherches.

Elaboration de nouveaux polyuréthanes à partir de cis-1,4-oligoisoprènes hétérocarbonyltéléchéliques issus de la dégradation contrôlée du cis-1,4-polyisoprène de haute masse. Etude de leurs propriétés mécaniques, thermiques et biocides.

Résumé :

Les polyuréthanes constituent une classe de matériaux largement étudiée et utilisée dans le secteur industriel. Lorsqu'ils sont synthétisés à partir d'oligodiènes hydroxytéléchéliques, notamment ceux à structure polybutadiène (PBHT), ces matériaux présentent des propriétés spécifiques telles que souplesse, élasticité, inertie chimique, transparence, faible reprise d'eau. Cependant, les structures chimiques et fonctionnalités de leurs précurseurs ne sont pas actuellement strictement contrôlées, ce qui entraîne des limitations en termes de propriétés. Nous avons récemment développé au laboratoire une méthodologie originale de scission sélective de polyisoprènes de hautes masses molaires permettant d'accéder à des oligoisoprènes carbonyltéléchéliques de structures rigoureusement contrôlées. La réduction des fonctions carbonyle de ces oligomères en fonctions alcool donne accès à de nouveaux oligoisoprènes hydroxytéléchéliques possédant une stéréorégularité cis-1,4 et une fonctionnalité stricte de 2. Ces dérivés, que l'on peut considérer comme des substituts potentiels du PBHT ou de l'EPOL®, ont été utilisés dans la synthèse de nouveaux polyuréthanes.

Les réactions de modifications chimiques effectuées sur les oligoisoprènes hydroxy ou carbonyl téléchéliques ont permis l'accès à de nouveaux oligomères précurseurs de polyuréthanes. Ces modifications ont été effectuées conjointement ou alternativement sur les doubles liaisons C=C du motif isoprène et sur les extrémités de chaîne. Ainsi, nous avons fait varier la masse molaire, les taux d'époxydation et d'hydrogénation, la fonctionnalité en hydroxyle et sa localisation (en extrémité ou le long de la chaîne) et la fonctionnalité en amine et en ammonium de ces oligomères. Les structures chimiques ont été mises en évidence par les techniques de caractérisation usuelles (RMN, IRTF, CES) ainsi que par une étude approfondie en spectroscopie de masse MALDI-TOF MS.

Des matériaux polyuréthane, copolyuréthane et polyurée ont été ensuite élaborés par réaction des précurseurs avec différents isocyanates en présence et en absence d'extenseurs de chaîne ou d'agent de réticulation de natures variées. Parallèlement, des polyuréthanes à base d'analogues commerciaux (le PBHT R20LM® et l'EPOL®) ont été synthétisés en vue d'une étude comparative. Les évaluations comparées des propriétés thermiques (DSC, TGA) et mécaniques (DMTA, tests de traction) de ces matériaux ont été menées. Ces évaluations ont permis l'établissement de relations entre les structures chimiques des différents polymères et leurs propriétés. De plus, en faisant varier uniquement les taux d'hydrogénation et d'époxydation, la masse molaire et la fonctionnalité en hydroxyle des précurseurs, une large gamme de propriétés englobant celles des produits commerciaux a été obtenue.

Enfin, les propriétés antibactériennes de ces matériaux ont été évaluées. Dans tous les cas de figure un effet bactériostatique a été observé à l'égard des *Staphylococcus Epidermidis* et des *Pseudomonas Aeruginosa*. De plus, un effet bactéricide a été remarqué dans le cas de certains copolyuréthanes ioniques.

Mots clés :
Cis-1,4-polyisoprène, dégradation contrôlée, oligomères téléchéliques, modifications chimiques, cationomères, polyuréthanes, propriétés thermo-mécaniques, propriétés thermiques, propriétés antibactériennes.

Elaboration of new polyurethanes from carbonyltelechelic cis-1,4-polyisoprene obtained by controlled degradation of high molecular weight cis-1,4-polyisoprene. Study of their mechanical, thermal and biocidal properties.

Abstract:

Polyurethanes are a class of materials widely studied and used in the industrial field. When they are based on hydroxytelechelic polydienes, especially with polybutadiene backbone (HTPB), they exhibit specific properties such as softness, transparency, elasticity, hydrophobicity and chemical resistance. However, chemical structures and functionalities of their precursors are not well controlled leading to limitation of properties. Recently, our laboratory have developped an original pathway of selective scission of high molecular weight cis-1,4-polyisoprene leading to carbonyltelechelic cis-1,4-polyisoprene (CTPI) possessing controlled chemical structures. In this work, the reduction of carbonyl chain-ends into alcohol groups led to new hydroxtelechelic cis-1,4-polyisoprene (HTPI) having an hydroxyl functionality of 2. This derivative, considered as a potential substitute of PBHT or EPOL®, was used in the synthesis of new polyurethanes.

Chemical modifications performed on HTPI and CTPI led to new polyurethane precursors. These modifications were conducted jointly or separately on the carbon-carbon double bonds of isoprene units and on the chain-ends. Thus, telechelic oligomers with different molecular weights, degrees of epoxidation and hydrogenation, and hydroxyl, amine and ammonium functionalities were obtained. The chemical structures of these oligomers were evidenced by the usual characterization techniques (NMR, FTIR, SEC) and by MALDI-TOF MS.

Polyurethane, copolyurethane and polyurea materials were elaborated by reaction of the obtained telechelic oligodienes with several isocyanates in presence and in absence of chain extenders. In same conditions, polyurethanes based on commercial analogues (PBHT R20LM® and EPOL®) were also synthesized as controls for a comparative study. The assessment of thermal (DSC, TGA) and mechanical properties (DMTA, Tensile tests) of these materials was investigated. Relationships between chemical structures of the obtained polymers and their properties were established. Furthermore, on the base of HTPI and by varying only molecular weight, hydrogenation degree, epoxidation degree and hydroxyl functionality, a wide range of polyurethane properties including those of the commercial analogues (controls) were obtained.

Finally, the antibacterial properties of the new materials were assessed. In all cases, bacteriostatic effect was observed against *Staphylococcus Epidermidis* and *Pseudomonas Aeruginosa*. In addition, a bactericidal effect was observed in the case of some ionic copolyurethanes.

Key words:

Cis-1,4-polyisoprene, controlled degradation, telechelic oligomers, chemical modifications, cationomers, polyurethanes, thermo-mechanical properties, thermal properties, antibacterial properties.

INTRODUCTION GENERALE……1

CHAPITRE I. BIBLIOGRAPHIE……..….....4

I. Introduction 4
II. Caoutchoucs liquides téléchéliques..... 4
II.1. Définitions..... 4
II.2. Méthodes de synthèse des caoutchoucs naturels liquides téléchéliques (TLNR) 5
II.2.1. Oxydation en présence de systèmes redox 6
II.2.2. Oxydation photochimique 7
II.2.3. Oxydation à haute température et à haute pression..... 9
II.2.4. Oxydation en présence de réactifs de clivage spécifiques des doubles liaisons . 10
II.2.5. La dégradation par métathèse..... 14
II.3. Réactivités et réactions des caoutchoucs liquides téléchéliques 14
II.3.1. Modification le long de la chaîne 14
II.3.2. Modification chimique des extrémités de chaîne du TLNR..... 18
II.3.3. Réactions d'extension de chaîne 19
III. Les caoutchoucs liquides téléchéliques synthétiques (TLSR) 20
III.1. Synthèse et applications 20
III.2. Modifications chimiques des TLSR:..... 21
III.2.1. Modifications sélectives sur les doubles liaisons des motifs 1-2 21
III.2.2. Modifications sélectives sur les doubles liaisons des motifs 1-4 22
IV. Les polyuréthanes..... 23
IV.1. Catégories des polyuréthanes et leurs domaines d'application..... 23
IV.1.1. Les mousses..... 23
IV.1.2. Les élastomères de polyuréthane..... 24
IV.1.3. Peintures, vernis, liants, revêtements, adhésifs et autres matériaux..... 25
IV.2. Méthodes de synthèse des polyuréthanes..... 25
IV.2.1. Méthodes classiques de synthèse utilisant les isocyanates..... 26
IV.2.2. Agents chimiques utilisés dans la synthèse classique des polyuréthanes 28
IV.2.3. Synthèse des polyuréthanes par des voies n'utilisant pas les isocyanates 31
V. Conclusion..... 34

CHAPITRE II. SYNTHESE DE CIS-1,4-POLYISOPRENES TELECHELIQUES PRECURSEURS DE POLYURETHANES

I. Introduction 41
II. Dégradation contrôlée du cis-1,4-polyisoprène de haute masse molaire 42
II.1. Epoxydation du cis-1,4-polyisoprène en milieu solvant : 42
II.2. Clivage du cis-1,4-polyisoprène partiellement époxydé **2** en milieu solvant organique 44
III. Modifications chimiques du cis-1,4-polyisoprène carbonyltéléchélique..... 47
III.1. Synthèse et caractérisation d'oligoisoprènes hydroxytéléchéliques précurseurs de polyuréthanes linéaires..... 47
III.1.1. Réduction spécifique des extrémités carbonyle en alcool correspondant 47

III.1.2. Réaction d'hydrogénation catalytique des doubles liaisons carbone-carbone du PIHT 49
III.1.3. Réaction d'époxydation des doubles liaisons carbone-carbone du PIHT 51
III.1.4. Dosage des fonctions hydroxyle 52
III.1.5. Tests de réactivités des extrémités de chaînes du PIHT vis-à-vis des isocyanates 59
III.2. Synthèse et caractérisation d'oligoisoprènes aminotéléchéliques précurseurs de polyurées linéaires 64
III.2.1. Synthèse du cis-1,4-polyisoprène n-butylaminotéléchélique **13** 66
III.2.2. Synthèse du cis-1,4-polyisoprène aminotéléchélique **16** 67
III.2.3. Tests de réactivité des fonctions amine des oligoisoprènes amino et n-butylamino téléchéliques vis-à-vis des bis(chloroformiate) et les diisocyanates 69
III.3. Synthèses et caractérisations de précurseurs de polyuréthanes réticulés 71
III.3.1. Synthèses de cis-1,4-polyisoprènes porteurs de fonctions hydroxyle le long et en extrémités de la chaîne 71
III.3.2. Synthèse de cis-1,4-oligoisoprènes multifonctionnels possédant des fonctions hydroxyle uniquement en extrémités de chaîne 74
III.3.3. Tests de réactivité des fonctions alcool des composés multifonctionnels 79
III.4. Synthèse et caractérisation de cationomères 81
III.4.1. Greffage des groupements ammonium en extrémités de chaîne 81
III.4.2. Greffage des groupements ammonium tout le long de la chaîne 89
IV. Spectroscopie de masse MALDI-TOF MS 91
IV.1. Principe 91
IV.2. L'analyseur à temps de vol (TOF : Time Of Flight) : 92
IV.3. Limitations de la technique MALDI-TOF MS : 92
IV.4. Détermination des grandeurs molaires moyennes par MALDI-TOF MS : 93
IV.5. Résultats expérimentaux : 93
IV.5.1. Analyses des oligoisoprènes hydroxytéléchélique précurseurs des polyuréthanes linéaires 93
IV.5.2. Analyse des cis-1,4-oligoisoprènes aminotéléchéliques précurseurs de polyurées 98
IV.5.3. Analyse des oligoisoprènes hydroxytéléchéliques précurseurs de polyuréthanes réticulés 99
IV.5.4. Analyse des cationomères et de leurs précurseurs 99
V. Conclusion 103

CHAPITRE III. SYNTHESES ET PROPRIETES DE NOUVEAUX POLYURETHANES

I. Introduction 108
II. Synthèses et propriétés des élastomères de polyuréthane 108
II.1. Les élastomères de polyuréthane linéaires 109
II.1.1. Etude des précurseurs 109
II.1.2. Synthèse et propriétés des élastomères de polyuréthane linéaire 115
II.2. Les élastomères de polyuréthane réticulé 123
II.2.1. Etude des précurseurs 123
II.2.2. Synthèse et propriétés des élastomères de polyuréthane réticulé 127

III. Les élastomères de polyuréthane thermoplastiques 133
III.1. Synthèse 133
III.2. Etudes des propriétés thermo-mécaniques par DMTA 135
III.3. Etude des propriétés mécaniques par les tests de traction..... 140
III.4. Etude des propriétés thermiques par DSC..... 141
III.5. Etude de la stabilité thermique par ATG..... 141
III.6. L'analyse en microscopie à force atomique (AFM)..... 144
IV. Les élastomères de polyurée 146
IV.1. Synthèse 146
IV.2. Propriétés..... 147
IV.2.1. Etude des propriétés thermo-mécaniques..... 147
IV.2.2. Etude des propriétés thermiques par DSC..... 148
IV.2.3. Etude de la stabilité thermique par ATG..... 148
V. Conclusion..... 150

CHAPITRE IV. SYNTHESE DE POLYURETHANES ET COPOLYURETHANES IONIQUES

I. Introduction 153
II. Etude bibliographique 154
II.1. Introduction 154
II.2. Les biofilms bactériens..... 154
II.2.1. Définition 154
II.2.2. Localisation des biofilms 155
II.2.3. Facteurs influençant la formation du biofilm..... 156
II.3. Moyens de lutte contre la formation des biofilms..... 158
II.3.1. Les agents physiques..... 158
II.3.2. Les agents chimiques 159
II.4. Les matériaux polymères et les biofilms bactériens..... 162
II.4.1. Traitements de surface 163
II.4.2. Revêtement de la surface polymère par d'autres polymères possédant des propriétés réduisant l'adhésion bactérienne 165
II.4.3. Synthèse de polymères comportant des agents antibactériens……..168
II.5. Conclusion..... 168
III. Résultats expérimentaux 169
III.1. Caractéristiques physico-chimiques des cationomères et de leurs précurseurs (pré-cationomères) : 169
III.1.1. Grandeurs molaires moyennes : 169
III.1.2. Propriétés thermo-mécaniques et thermiques des cationomères..... 171
III.2. Synthèse et caractérisation de polyuréthanes et copolyuréthanes ioniques 173
III.2.1. Synthèse et étude microstructurale..... 173
III.2.2. Propriétés thermo-mécaniques des matériaux..... 176
III.2.3. Etude de la stabilité thermique des matériaux par ATG 178
III.2.4. Tests de gonflement 181
III.2.5. Propriétés surfaciques 182
III.3. Etude des propriétés antibactériennes des matériaux..... 186

III.3.1. Choix des bactéries et méthodes expérimentales 186
III.3.2. Résultats expérimentaux 187
IV. Conclusion..... 196

CONCUSION GENERALE…….....203

PARTIE EXPERIMENTALE…….205

ANNEXES……..246

Lexique des abréviations utilisées :

NR	: Caoutchouc naturel
LNR	: Caoutchouc naturel liquide
ELNR	: Caoutchouc naturel liquide époxydé
TLNR	: Caoutchouc naturel liquide téléchélique
PI	: Cis-1,4-polyisoprène
PICT	: Cis-1,4-polyisoprène carbonyltéléchélique
PIHT	: Cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique
PBHT R20LM®	: Polybutadiène hydroxytéléchélique commercial
EPOL®	: Polyisoprène hydroxytéléchélique hydrogéné commercial
PU	: Polyuréthane
PUs	: Polyuréthanes
DBTL	: Dilaurate de dibutyle étain
TDI	: Toluène diisocyanate
MDI	: Méthylène diphényl diisocyanate
H_{12}MDI	: Méthylène dicyclohexyl diisocyanate
I-IPDI	: Isocyanurate de l'isophorone diisocyanate
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire
CES	: Chromatographie d'Exclusion Stérique
	$\overline{M_n}$: masse molaire moyenne en nombre
	$\overline{M_w}$: masse molaire moyenne en poids
	Ip : indice de polymolécularité
	Eq. PS : unité de masse en équivalent polystyrène
$\overline{X_n}$	: Degré de polymérisation moyen en nombre
IRTF	: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ATR	: Attenuated Total Reflexion
DMTA	: Analyse Thermo-Mécanique en mode mécanique
ATG	: Analyse ThermoGravimétrique
DSC	: Analyse enthalpique différentielle
Tg	: Température de transition vitreuse
T_α	: Température de transition mécanique
min	: Minute(s)

Introduction générale

Les polymères liquides téléchéliques jouent un rôle prédominant dans la chimie des polymères en raison de leurs fonctions réactives qui leur permettent d'être engagés dans la synthèse de réseaux polymère ou de copolymères à blocs, difficilement accessibles selon les approches classiques (polymérisation à partir de monomères spécifiques).

En raison de leur rôle prépondérant dans la préparation de matériaux polymère à haute valeur ajoutée, une très large variété de méthodes de synthèse a été développée[1, 2]. En marge des recherches impliquant les réactions de polymérisation, une alternative séduisante s'est développée consistant à préparer ces polymères téléchéliques par rupture sélective et spécifique de polymères de haute masse molaire[3-6].

S'inspirant de ces récents développements, notre laboratoire s'est intéressé plus particulièrement à l'élaboration de polyisoprènes téléchéliques à partir du caoutchouc naturel selon une approche de dégradation. Plusieurs méthodes de coupure ont été utilisées et conduites soit en milieu latex soit en milieu solvant organique[7]. La méthodologie ayant particulièrement retenu notre attention implique des réactions d'oxydation du caoutchouc naturel[8-12] à l'aide de l'acide periodique. L'accès direct à des cis-1,4-oligoisoprènes hétérocarbonyltéléchéliques (PICT) de taille et de structure contrôlées a ainsi été démontré.

La structure parfaitement contrôlée de ces dérivés carbonylés offre trois sites fonctionnels hétéroréactifs permettant potentiellement des modifications chimiques spécifiques et sélectives conduisant à une diversification de leur nature. Cette particularité fait d'eux des substituts potentiels des oligodiènes téléchéliques actuellement employés en industrie, notamment, les polybutadiènes hydroxytéléchéliques (PBHT) qui sont largement utilisés dans le domaine des polyuréthanes[13].

Dans cette optique, l'objectif principal de ce travail est, dans un premier temps, d'utiliser les oligomères précédemment obtenus (PICT) dans la synthèse de nouveaux matériaux polyuréthane après les avoir modifiés chimiquement. Dans un deuxième temps, l'objectif est d'étudier de manière comparative les propriétés de ces nouveaux matériaux avec celles de leurs analogues commerciaux.

Sur le plan appliqué, cette thèse se situe dans les objectifs d'intérêt environnemental et économique du laboratoire concernant la valorisation ou le recyclage de hauts polymères par

l'utilisation de réactions de coupure de chaînes et la synthèse de polymères à haute valeur ajoutée à partir de sources naturelles renouvelables.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique concernant les caoutchoucs liquides téléchéliques naturels (TLNR) et synthétiques (TLSR) ainsi que les polyuréthanes. Une description générale de leurs catégories, leurs modes de synthèse et leurs domaines d'applications y est mentionnée.

Le deuxième chapitre concerne l'étude de la réaction de dégradation contrôlée d'un cis-1,4-polyisoprène synthétique de haute masse molaire par l'acide periodique en milieu solvant organique. Une étude microstructurale complète de l'oligoisoprène carbonyltéléchélique (PICT) issus de cette réaction de dégradation y est décrite. Ensuite, sont étudiées les réactions de modifications chimiques le long de la chaîne et/ou en extrémités de chaîne du PICT permettant l'obtention de nouveaux précurseurs de polyuréthanes.

Le troisième chapitre est subdivisé en trois parties. La première décrit la synthèse de nouveaux élastomères de polyuréthane linéaire ou réticulé à partir de cis-1,4-oligoisoprènes hydroxytéléchéliques de natures variées. Les influences des taux d'hydrogénation et d'époxydation, de la masse molaire, et de la valeur et distribution de la fonctionnalité en hydroxyles de ces PIHT sur leurs propriétés thermo-mécaniques et thermiques, et sur celles des matériaux qu'ils composent sont étudiées. Une étude comparative avec des analogues commerciaux (PBHT R20LM® et EPOL®) est également présentée. La deuxième partie est consacrée à l'élaboration de nouveaux élastomères de polyuréthane thermoplastiques. L'influence de la nature des isocyanates et celle des extenseurs de chaîne ainsi que l'influence de leurs proportions dans le matériau et du rapport [NCO]/[OH] sont étudiées. Ce chapitre se termine par une étude portant sur l'élaboration de nouvelles polyurées à base d'oligoisoprènes aminotéléchéliques et aux évaluations comparées de leurs propriétés thermo-mécaniques et thermiques.

Le quatrième et dernier chapitre débute par une synthèse bibliographique concernant les biofilms, leurs formations et les moyens de lutte développés à leur encontre. Ce chapitre est ensuite consacré à l'étude de la synthèse et à la caractérisation de nouveaux polyuréthanes et copolyuréthanes ioniques. L'étude de leurs propriétés thermo-mécaniques, thermiques, surfaciques et biocides y est présentée.

1. H.A. Nguyen, E. Maréchal, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys., **C28**, 187, 1998.
2. R. Jérome, M. Henrioulle-Granville, B. Boutevin, J.J. Robin, Prog.Polym. Sci., **16**, 837,1991.
3. D. Reyx, I. Campistron, Angew. Makromol. Chem., **247**, 197, 1997.
4. W.D. Stephens, C.R. McInstosh, C.O. Taylor, J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem., **6**, 1037, 1968.
5. S. Rimmer, J.R. Ebdon, J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem , **34**, 3573, 1996.
6. C. Guizard, H. Cheradame, Eur. Polym. J., **17**, 121, 1981.
7. a) R. Pautrat, J. Marteau, Brevet français, **Fr. 7403052**, 1974 ; b) R. Pautrat, Rev. Gen. Caoutch. Plast., **600**, 91, 1980 ; c) J.C. Brosse, G. Boccaccio, R. Pautrat, « Powdered liq. Thermoplast. Nat. Rubber » Proc. Symp. Malay. Rubb. Res. Dev. Board, 195 (Phuket, Taïlande, 1981 ; d) A. El Hamdaoui, D. Reyx, I. Campistron, Bull. Soc. Chim. Fr., **132**, 406, 1995 ; e) A. El Hamdaoui, D. Reyx, I. Campistron, S. Fkih Tétouani, Eur. Polm. J. **35**, 2165, 1999.
8. R.S. Mauler, F.M. Guaragna, D.L. Gobbi, D. Samios, Eur. Polym. J., **33(3)**, 399, 1997.
9. J.S. Orozco, H.J. Cantow, Polym Bull, **12**, 203, 1984.
10. S. Gillier-Ritoit, thèse de l'Université du Maine, 18 janvier 2001.
11. S. Gillier-Ritoit, D. Reyx, I. Campistron, A. Laguerre, R.P. Singh, J. Appl. Polym. Sci., **87(1)**, 42, 2003.
12. S. Lefaux, DEA Sciences Chimiques, Université du Maine, 2000-2001.
13. a) F. Schapman, J.P. Couvercelle and C. Bunel, Polymer, **39(4)**, 965, 1998 ; b) ibid, **39(4)**, 973, 1998 ; c) ibid, **39(20)**, 4955, 1998 ; d) ibid, **41(1)**, 17, 2000 ; e) ibid, **42(18)**, 7503, 2001. a) J.J. Flat, J.L. Pradel, J. Fontela, ATOFINA Brevet **Français Fr 9803793** ; b) F. Burel, H. Oulyadi, C. Bunel, Int. J. Polym., Anal. Charact., **6**, 193, 2000.

Chapitre I- Bibliographie

I. Introduction

Le caoutchouc naturel (NR) ou synthétique est une matière de base qui, à l'heure actuelle, est essentielle à notre mode de vie quotidienne et fait vivre des dizaines de millions de personnes dans le monde. Cette matière a contribué largement au développement économique et industriel de la planète.

En vue de valoriser ce haut polymère, plusieurs stratégies ont été utilisées consistant soit en des modifications chimiques le long des chaînes polymères soit en des dégradations contrôlées donnant accès à des "caoutchoucs liquides" (LNR) et plus spécialement à des caoutchoucs α,ω-difonctionnels variés (TLNR).

Dans le cadre de notre étude, la partie bibliographique a pour objectif, dans un premier temps, de montrer la valeur acquise par le caoutchouc naturel à travers son dérivé le caoutchouc naturel liquide téléchélique (TLNR). Pour cela, après une définition des TLNR et description succincte de leurs méthodes de synthèse, les différentes modifications chimiques auxquelles ils se sont prêtés seront présentées ainsi que leurs applications avant et après modifications.

Dans un second temps, l'objectif principal de notre travail étant la synthèse de nouveaux polyuréthanes, une étude succincte des différentes classes, leurs modes d'obtention et leurs applications est décrite dans une deuxième partie de ce chapitre.

II. Caoutchoucs liquides téléchéliques

II.1. Définitions

Uraneck et all [1] ont inventé le mot "téléchélique" pour caractériser des polymères ayant deux groupes terminaux réactifs aux extrémités de la chaîne. Par polymères liquides, on entend des polymères de faible masse molaire de l'ordre de 10000 g/mol ou moins.
Ces polymères liquides peuvent être classés en deux catégories :

- Ceux dont les groupes réactifs sont répartis statistiquement le long de la chaîne (provenant soit de modifications chimiques de polymère existant, soit de microgreffons).

- Ceux dont les groupes fonctionnels sont localisés à une ou aux deux extrémités de la chaîne (polymères liquides téléchéliques) [2]. Ces polymères sont utilisés dans la synthèse de copolymères à blocs et de différents autres types de copolymères [3].

Le caoutchouc naturel liquide téléchélique (ou TLNR) est un caoutchouc naturel de faible masse molaire ($\overline{M_n}$ = 100 à 10000 g/mol) possédant des groupements terminaux réactifs, capables de réagir dans des réactions d'extension de chaîne ou de réticulation (Schéma I.1) [4].

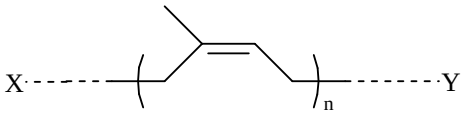


Schéma I.1 Structure chimique du caoutchouc liquide téléchélique, Y et X étant des groupements fonctionnels.

Les recherches sur les TLNR ont débuté dans les années 70. Aujourd'hui, des TLNR possédant des hydroxyles, carbonyles, phénylhydrazones, hydroperoxydes terminaux sont préparés par différentes réactions de dégradation du NR. Mais actuellement, ces produits ne sont pas commercialisés. De plus, les études réalisées ne permettent pas de connaître les structures secondaires de ces produits, comme cela a été réalisé sur les polybutadiènes hydroxytéléchéliques [4].

Ces dernières années, seuls des TLNR obtenus par action du couple phénylhydrazine / O_2 donnant des produits comportant des groupes phénylhydrazone et oxygénés en extrémités de chaîne ont été produits à l'échelle d'une unité pilote en Côte d'Ivoire. Face à cela, un panel important de caoutchoucs liquides téléchéliques synthétiques (ou TLSR) existent depuis le début des années 70.

II.2. Méthodes de synthèse des caoutchoucs naturels liquides téléchéliques (TLNR)

Le développement des méthodes de préparation des TLNRs a débuté lors des deux dernières décennies. De manière générale, ces méthodes reposent sur la dégradation contrôlée ou la dégradation de la chaîne de caoutchouc naturel via une scission oxydante par voie chimique ou photochimique. Ces méthodes peuvent être classées en cinq grandes catégories :

oxydation en présence de systèmes redox, oxydation photochimique, oxydation en présence de réactifs spécifiques des doubles liaisons, degradation à haute température et à haute pression et la dégradation par métathèse.

II.2.1. Oxydation en présence de systèmes redox

Les couples oxydo-réducteurs les plus utilisés sont l'eau oxygénée ou les peroxydes organiques en présence d'acide sulfamique ou phénylhydrazine, en solution ou en phase latex ; l'oxygène atmosphérique en présence de phénylhydrazine et de chlorure Ferrique ; l'oxygène en présence de phényllhydrazine en phase latex. C'est cette dernière méthode dont le mécanisme est présenté dans le Schéma I.2 qui a fait l'objet du développement au stade pilote en Côte d'Ivoire évoqué précédemment [5], [6].

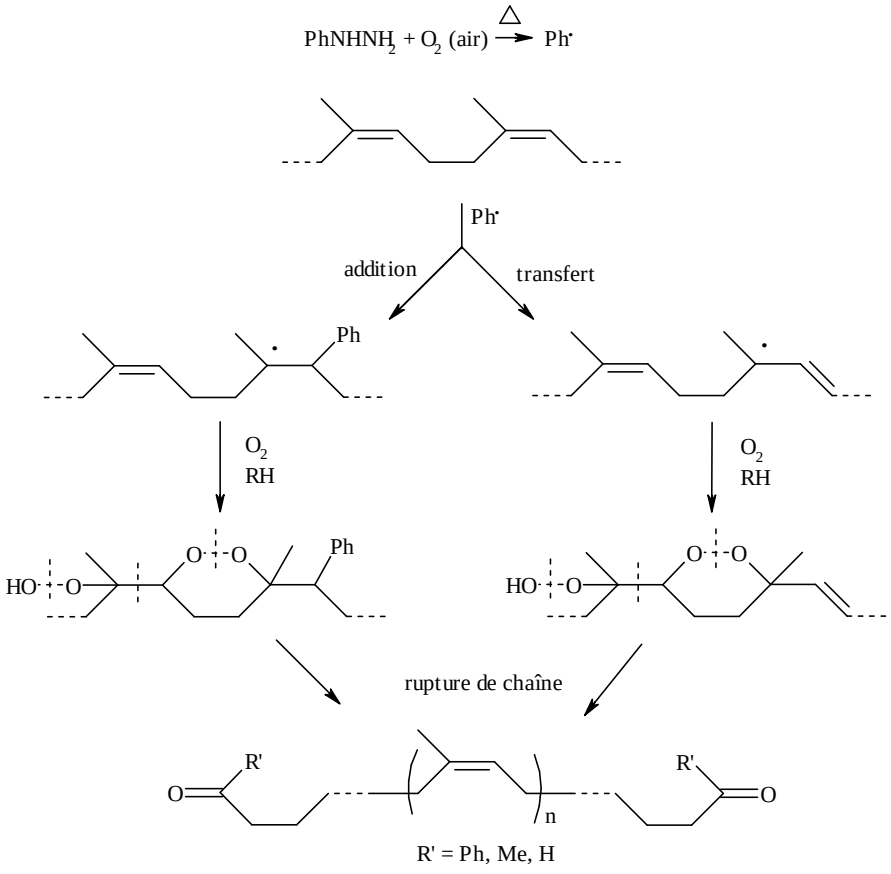


Schéma I.2 Mécanisme de la rupture oxydante par l'oxygène en présence de phénylhydrazine des doubles liaisons carbone-carbone du caoutchouc naturel en phase latex.

Les TLNR obtenus à l'issue de cette réaction possèdent des fonctions chimiques terminales de type : phénylhydrazone, carbonyle, ou hydroxyle dépendant du système redox

employé. Leurs masses molaires peuvent varier entre 3000 et 35000 g/mol avec des indices de polymolécularité allant de 1,70 à 1,97 [6]-[7].

II.2.2. Oxydation photochimique

La dégradation contrôlée du caoutchouc naturel (NR) par scission de chaîne photochimique donnant accès à des TLNR a été décrite pour la première fois par Cunneen [8]. Le NR en solution est irradié sous UV pour donner des oligomères de $\overline{M_n}$ d'environ 3000 g/mol de structure mal définie. Plusieurs tentatives d'amélioration de ce procédé ont été par la suite entreprises impliquant : l'utilisation de la lumière naturelle sur du caoutchouc solide mélangé à des photosensibilisateurs, la dégradation en solution par UV en présence d'eau oxygénée et de méthanol ou de tétrahydrofurane, et la dégradation en solution par la lumière du jour en présence d'un photosensibilisateur (la benzophénone).

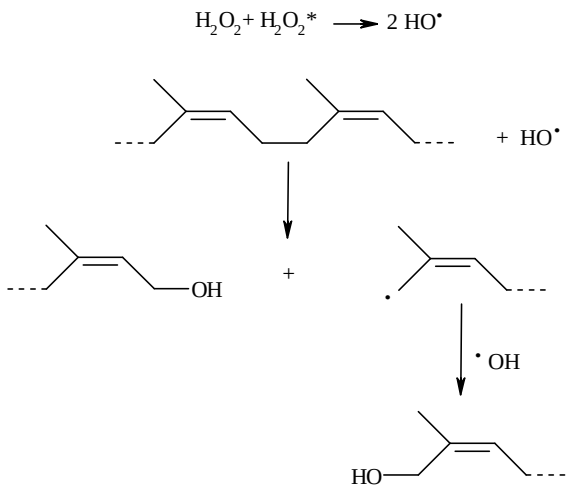


Schéma I.3 Mécanisme proposé pour la dégradation du cis-1,4-polyisoprène par l'eau oxygénée sous irradiation UV.

Comme pour les réactions d'oxydation avec des systèmes redox, les réactions d'oxydation photochimique sont difficiles à contrôler. Des chutes de masse molaire importantes sont effectivement observées, mais les mécanismes sont complexes et de nombreuses réactions secondaires peuvent se produire. Néanmoins, dans le cas des systèmes utilisant l'eau oxygénée, le mécanisme communément proposé fait intervenir des radicaux $HO^{\cdot}$ issus du clivage homolytique du H_2O_2. Les radicaux hydroxyle formés par le clivage de l'eau oxygénée sous irradiation UV, provoque l'oxydation de la chaîne en α de la double

liaison et la rupture de la liaison carbone-carbone avec formation d'extrémités hydroxyle (Schéma I.3) [9].

Dans le cas des systèmes utilisant la benzophénone les auteurs suggèrent un mécanisme faisant intervenir des hydroperoxydes en α des doubles liaisons et la formation d'extrémités cétone par clivage de la chaîne (Schéma I.4) [10].

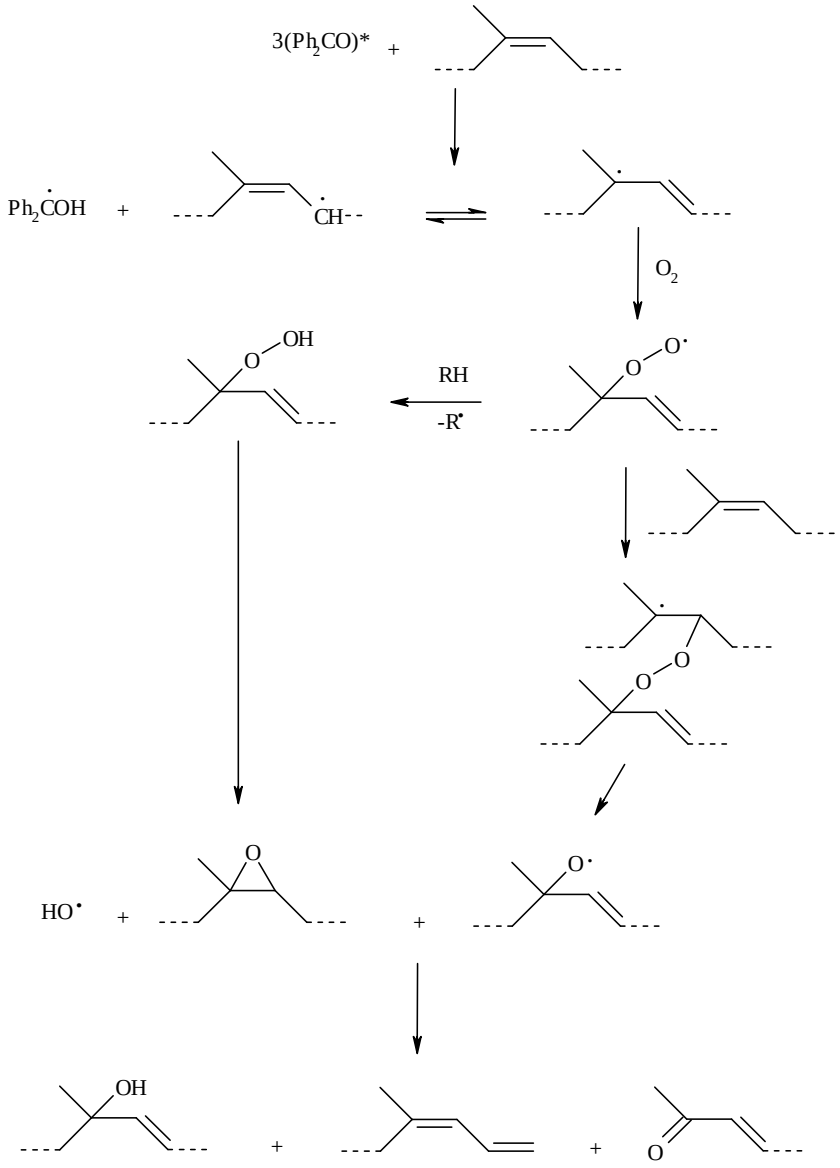


Schéma I.4 Mécanisme proposé pour la dégradation du cis-1,4-polyisoprène par la benzophénone sous irradiation UV.

Tangpakdee *et al* [11] ont étudié la réaction de dégradation du caoutchouc naturel déprotéinisé utilisant différents amorceurs tels que l'AIBN, le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) et le peroxyde de benzoyle en présence de composés carbonylés tels que l'acétone, le formaldéhyde ou le propanal. Ils ont démontré que le système $K_2S_2O_8$/propanal était le plus efficace quant à la dégradation du NR à 60°C. Le mécanisme qu'ils proposent met en jeu une oxydation des chaînes par les radicaux initiateurs suivie d'une éventuelle réaction du propanal avec l'aldéhyde formé en extrémité de chaîne du NR dégradé. Le TLNR obtenu possède des fonctions aldéhyde et cétone terminales.

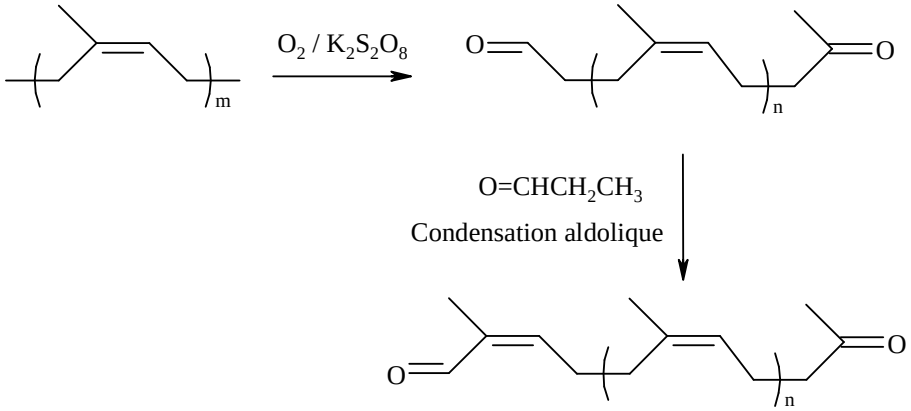


Schéma I.5 Réaction de dégradation du cis-1,4-polyisoprène en utilisant le système $K_2S_2O_8$/propanal.

II.2.3. Oxydation à haute température et à haute pression

La synthèse de caoutchouc liquide hydroxytéléchélique (HTNR) via une réaction de dégradation contrôlée par le peroxyde d'hydrogène à haute température (150°C) et à haute pression (200-300 psi) a été décrite [10]. Les oligomères obtenus ont des masses molaires comprises entre 2500 et 3000 g/mol mais possèdent une faible fonctionnalité en hydroxyle ($\overline{f_n}$ = 1,4) engendrée par des réactions secondaires. Le mécanisme proposé pour cette réaction est représenté dans le Schéma I.6.

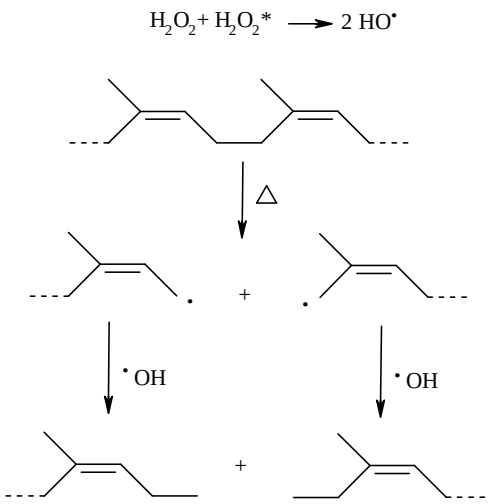


Schéma I.6 Mécanisme de dégradation du cis-1,4-polyisoprène par le peroxyde d'hydrogène à haute température et à haute pression.

II.2.4. Oxydation en présence de réactifs de clivage spécifiques des doubles liaisons

II.2.4.1. Clivage par action de l'ozone

Jusqu'à présent, l'utilisation de la réaction d'ozonolyse pour la dégradation contrôlée du NR n'a pas été étudiée. En revanche, plusieurs travaux ont porté sur l'utilisation de cette technique dans la synthèse de caoutchoucs liquides téléchéliques à partir de caoutchoucs synthétiques variés tels que le polybutadiène, le cis-1,4-polyisoprène, le polyisobutylène et le caoutchouc d'éthylène-propylène. Ces études montrent la complexité et la diversité des mécanismes mis en jeu [5].

En général, le mécanisme d'attaque de l'ozone sur la double liaison carbone-carbone des polydiènes, causant les scissions des chaînes et conduisant à de nombreux peroxydes, est basé sur les mécanismes donnés par Criegee [12] (Schéma I.7). Comme le montre ce schéma, la réaction de l'ozone sur la double liaison entraîne la formation d'un molozonide instable qui se décompose rapidement pour donner les composés stables carbonylés (aldéhyde ou cétone) correspondants, et un oxyde de carbonyle instable (zwitterion) qui va également réagir rapidement pour donner des produits finaux stables. A l'issue de cette réaction, une diminution des masses molaires et une augmentation des groupes fonctionnels oxygénés (aldéhydes, cétones, acides, peroxydes…) sont obtenues.

La production d'oligoisoprènes hydroxytéléchéliques (PIHT) à partir du cis-1,4-polyisoprène via l'ozonolyse contrôlée a été décrite par Odinokov *et al* [13], [14] et Gordienko *et al* [15].

Tanaka *et al* [16] ont également développé une méthode de dégradation contrôlée par l'ozone permettant l'élaboration de PIHT possédant environ 10 unités répétitives avec une polymolécularité allant de 1,01 à 1,06.

Odinokov *et al* [14] ont démontré que l'ozonolyse du cis-1,4-polyisoprène dans un solvant inerte contenant du méthanol à 0-40°C, suivie par une oxydation avec le peroxyde d'hydrogène en présence de SeO_2, donne accès à des polyisoprènes carboxytéléchéliques.

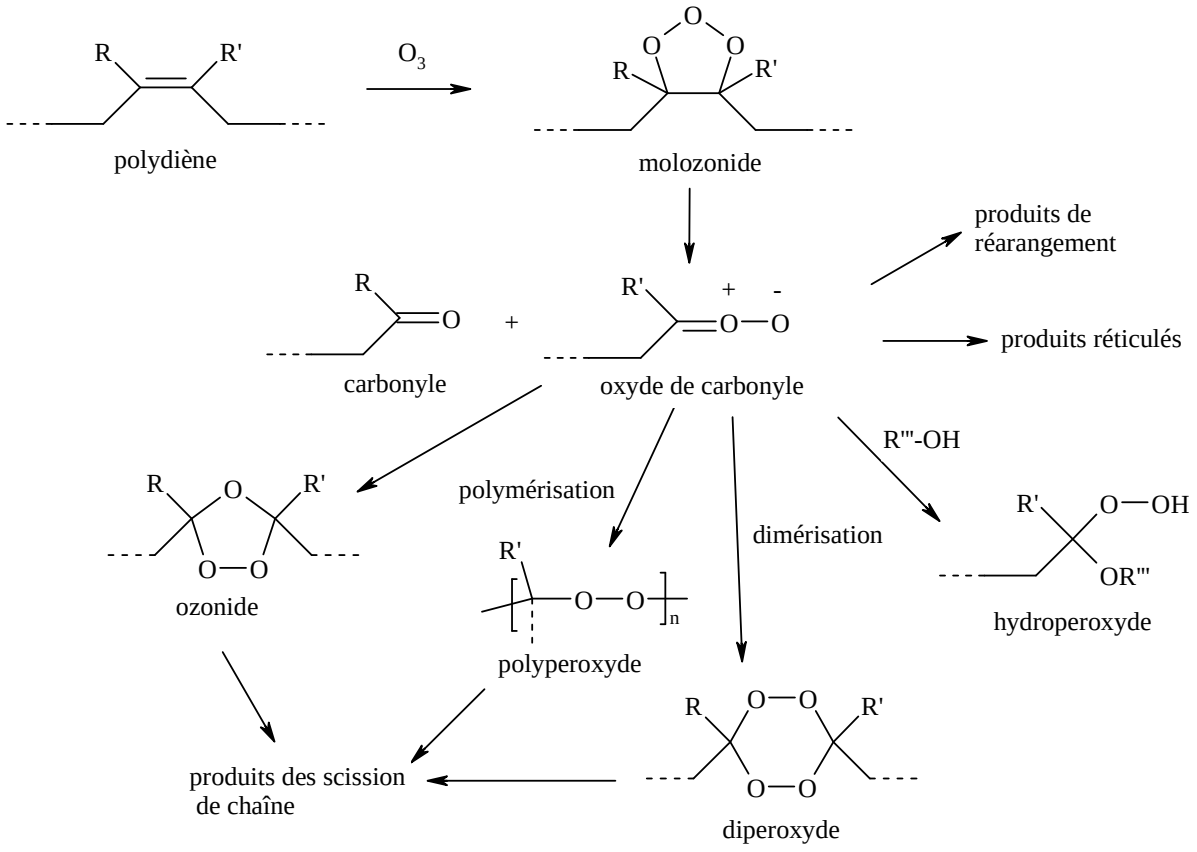


Schéma I.7 Mécanisme d'attaque de l'ozone sur la double liaison carbone-carbone des polydiènes.

Montaudo *et al* [17] ont décrit l'ozonolyse du cis-1,4-polyisoprène dans l'hexane en présence soit d'agents oxydants soit en présence d'agents réducteurs. Des oligomères téléchéliques comportant uniquement des fonctions cétone et carboxyle terminales ont été obtenus (Schéma I.8).

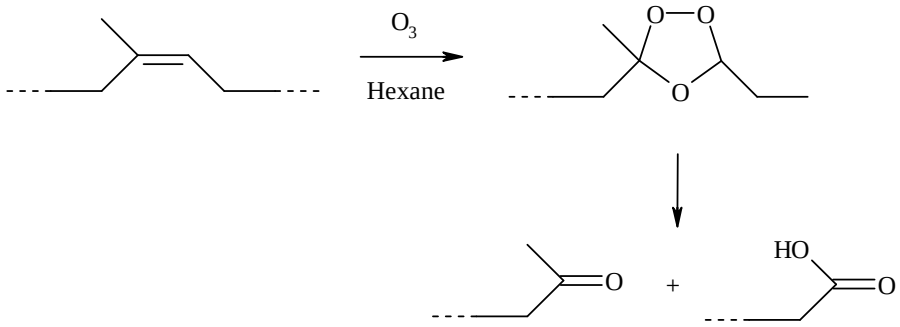


Schéma I.8 Ozonolyse du cis-1,4-polyisoprène dans l'hexane.

Ainsi, l'ozonolyse contrôlée du NR en présence d'agents oxydants ou réducteurs pourrait conduire à des TLNR avec des groupements fonctionnels terminaux très variés. Cependant, l'utilisation de l'ozone qui est un composé toxique à concentration élevée ne serait pas appropriée à un développement industriel viable au niveau de la sécurité et du coût.

II.2.4.2. Clivage par l'oxyde de ruthénium (RuO_4)

Guizard *et al* [18] ont développé une méthode de clivage sélectif de la double liaison carbone-carbone de polymères insaturés conduisant à des oligomères difonctionnels. Le tétroxyde de ruthénium (RuO_4) est utilisé en présence de peracide comme co-oxydant et permet un clivage efficace du caoutchouc butyle, sans réaction secondaire.

II.2.4.3. Clivage par l'action de l'acide periodique ou celle du tétracétate de plomb

Le tétracétate de plomb ($Pb(OAc)_4$) et l'acide periodique (H_5IO_6) sont des agents très intéressants utilisés pour la dégradation des chaînes de polyisoprène. En général, les deux réactifs sont connus pour leur aptitude au clivage des alcools vicinaux permettant l'accès à des composés carbonylés. Burfield et Gan [19], [20] ont utilisé ces composés pour le clivage des chaînes du NR et d'un caoutchouc synthétique époxydé (ESR) dans un but strictement analytique. Ils ont trouvé que le $Pb(OAc)_4$ dégradait plus rapidement le ESR lorsque celui-ci est hydrolysé. Il peut également dégrader le polyisoprène ne contenant pas d'alcools vicinaux. Les auteurs proposent que la scission des chaînes par le $Pb(OAc)_4$ s'effectue selon un processus de dégradation radicalaire oxydante. En plus, ils trouvent que le H_5IO_6 ne clive pas les chaînes du SR mais coupe celles du NR. Ils expliquent cela par la présence ponctuelle d'alcools vicinaux sur les chaînes macromoléculaires du NR.

Par ailleurs, Mauler *et al* [21] ont étudié l'influence du solvant et de la température sur la dégradation du cis-1,4-polyisoprène par l'acide periodique. Les réactions ont été conduites à différentes températures (8, 28 et 50°C) dans le toluène, le n-hexane et le chloroforme. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le chloroforme à 50°C. Dans ce cas les masses molaires obtenues sont de l'ordre de 5000 g/mol. En plus, une accélération de cette dégradation a été obtenue par l'utilisation d'irradiations ultrasoniques (40 KHz).

Récemment au laboratoire, Reyx et Campistron [22] ont utilisé le H_5IO_6 pour la préparation de TLNR à partir du NR époxydé. Le taux d'époxydation initialement égal à 25% passe à 8% à l'issue de la réaction de dégradation. Les TLNR obtenus ont une masse molaire de $\overline{M_n}$ = 3100 g/mol et une distribution large (Ip = 5,6). L'analyse de ces oligomères par RMN ^{1}H a révélé la présence des fonctions aldéhyde et cétone en extrémités de chaîne, ainsi que la présence de cycles oxirane résiduels et des structures secondaires furaniques et cycliques. Gillier-Ritoit *et al* [23]-[25] ont étudié la dégradation du polyisoprène et du polyisoprène époxydé promue par le H_5IO_6 en solution organique dans le THF. Dans les deux cas, des oligoisoprènes α,ω-hétérocarbonylés sont obtenus. Ils ont démontré que la dégradation du polyisoprène par le H_5IO_6 est plus lente que celle du polyisoprène époxydé et que les masses molaires des oligomères obtenus dépendent intimement de la teneur en époxyde. Les mécanismes proposés mettent en jeu une réaction de clivage directe dans le cas du polyisoprène époxydé ; dans le cas du polyisoprène, le H_5IO_6 réagit d'abord sur les doubles liaisons carbone-carbone pour donner lieu à des époxydes ou des diols vicinaux qui sont clivés par la suite à l'aide d'un deuxième équivalent de H_5IO_6 (Schéma I.9).

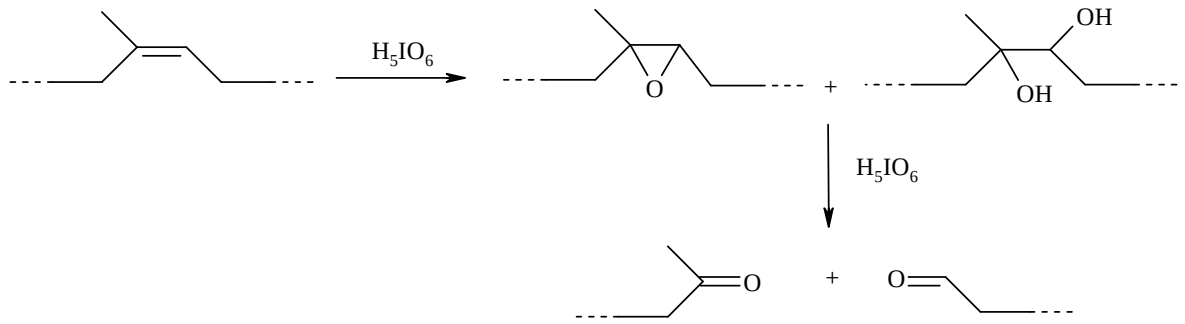


Schéma I.9 Réaction de dégradation contrôlée du cis-1,4-polyisoprène par l'acide periodique.

II.2.5. La dégradation par métathèse

La littérature mentionne très peu de travaux concernant la dégradation du cis-1,4-polyisoprène par métathèse [26]-[29]. Ces travaux impliquent l'utilisation d'un catalyseur de Schrock [30], [31] en milieu solvant organique. En effet, aucune réaction de dégradation par métathèse utilisant des catalyseurs de Grubbs et/ou s'effectuant en milieu latex n'a été décrite. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le cis-1,4-polyisoprène est sujet aux réactions secondaires telles que les cyclisations cationiques. En plus, les insaturations tri-substituées ont pour effet de gêner par encombrement stérique et effet électronique l'action du catalyseur et de diminuer la vitesse de la dégradation par rapport à celle observée dans le cas d'un polybutadiène. Récemment, notre laboratoire s'est intéressé à l'étude de la dégradation par métathèse en milieu latex et en milieu organique du cis-1,4-polyisoprène, en utilisant des catalyseurs de Grubbs de première et deuxième génération. Des polyisoprènes acétoxytéléchéliques de structures bien définies ont été obtenus dans une gamme de masse allant de 10000 à 30000 avec un indice de polymolécularité d'environ 2,5 [24].

II.3. Réactivités et réactions des caoutchoucs liquides téléchéliques

En plus des unités isoprène dans les chaînes principales, les TLNR possèdent des groupements fonctionnels réactifs en extrémité de chaînes. De ce fait, leur réactivité n'est pas seulement due à la présence de la double liaison carbone-carbone, comme cela est le cas pour le NR, mais aussi aux extrémités réactives qui se prêtent à des réactions d'extension de chaîne.

II.3.1. Modification le long de la chaîne

La réactivité des chaînes principales du NR ainsi que celles des TLNR est analogue à celle des alcènes. La présence du groupement méthyle au niveau de la double liaison carbone-carbone confère à celle-ci une réactivité, vis-à-vis des électrophiles, supérieure à celle d'un polybutadiène. Ainsi sont réalisées efficacement les réactions suivantes :

II.3.1.1. Maléisation

La modification par l'anhydride maléique, ou maléisation, a pour but d'améliorer les propriétés adhésives du LNR. Cette réaction, en milieu solvant, peut se faire par un processus radicalaire ou, plus efficacement, par un processus thermique selon un mécanisme de type "ène réaction" (Schéma I.10).

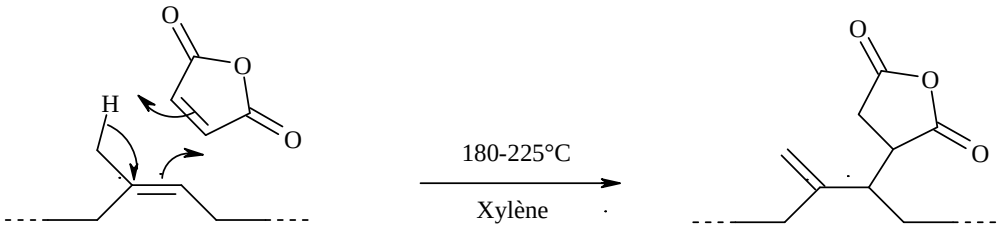
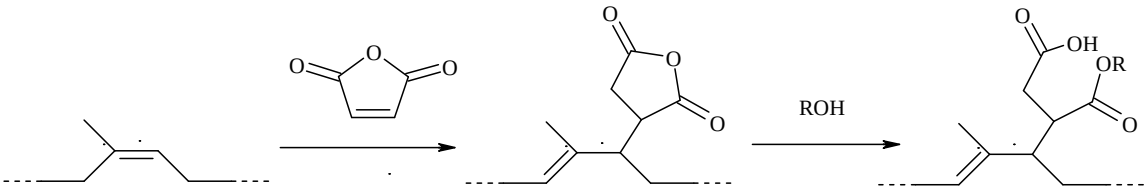


Schéma I.10 Mécanisme de la réaction de maléisation.

On observe l'ouverture d'un faible pourcentage de cycles anhydride succinique ainsi fixés avec l'apparition de fonctions carboxylique ; cette réaction secondaire est due à la présence d'impuretés dans le LNR [6].

Dans d'autres travaux, les réactions des groupements pendants "anhydride maléique" avec des alcools polymérisables photosensibles ont été étudiées. La réaction procède par une ouverture du cycle succinique, engendrée par l'action de groupements hydroxyle présents dans le photosensibilisateur, donnant lieu à des adduits hémi-esters (Schéma I.11) [32].



R = $-CH_2CH_2OCOCH=CHC_6H_5$ (groupement cinnamate)
$-CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (groupement acrylate)

Schéma I.11 Réaction des groupements pendants "anhydride maléique" avec des alcools.

II.3.1.2. Chloration

La chloration par le chlore gazeux d'un cis-1,4-polyisoprène tel que le LNR s'effectue selon un mécanisme complexe pouvant se résumer comme une succession et une superposition de plusieurs types de réactions : substitution, cyclisation, addition et à nouveau substitution. Le LNR ainsi modifié est un caoutchouc chloré présentant des caractéristiques

comparables à celles des produits commerciaux dont les domaines d'applications sont les peintures anticorrosion et les adhésifs. Le caoutchouc naturel, par l'intermédiaire du LNR, pourrait donc retrouver, en tant que polymère de base pour la chloration, un marché qu'il a en partie perdu au profit des polymères synthétiques de masses molaires plus faibles et mieux contrôlées [6].

II.3.1.3. Greffage

Une autre tentative intéressante de modification du TLNR est celle du greffage de monomères polymérisables sur la chaîne principale donnant accès à des copolymères greffés. Il a été trouvé que le greffage, par polymérisation radicalaire, de chaînes polystyrène ou polyméthacrylate sur le TLNR de $\overline{M_n}$ = 10000-20000 g/mol donne lieu, respectivement, à des copolymères greffés à 43% en masse de polystyrène et de 49% en masse de poly(méthacrylate). Malheureusement, les propriétés mécaniques des vulcanisats obtenus à partir de ces copolymères greffés sont inférieures à celles des NR vulcanisés [33].

Lorsque la proportion pondérale de polystyrène greffé est comprise entre 30 et 50%, on obtient un élastomère thermoplastique pouvant entrer comme polymère de base dans des formulations pour adhésifs thermofusibles [7], [6].

II.3.1.4. Epoxydation

Si les modifications chimiques précédentes du LNR n'ont pu être réalisées qu'en milieu solvant, en revanche l'époxydation peut être effectuée en milieu latex ce qui supprime les opérations intermédiaires de coagulation, lavage et séchage du LNR [6].

Dans ce processus les doubles liaisons carbone-carbone des chaînes principales sont converties en oxiranes (époxydes) en utilisant un peracide organique. Celui-ci peut être préformé ou mieux, et c'est ce qui a été retenu dans le cas du LNR, préparé in-situ dans le latex. Le procédé repose alors sur une succession de deux réactions : la première est la formation du peracide par action du peroxyde d'hydrogène sur l'acide, c'est une réaction lente et endothermique, la seconde étape est l'époxydation proprement dite qui est une réaction rapide et exothermique (Schéma I.12) [6].

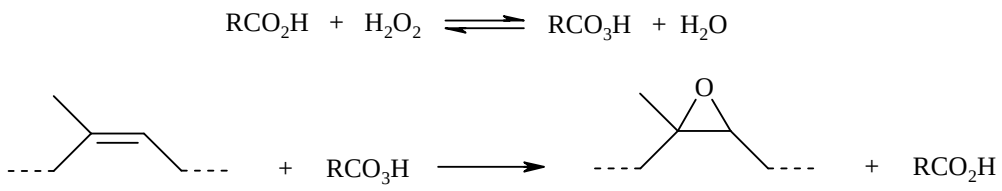


Schéma I.12 Réaction d'époxydation en milieu latex du cis-1,4-polyisoprène en utilisant l'eau oxygénée.

Les recherches de caractères technologiques réalisées jusqu'à présent permettent d'envisager pour le ELNR des applications potentielles en tant qu'adjuvant pour l'amélioration de certaines propriétés comme la résistance au déchirement dans le domaine des élastomères et dans celui des adhésifs.

Grâce à son aptitude à la co-vulcanisation, le ELNR peut jouer le rôle de plastifiant réactif. Dans le secteur des adhésifs, il a été montré que le ELNR peut être considéré comme un agent assouplissant d'adhésifs structuraux tels que les colles époxy qui présentent souvent une rigidité trop importante pour certaines applications [6].

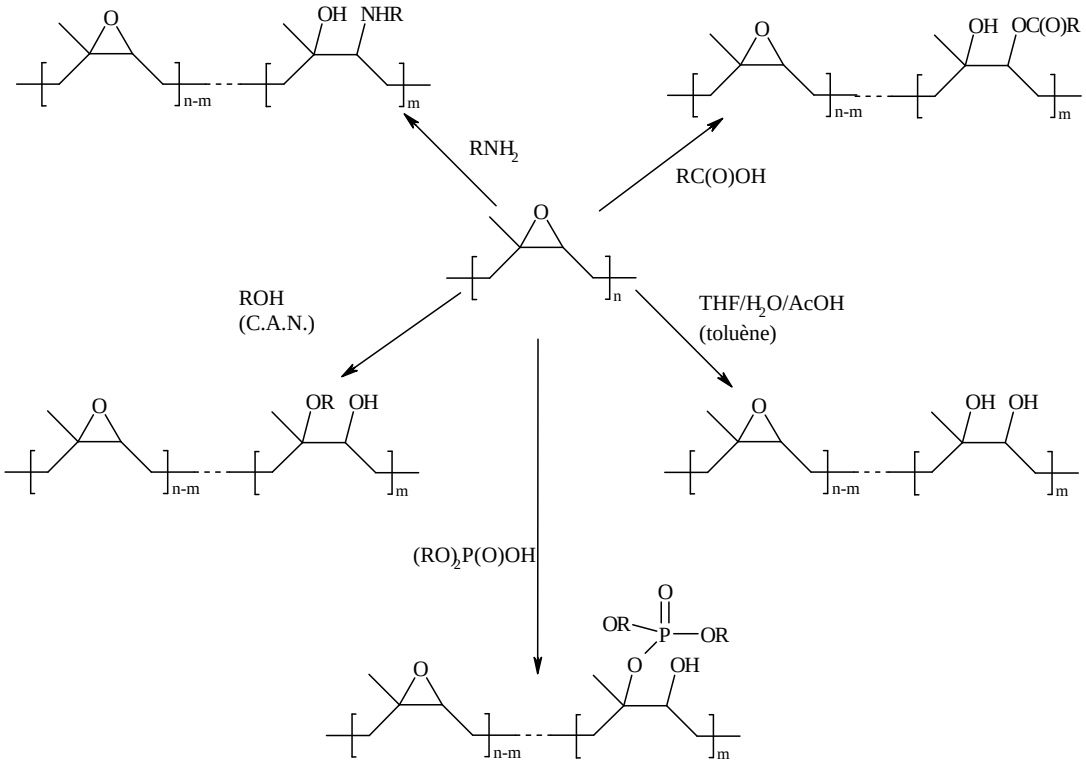


Schéma I.13 Les possibilités de transformations chimiques au second degré des ELNR à partir des unités époxydées.

En outre, la structure chimique du ELNR offre des possibilités de transformations chimiques au second degré à partir des unités époxydées (Schéma I.13) et permet ainsi l'obtention de nouveaux produits pour des applications spécifiques d'intérêt technologique. Sa réactivité envers les acides carboxyliques [34], [35], les amines [36], [37], les di(alkyl ou aryl) phosphates [38] et les alcools [39], [40] a été largement étudiée.

II.3.2. Modification chimique des extrémités de chaîne du TLNR

La littérature ne comporte aucune réaction de modification chimique directe des extrémités réactives des TLNR. En revanche, un schéma de possibilités de modifications chimiques des phénylhydrazones d'extrémités de chaîne a été proposé (Schéma I.14) [5].

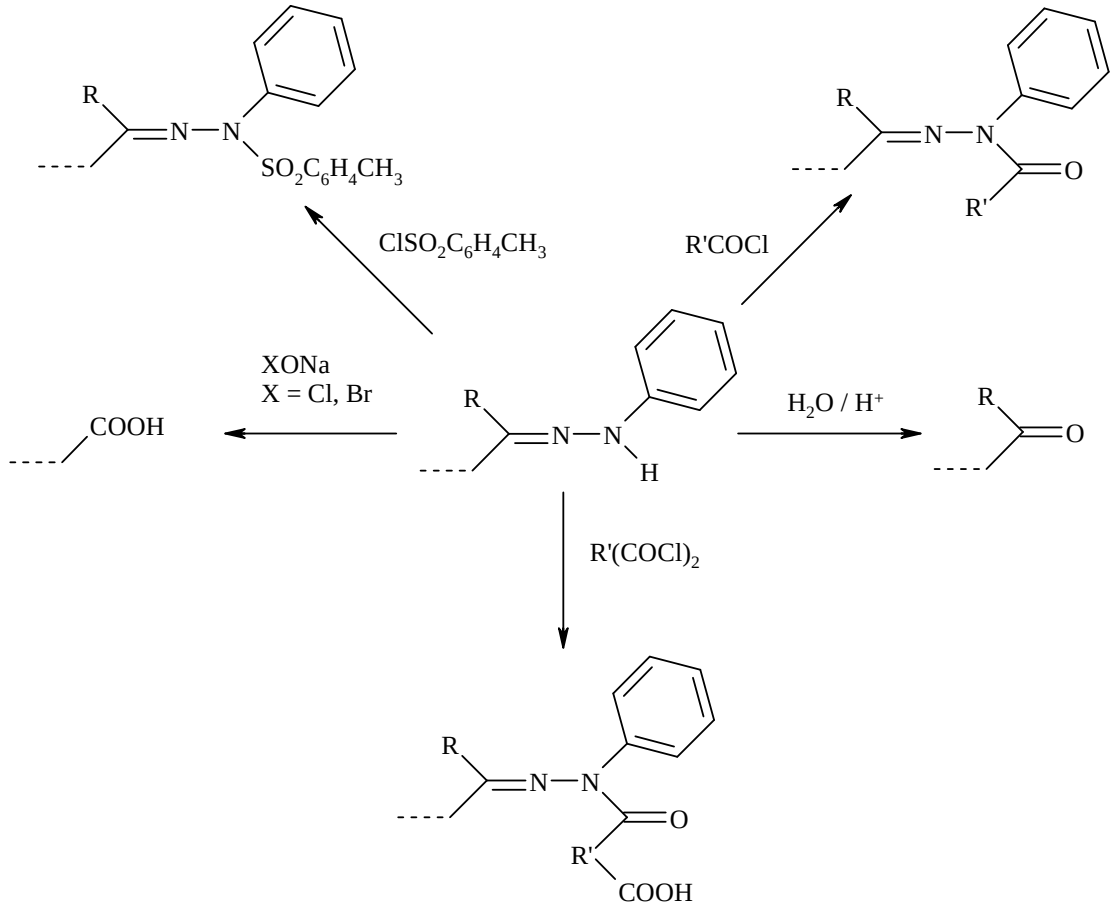


Schéma I.14 Possibilités de modifications chimiques des phénylhydrazones d'extrémités de chaîne.

II.3.3. Réactions d'extension de chaîne

Différentes réactions d'extension de chaîne sont décrites dans la littérature principalement sur les caoutchoucs naturels hydroxytéléchéliques ou terminés par des fonctions carboxyle dans le but d'obtenir des élastomères, des copolymères à blocs, des réseaux ou des thermoplastiques.

II.3.3.1. Elastomères à base de caoutchouc naturel

La réaction d'extension de chaîne la plus ancienne et la plus utilisée à partir d'oligomères hydroxytéléchéliques est la réaction avec des diisocyanates (Schéma I.15).

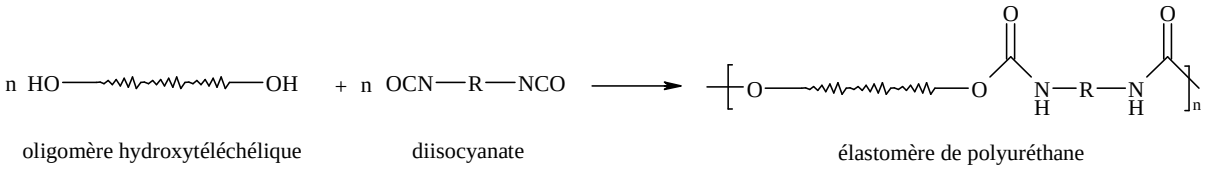


Schéma I.15 Synthèse d'un polyuréthane élastomère.

Les propriétés mécaniques des élastomères de polyuréthane obtenus varient en fonction de la nature du diisocyanate et du rapport [NCO]/[OH].

Les caoutchoucs naturels terminés par des fonctions carboxyle peuvent être copolymérisés avec des diols ou des polyamides ayant des propriétés d'élastomères [5].

II.3.3.2. Copolymères à blocs

Des copolymères à blocs peuvent être synthétisés par réaction d'oligomères avec des diisocyanates et des diols à chaînes courtes comme le butane-1,4-diol ou des polymères de faible masse molaire tel que le poly(oxyde d'éthylène).

Les copolymères obtenus vont des élastomères mous à rigides jusqu'à des plastiques rigides avec des proportions croissantes de poly(oxyde d'éthylène) introduites [41].

La réaction d'un polyisoprène de synthèse avec un diisocyanate d'isophorone, un oligomère d'isobutylène, en présence de dilaurate de dibutylétain et d'un anti-mousse à base

de silicone, conduit à des élastomères ayant de bonnes propriétés d'élasticité, de transparence, de résistance à l'humidité et aux intempéries [42].

III. Les caoutchoucs liquides téléchéliques synthétiques (TLSR)

III.1. Synthèse et applications

Les polydiènes hydroxytéléchéliques synthétiques, spécialement ceux à structure polybutadiène, sont largement utilisés tant en industrie que dans le cadre de la recherche publique [43]-[59]. Ils sont notamment considérés comme des précurseurs de polyuréthanes en raison des propriétés exceptionnelles qu'ils leurs confèrent (souplesse, élasticité, transparence, inertie chimique, faible reprise d'eau, stabilité thermique).

Par ailleurs, l'intérêt des polydiènes hydroxytéléchéliques par rapport à d'autres polyols, tels que les polyéthers ou polyesters, réside dans le fait qu'il n'y a ni cristallisation ni interactions de type liaisons hydrogène entre les phases dures et souples [59].

Les applications des PUs à base des polydiènes hydroxytéléchéliques sont très étendues ; on les retrouve en tant que constituants de : propergols ou combustibles pour les fusées, pneumatiques, adhésifs, enduits étanches, matériels électriques et électroniques, isolants mécaniques et/ou acoustiques, revêtements élastiques, mélanges mécaniques de polymères, matériaux biocompatibles...[45]-[58].

Par ailleurs, le jaunissement et le vieillissement thermique des matériaux à base de polydiène hydroxytéléchéliques, dû à l'oxydation des doubles liaisons carbone-carbone, constitue un inconvénient majeur pour certaines applications (revêtements). Pour pallier ce problème, des polydiènes hydrogénés sont alors utilisés. Ces polyoléfines confèrent aux matériaux des propriétés mécaniques, thermiques et chimiques supérieures à celles de leurs homologues insaturés [60], [61].

Cependant, les structure chimiques et fonctionnalités de ces oligodiènes hydroxytéléchéliques ne sont pas bien contrôlées en raison de l'approche adoptée pour leurs synthèses. En effet, ces oligomères sont principalement synthétisés par une réaction de polymérisation radicalaire classique qui donne accès à des produits dont les structures

dépendent intimement des conditions opératoires (température, temps, solvant, concentration du monomère, vitesse d'agitation) [62],[66]. Par ailleurs, il est possible de synthétiser ces polydiènes de manière contrôlée donnant accès à des structures bien définies par voies de polymérisation anionique ou cationique, mais ces réactions sont excules en industrie en raison de leurs conditions drastiques et de leurs coûts élevés.

III.2. Modifications chimiques des TLSR:

Il a clairement été mis en évidence une différence de réactivité entre les doubles liaisons carbone-carbone des motifs 1-2 et 1-4. Le Schéma I.16 regroupe les modifications chimiques sur les PBHT les plus décrites dans la littérature.

III.2.1.Modifications sélectives sur les doubles liaisons des motifs 1-2

La réaction sélective d'addition radicalaire d'un thiol sur les doubles liaisons des motifs 1-2 est l'une des réactions de modification les plus utilisées en vue de modifier les propriétés physico-chimiques des polymères à base de polydiènes [67]-[70] . L'addition se fait selon un mécanisme anti-Markovnikov (Schéma I.16).

Cette réaction permet l'introduction de groupements fonctionnels variés le long de la chaîne de ces oligomères, ce qui leur permet de multiplier leurs applications. Ainsi, à titre d'exemples, des groupements photoréticulables [71], des groupements générant des réticulations par condensation [43], ou des groupements ioniques bioactifs peuvent être greffés [72].

La réaction d'hydrosilylation consistant en une addition catalytique d'une liaison Si-H sur une insaturation éthylénique est parfois utilisée pour modifier sélectivement les doubles liaisons des motifs 1-2 [73], [74]. Comme pour la réaction thiol-ène, l'hydrosilylation s'effectue selon un mécanisme anti-Markovnikov (Schéma I.16). A titre d'exemple, cette modification chimique peut viser d'éventuelles applications nécessitant une réticulation de groupements éthoxy silane à température ambiante et en présence de l'humidité de l'air. L'incorporation de ces fonctions semble améliorer les propriétés d'adhésion des élastomères.

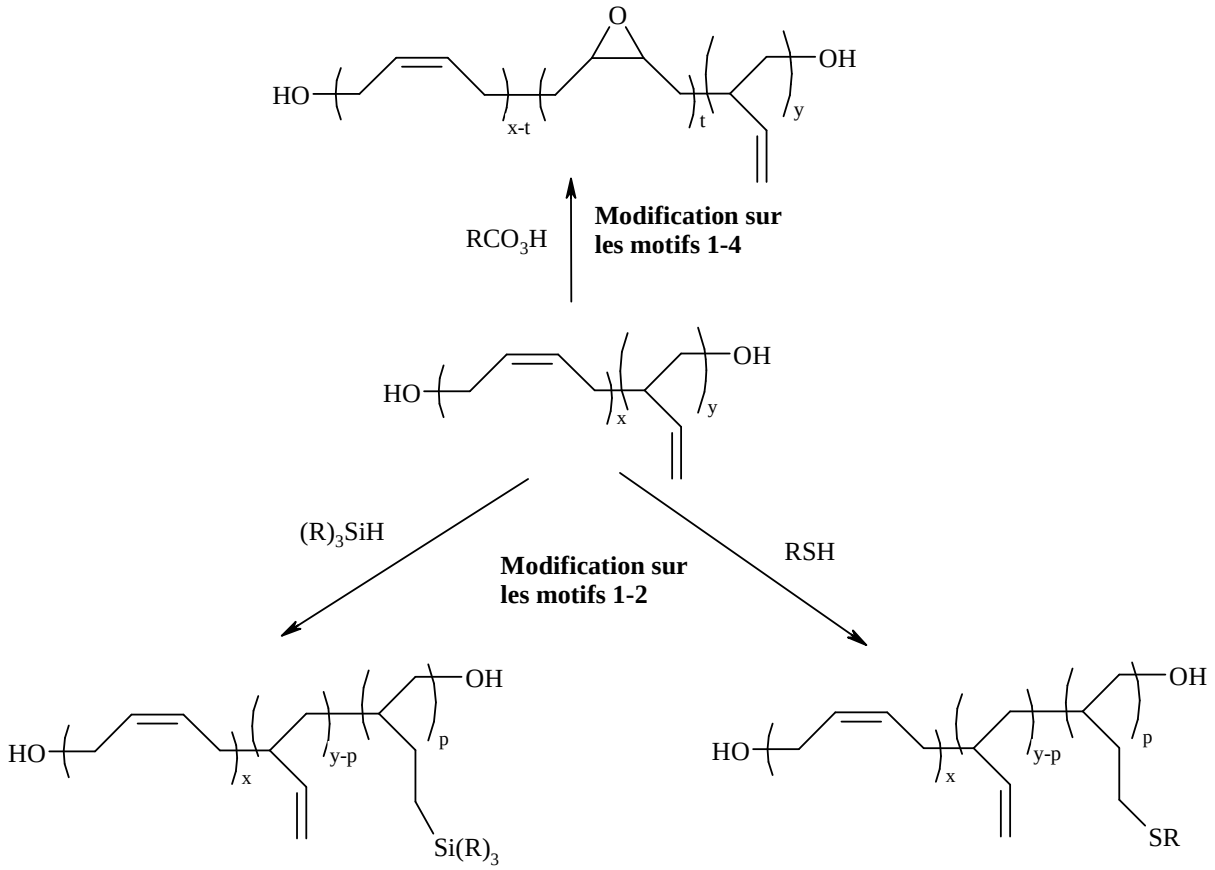


Schéma I.16 Réactions de modifications chimiques le long de la chaîne du polybutadiène hydroxytéléchélique.

III.2.2.Modifications sélectives sur les doubles liaisons des motifs 1-4

L'époxydation des doubles liaisons éthyléniques par l'action d'un peracide est la réaction la plus répandue (Schéma I.16). Plusieurs auteurs [75]-[77] ont montré que la réactivité des doubles liaisons des motifs 1-4 est bien supérieure à celle des motifs 1-2 pour ce type de modification, mais ils n'ont pu s'accorder sur la réactivité relative des configurations cis et trans de ces motifs 1-4. Les produits issus de cette modification sont le plus souvent utilisés dans l'élaboration de formulations photoréticulables.

IV. Les polyuréthanes

Entre 1937-1940, l'équipe de recherche d'Otto BAYER [78] a élaboré des polymères par un processus de polyaddition à partir de différents diisocyanates avec des glycols et/ou diamines. Depuis, les polyuréthanes se sont développés de manière fulgurante pour couvrir un grand nombre de secteurs industriels.

IV.1. Catégories des polyuréthanes et leurs domaines d'application

IV.1.1. Les mousses

Elles couvrent la majeure partie de la production (90%), elles sont souples ou rigides selon la valence des précurseurs. Leur cohésion est apportée par la structure tridimensionnelle. Elles sont élaborées par formation de bulles de gaz lors du processus de polymérisation. Elles sont utilisées dans plusieurs domaines tels que l'isolation thermique et phonique, la literie, l'ameublement, l'emballage….[79].

Il existe trois types de mousses qui, en termes de quantité, sont particulièrement significatifs : Les mousses flexibles à faible densité, les mousses rigides de faible densité et les mousses flexibles de haute densité [79], [80].

Les mousses flexibles de faible densité sont des matériaux possédant des densités comprises entre 10-80 kg/m^3, composées de cellules ouvertes légèrement réticulées. En d'autres termes, l'air peut circuler facilement à travers la structure. Considérés essentiellement comme matériaux de rembourrage souples et flexibles, les mousses flexibles sont produites sous forme de pavés, de coussins ou blocs. Les variantes semi-rigides possèdent également des structures à cellules ouvertes mais sont issues de formulations chimiques différentes [79].

Les mousses flexibles de haute densité sont définies comme celles possédant des densités supérieures à 100 kg/m^3. Elles incluent les élastomères microcellulaires, et sont utilisées, de manière prépondérante, dans le domaine de la décoration, le rembourrage et les

semelles de chaussures. Dans le domaine de la médecine, les mousses flexibles et semi-rigides sont utilisées comme oreillers stériles, matelas orthopédiques, attelles et pansements [79].

Les mousses rigides de faible densité sont des polymères hautement réticulés et présentent des structures avec des cellules fermées imperméables aux mouvements de l'air. Ces matériaux offrent une bonne solidité structurale et de bonnes propriétés d'isolation thermique. Un gaz, le chlorofluorométhane, est usuellement contenu dans les cellules. Ce gaz présentant une conductance thermique inférieure à celle de l'air. Les mousses rigides utilisées dans le domaine de l'isolation possèdent au moins 90% de cellules fermées et des densités supérieures à 30 kg/m^3. Dans le domaine médical, les mousses rigides sont utilisées notamment dans la constitution d'attelles [79].

IV.1.2. Les élastomères de polyuréthane

Ils présentent une excellente résistance à l'abrasion, aux attaques chimiques des huiles, des pétroles et d'un bon nombre de solvants ordinaires non-polaires. De par leur faculté à être souples ou durs, de faible ou de forte élasticité, solides ou cellulaires, ils peuvent être ajustés pour répondre aux besoins d'applications spécifiques [79].

Les élastomères de polyuréthane commercialement disponibles incluent les élastomères thermoplastiques (TPU), les élastomères moulés fabriqués par coulage de réactifs liquides dans un moule (CPU), les fibres et les revêtements élastomère pour le textile et pour d'autres matériaux flexibles, et les polyuréthanes à base de caoutchouc [79].

En général, presque tous les élastomères de polyuréthane ou de poly(uréthane-urée) sont des copolymères segmentés avec alternance de séquences rigides et souples. Les segments souples sont constitués de chaînes polyéther ou polyester flexibles à température ambiante, les segments rigides résultent de la réaction d'isocyanates polyfonctionnels (usuellement difonctionnels) avec des extenseurs de chaîne (diol ou diamine) de faible masse molaire.

Ils sont produits sous forme de profilés, en feuille, films, tubes, joncs… et sont utilisables dans toute application nécessitant à la fois déformabilité et contrainte à la rupture

élevées : industrie du vitrage (adhésifs), du biomédical (les valves cardiaques, les membranes de dialyse, les cathéters et les prothèses vasculaires…), des fibres (fibres spandex) et des équipements électriques et électroniques.

IV.1.3. Peintures, vernis, liants, revêtements, adhésifs et autres matériaux

En raison de la faible consommation d'énergie de la réaction de polyaddition utilisant les isocyanates et de la facilité avec laquelle les conditions de mise en œuvre et les propriétés du produit fini peuvent être ajustables, de nombreuses applications spécialisées des polyuréthanes ont été développées.

Ainsi, les polyuréthanes sont largement utilisés dans le domaine des adhésifs. Ils représentent une classe particulièrement variée de polymères adhésifs et il est certain que leur utilisation dans le domaine va continuer à croître. De manière générale, ils sont utilisés :

- comme adhésifs laminés pour les matériaux flexibles tels que les textiles, les films plastiques, les feuilles d'aluminium, le papier et les planches.
- Pour coller les caoutchoucs, le cuir, le PVC plastifié et les polyuréthanes.
- Pour coller les métaux.

La dureté et la résistance à l'abrasion et à la détérioration des polyuréthanes sont précieuses dans le domaine des revêtements pour la protection et la décoration des surfaces. De ce fait, les polyuréthanes sont largement utilisés dans ce domaine sous forme de vernis, peinture ou revêtement cellulaire (tapis, moquettes) [79].

IV.2. Méthodes de synthèse des polyuréthanes

En raison de l'intérêt que revêtent les polyuréthanes dans de nombreuses applications courantes, plusieurs techniques de synthèse s'adaptant particulièrement bien aux impératifs industriels ont été développées. Par ailleurs, en marge de ces techniques impliquant l'utilisation d'agents toxiques tels que les catalyseurs à l'étain et les isocyanates, d'autres techniques ayant fait l'objet de travaux très récents ont été mises au point afin de parer à cette problématique. Mais malheureusement, ces nouvelles méthodes ne sont pas industrialisées à l'heure actuelle.

IV.2.1. Méthodes classiques de synthèse utilisant les isocyanates

Les polyuréthanes résultent de la réaction catalysée d'un polyol avec un polyisocyanate en présence ou en l'absence d'additifs. Des réseaux covalents tridimensionnels sont obtenus dès lors que l'un des réactifs a une fonctionnalité supérieure à 2. Dans le cas des mousses, la réaction s'effectue en présence de porogènes impliquant le dégagement de gaz à partir du mélange réactionnel simultanément à la formation du réseau de polyuréthane, ce qui engendre le gonflement du polymère et la formation des pores. De manière générale, la synthèse des polyuréthanes peut se faire soit en une seule étape soit en deux étapes.

IV.2.1.1. Synthèse en une étape (procédé one shot)

Ce procédé est réalisé en masse ou en solution, avec ou sans catalyseurs [81]. Les réactifs diol et diisocyanate sont mis en contact et les polymères sont obtenus directement (Schéma I.17).

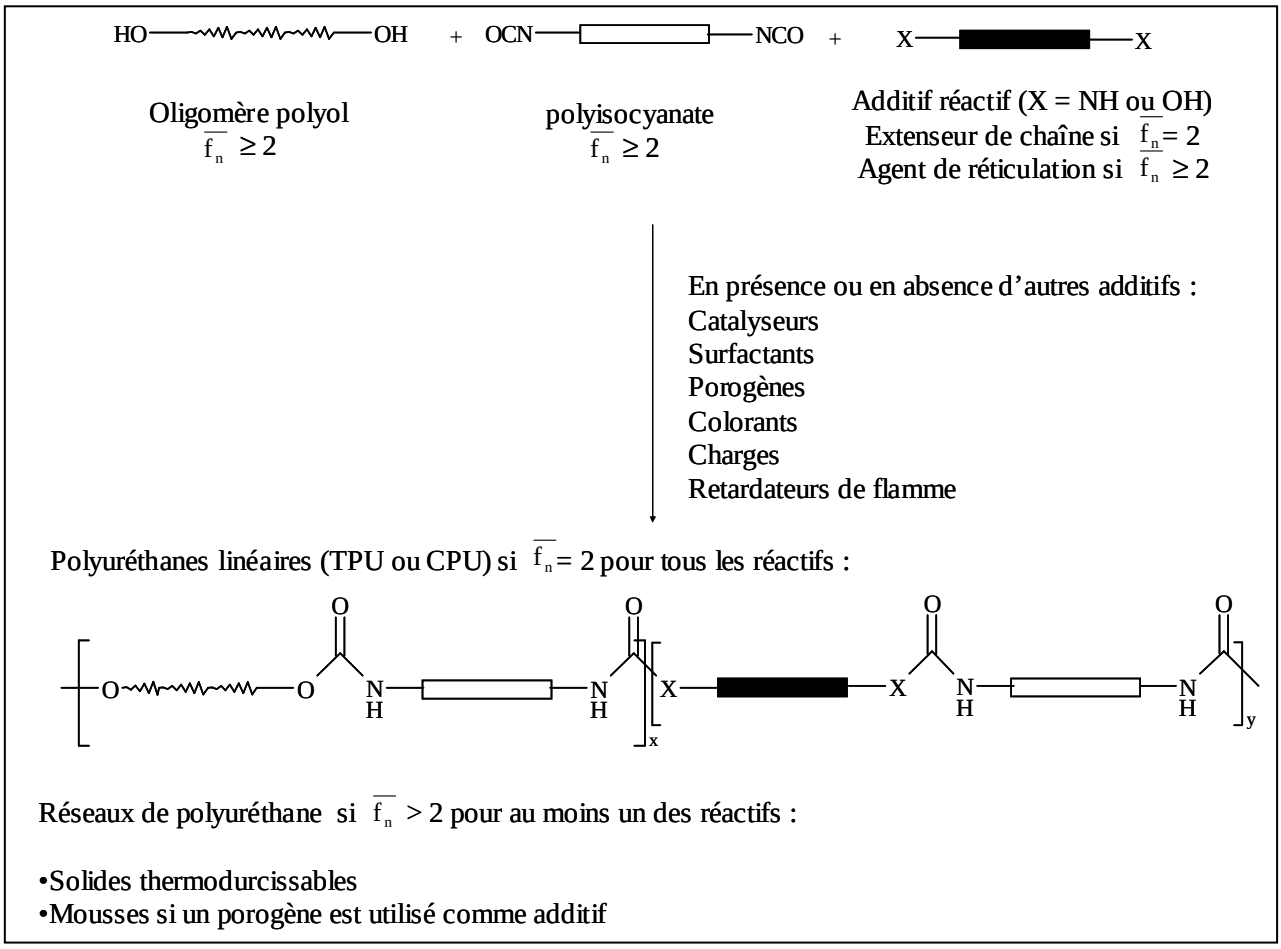


Schéma I.17 Synthèse des polyuréthanes par le procédé en une seule étape (one shot).

IV.2.1.2. Synthèse en deux étapes

La première étape consiste à synthétiser un prépolymère à terminaisons isocyanate à partir d'un polyol et un large excès d'isocyanate [82], [83]. L'avantage de ce prépolymère réside en ce qu'il peut être stocké plusieurs mois avant d'être réticulé. De plus, le passage par cet intermédiaire permet de diminuer la tension de vapeur de l'isocyanate utilisé et donc sa toxicité ce qui a pour avantage d'en faciliter la manipulation.

La seconde étape, appelée extension de chaîne, permet la formation du polymère final par réaction de l'extenseur de chaîne (diol ou diamine) avec le prépolymère (Schéma I.18).

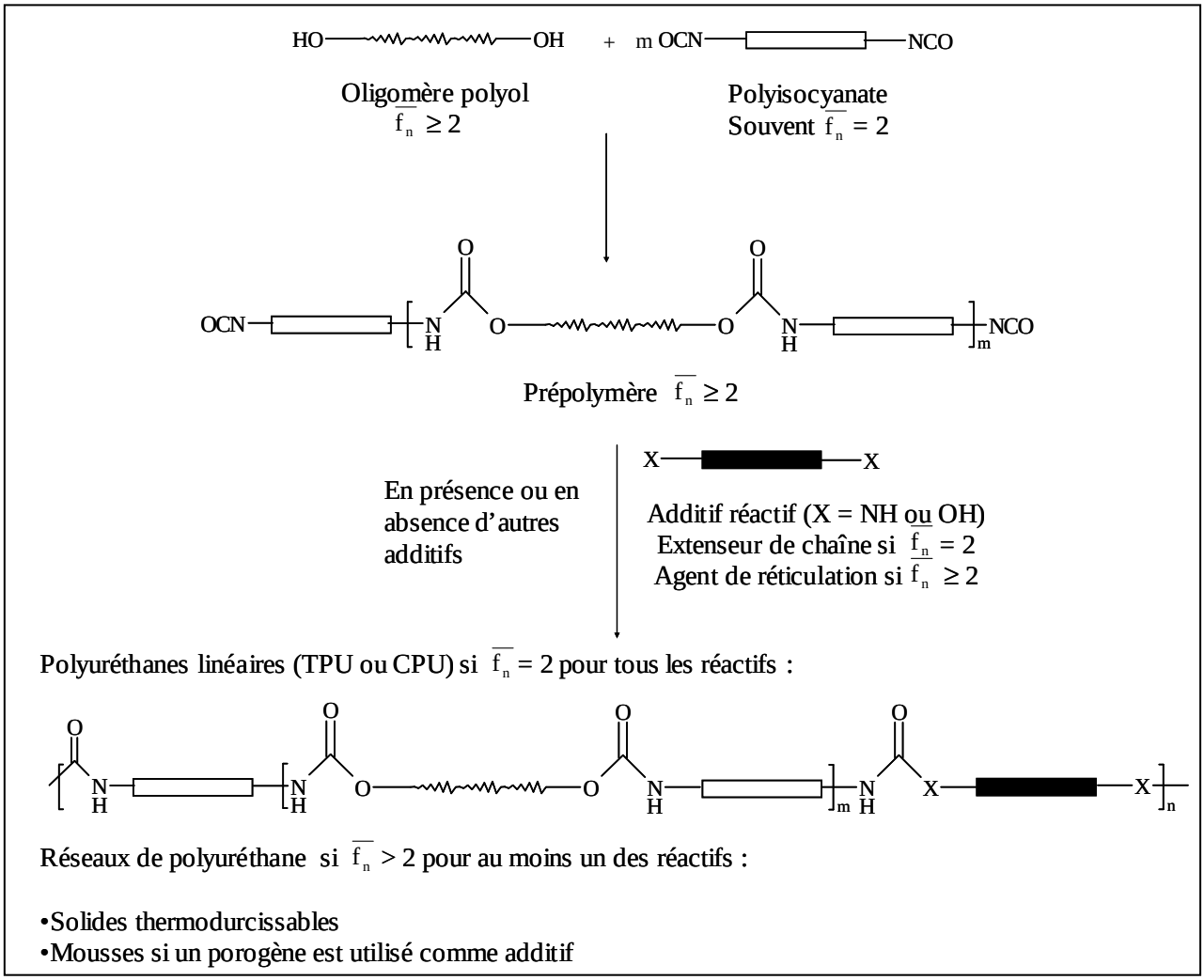


Schéma I.18 Synthèse des polyuréthanes par le procédé en deux étapes.

IV.2.2. Agents chimiques utilisés dans la synthèse classique des polyuréthanes

IV.2.2.1. Les isocyanates

Plusieurs isocyanates aromatiques ou aliphatiques sont disponibles dans le commerce. Toutefois, seulement deux isocyanates aromatiques, le diisocyanatotoluène (TDI) et le diisocyanatodiphénylèneméthane (MDI) et ses dérivés, sont abondamment utilisés dans l'industrie ; ils sont à la base d'environ 95% de la production des polyuréthanes [79].

Le TDI est sous forme de mélange des isomères 2,4- et 2,6- ou sous forme 2,4- exclusivement. Les fonctions isocyanate de l'isomère 2,4- présentent une réactivité différente à température ambiante mais identique aux environs de 100°C [84] .

Les isocyanates aliphatiques les plus couramment utilisés sont le 4,4'-diisocyanatodicyclohexylméthane ($H_{12}MDI$), disponible exclusivement sous forme de mélange d'isomères (*cis-cis*, *trans-trans* et *cis-trans*), le diisocyanatoisophorone (IPDI) et le 1,6-diisocyanatohexane (HMDI).

IV.2.2.2. Les polyols

Une large gamme de polyols est utilisée dans l'industrie des polyuréthanes. La plupart de ces polyols sont soit des polyéthers (environ 90%) soit des polyesters à terminaisons hydroxyle [79].

La structure du polyol joue un rôle très important dans la détermination des propriétés finales du polyuréthane. La masse molaire, la flexibilité de la chaîne et la fonctionnalité du polyol sont les paramètres les plus importants pour l'obtention des deux principales classes de polyuréthanes rigides et flexibles. Ainsi, la synthèse des mousses flexibles et les élastomères nécessite l'usage de polyols possédant des masses molaires allant de 1000 à 6500 et des fonctionnalités en hydroxyle comprises entre 2 et 3. D'autre part, les mousses, les solides (plastiques) et les revêtements rigides sont obtenus à partir de polyols possédant des masses molaires allant de 150 à 1600 et des fonctionnalités en hydroxyle comprises entre 3 et 8 [79].

Des polyols à structures polysiloxane, polydiène ou polyoléfine sont utilisés dans la synthèse de polyuréthanes à propriétés spécifiques. Les polysiloxanes hydroxytéléchéliques sont utilisés dans la synthèse de polyuréthanes utilisables à basses températures. Cette spécificité est attribuée à la température de transition vitreuse des segments souples voisine de -120°C [85]. De plus, ces élastomères possèdent une très bonne résistance à l'oxydation, des propriétés isolantes et une faible toxicité [86], [87].

D'autre part, comme évoqué précédemment, les polydiènes hydroxytéléchéliques sont utilisés dans la synthèse de polyuréthanes possédant des propriétés exceptionnelles à savoir souplesse, élasticité, transparence, inertie chimique, faible reprise d'eau, stabilité thermique et utilisation à basse température. De plus, l'absence d'interactions entre les phases dures et souples leur confère de bonnes propriétés mécaniques.

Par ailleurs, l'utilisation des polydiènes hydroxytéléchéliques hydrogénés ou bien leurs analogues polyoléfines apporte aux matériaux polyuréthane une plus grande résistance à la lumière et une meilleur tenue thermique [84], [88].

IV.2.2.3. Les additifs

IV.2.2.3.1. Les extenseurs de chaîne

Ce sont des composés difonctionnels possédant des hydrogènes labiles leurs permettant de réagir avec les fonctions isocyanate des prépolymères lors de l'étape d'extension de chaîne dans la synthèse, notamment, des élastomères de polyuréthanes. Les structures les plus utilisées sont les diols et les diamines, aliphatiques ou aromatiques.

Lorsque des diamines sont utilisées comme extenseurs de chaîne les PUs (ou les poly(uréthane-urée)) obtenus présentent souvent de meilleures propriétés mécaniques et une solubilité inférieure dans les solvants organiques usuels, ceci est dû en partie à une augmentation des liaisons hydrogène intermoléculaires liée à la présence des fonctions urée [82].

La parité du nombre de carbone dans la structure de l'extenseur de chaîne est un paramètre qui influence les propriétés des PUs. En effet, un nombre de carbone pair engendre

une amélioration de la cristallinité des segments rigides et l'obtention de meilleures propriétés mécaniques [89], [90].

Les extenseurs de chaîne les plus utilisés appartiennent à quatre familles [84] :

- Diols : éthanediol, diéthylèneglycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol.
- Diamines aliphatiques : l'éthylènediamine, 1,3-propylènediamine, 1,4-butanediamine, 1,6-hexaméthylènediamine.
- Diamines cycloaliphatiques : isophoronediamine, 1,4-cyclohexanediamine.
- Diamines aromatiques : 4,4'-méthylène bis(2-chloroaniline), 2,4-toluènediamine, 1,4-phénylènediamine.

IV.2.2.3.2. Les agents de réticulation

Ce sont des composés de même nature que les extenseurs de chaîne mais qui possèdent une fonctionnalité globale en groupements hydroxyle et/ou amine supérieure à 2. Ces agents conduisent à des réseaux tridimentionnels chimiques que l'on rencontre dans les mousses rigides ou semi-rigides. Parmi les plus utilisés, on retrouve la diéthanolamine, la triéthanolamine et le glycérol [79].

IV.2.2.3.3. Les catalyseurs

Un grand nombre de catalyseurs peut être utilisé pour la réaction des isocyanates avec l'eau et avec les polyols. Ce sont en général les amines tertiaires aliphatiques et aromatiques, et les composés organométalliques à base d'étain (notamment) de cuivre et de plomb. Les sels de métaux alcalins d'acides carboxyliques et de phénols, et les dérivés de triazines symétriques sont utilisés pour la polymérisation des isocyanates [79].

IV.2.2.3.4. Autres additifs

Les propriétés des polyuréthanes sont souvent modulées par l'ajout d'autres types d'additifs tels que les agents de soufflage qui permettent la formation des pores dans les mousses, les surfactants, les colorants, les charges, les retardateurs de flammes [79].

IV.2.3. Synthèse des polyuréthanes par des voies n'utilisant pas les isocyanates

Les polyuréthanes peuvent être préparés selon des méthodes n'utilisant pas des isocyanates. Ces méthodes reposent sur la réaction d'une diamine avec des carbonates cycliques ou avec des bischloroformiates. Des réactions de polymérisation par ouverture de cycles aliphatiques sont également mentionnées dans la littérature.

IV.2.3.1. Synthèse à partir des bischloroformiates

La réaction d'une diamine avec un bischloroformiate implique de préférence une activation préalable de l'une des deux différentes fonctions. Ainsi, les fonctions amine peuvent être activées par une réaction de silylation donnant accès à des amines triméthylsilylées [91] (Schéma I.19). L'activation des fonctions chloroformiate, quant à elle, s'effectue à l'aide du N-hydroxysuccinimide [92], [93] (Schéma I.19).

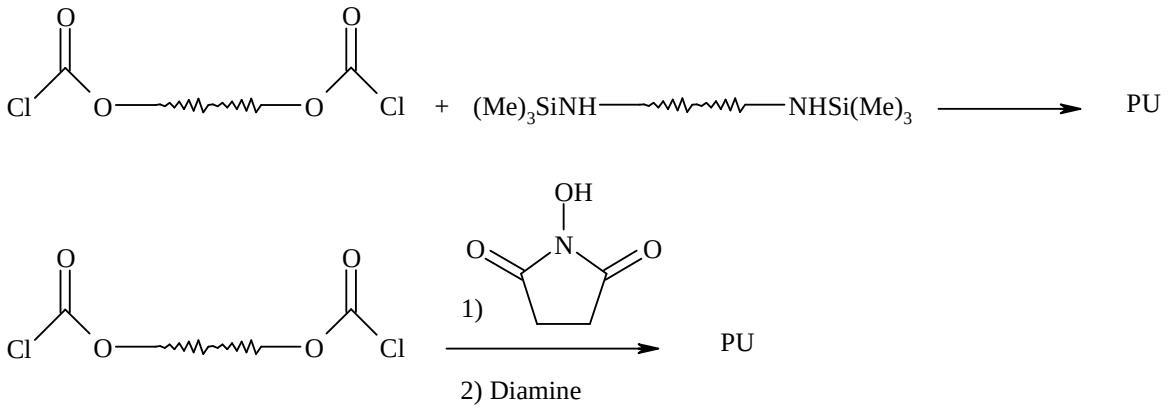


Schéma I.19 Réactions des diamines activées avec les molécules de bis(chloroformiate).

IV.2.3.2. Synthèse à partir des carbonates cycliques

La réaction d'un composé possédant des fonctions carbonate cyclique terminales à cinq chaînons avec des diamines donne accès à des poly(β-hydroxy-uréthane) [94]-[98] (Schéma I.20).

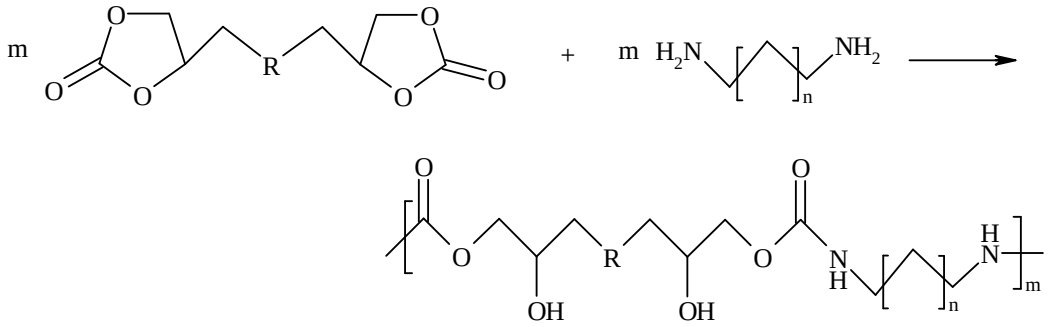


Schéma I.20 Réactions des diamines avec les molécules de bis(carbonate cyclique).

D'autre part, il a été démontré que les polyuréthanes peuvent être obtenus à partir de mono-carbonates. Ainsi, dans les débuts des années 80 il a été trouvé que la copolymérisation anionique de carbonates cycliques avec des lactames donne lieu à un polymère possédant des groupements carbonate, uréthane et ester [99]. Un résultat similaire est obtenu lorsque des polycarbonates sont traités avec l'ε-caprolactame en présence de lactamate de sodium [100]. Lorsque le 2,2-diméthyltriméthylène carbonate est copolymérisé avec l' ε-caprolactame, il en résulte un copolymère possédant des groupements ester et uréthane alternés [101].

Par ailleurs, des polyuréthanes aliphatiques ont été obtenus par copolymérisation de la tétraméthylène urée en quantités équimolaires avec des carbonates cycliques à cinq [102], ou à six chaînons [102]-[103] (Schéma I.21). Ainsi, la copolymérisation d'un mélange équimolaire du 2,2-diméthyltriméthylène carbonate (DTC) avec la tétraméthylène urée (TeU) donne lieu à des copolymères dont les structures dépendent intimement des conditions opératoires et de la nature du catalyseur utilisé. Lorsque le sec-butyllithium, dibutylmagnésium et le diéthylzinc sont utilisés comme catalyseurs la réaction donne accès à un polyuréthane alterné de structure classique, alors qu'avec le dibutyldiméthoxyétain, le tris(sec-butoxyaluminium) et le tétrakis(iso-propoxy-titane) des copolymères contenant des groupements carbonate, urée et uréthane sont obtenus.

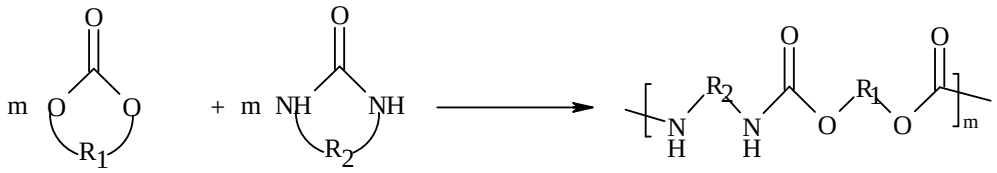


Schéma I.21 Réaction des carbonates cycliques avec des urées cycliques.

Rokicki *et al* [104] ont développé une nouvelle méthode de synthèse de polyuréthanes aliphatiques à partir de diamines et de diols ou bien de α,ω-aminoalcools en utilisant le carbonate d'éthylène comme substitut du phosgène. Il a été démontré que la réaction de transuréthanisation entre des α,ω-bis(2-hydroxyéthoxycarbonylamino) alcanes et des diols renfermant six atomes de carbone ou plus dans leurs structures donne accès, en présence de catalyseurs stanniques, à des [n, m]polyuréthanes et à de l'éthylène glycol comme produit secondaire (Schéma I.22).

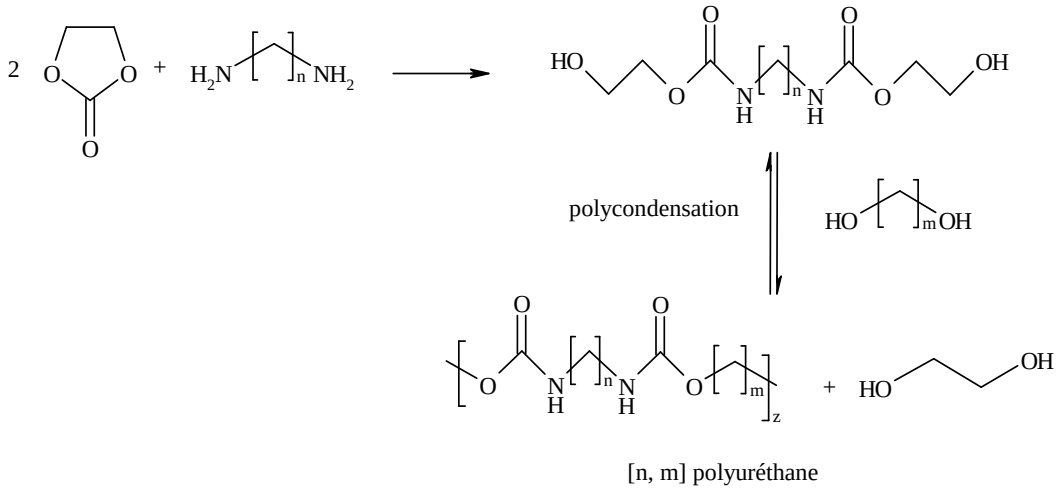


Schéma I.22 Synthèse du [n,m] polyuréthane.

D'autre part, lorsque un aminoalcool est utilisé, la réaction avec le carbonate d'éthylène donne lieu à un [n]polyuréthane (Schéma I.23).

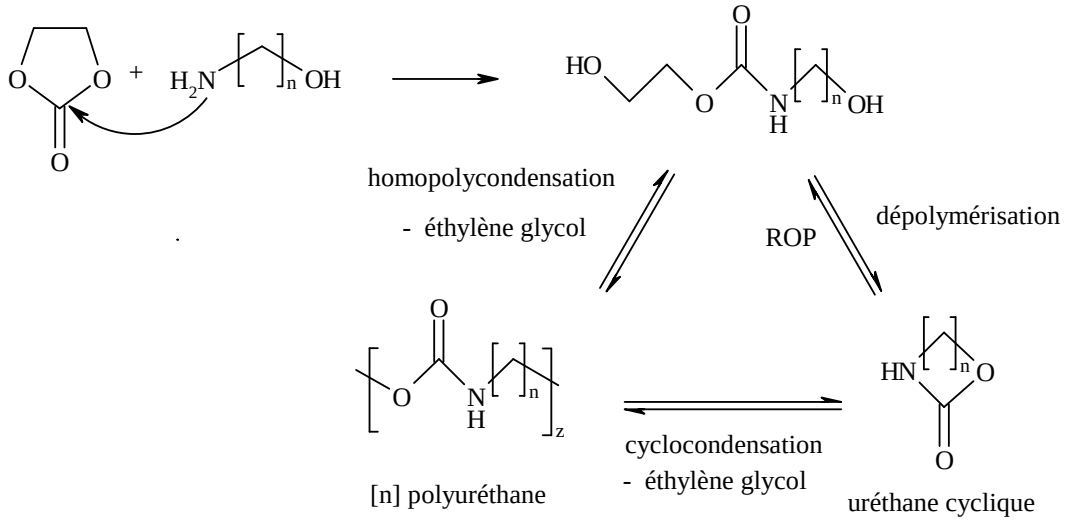


Schéma I.23 Synthèse d'un [n] polyuréthane à partir d'un carbonate cyclique et un aminoalcool.

IV.2.3.3. Synthèse de polyuréthanes à partir d'uréthanes cycliques aliphatiques

Des polyuréthanes aliphatiques peuvent être élaborés par des réactions de polymérisation par ouverture de cycle d'uréthanes cycliques aliphatiques utilisant des systèmes d'amorçage ou catalyseurs variés (Schéma I.24).

Höcker *et al* [105]-[108] utilisent le trifluorométhane sulfonate de méthyle (TfOMe), l'acide trifluorométhanesulfonique et le $BF_3 \cdot OEt_2$ comme amorceurs pour la polymérisation cationique par ouverture de cycle du triméthylène uréthane à 100°C ; dans le cas du tétraméthylène uréthane, la réaction s'opère à 67°C en présence uniquement du TfOMe. Lorsque le 2,2-diméthyltriméthylène uréthane est utilisé, les meilleurs résultats sont obtenus à 120°C en présence du dilaurate de dibutyl étain (DBTL) comme catalyseur. Hall *et al* [109], [110] utilisent le NaH et la N-acétyl-ε-caprolactame comme catalyseurs.

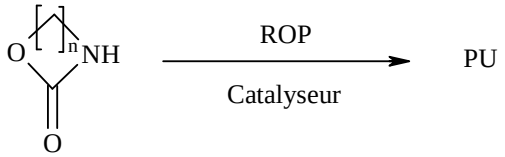


Schéma I.24 Synthèse de polyuréthanes par ROP d'un uréthane cyclique.

V. Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis, dans un premiers temps, de passer en revue les différentes structures et propriétés des polydiènes synthétisés jusqu'alors ainsi que leurs méthodes d'obtention et leurs applications. Ceci permet de justifier notre choix de la dégradation du cis-1,4-polyisoprène de haute masse molaire par l'acide periodique comme méthode d'obtention des oligoisoprènes téléchéliques car elle représente actuellement la voie la plus appropriée pour une synthèse contrôlée et respectueuse de l'environnement.

Cette étude a permis, en outre, de mettre en évidence l'originalité des différentes structures des cis-1,4-oligoisoprènes téléchéliques, précurseurs de différents polyuréthanes et polyurées, développées dans le cadre de ce travail.

Dans un second temps, cette étude nous a permis de mettre en évidence l'importance des polyuréthanes dans la vie quotidienne via leurs applications. En effet, les polyuréthanes possèdent un potentiel quasi-illimité de propriétés leur permettant d'être utilisés dans des domaines très variés. Ce potentiel tient son origine de la simplicité avec laquelle on peut moduler leurs propriétés en faisant varier uniquement la nature de l'un de leurs constituants.

Dans cette optique, l'utilisation du cis-1,4-oligoisoprène hétérocarbonyltéléchélique (PICT), issu de la dégradation contrôlée par l'acide periodique du caoutchouc naturel ou de son analogue synthétique le cis-1,4-oligoisoprène de haute masse molaire, comme précurseur dans la synthèse de polyuréthanes est particulièrement intéressante pour au moins trois raisons :

- cet oligomère est issu d'une source naturelle renouvelable.
- il est facile d'obtention par rapport aux méthodes classiques de synthèse de ses analogues polydiènes téléchéliques.
- il possède une structure chimique parfaitement contrôlée et trois cites fonctionnels hétéroréactifs permettant des réactions de modifications chimiques spécifiques ou sélectives.

De plus, la conversion des fonctions carbonyle en fonctions amine, via des réactions d'amination réductrice, est aisée. Ainsi, si l'on applique ces réactions sur les PICT, les oligomères aminotéléchéliques, fonctionnalisés ou non, qui en résultent peuvent être utilisés dans la synthèse de polyuréthanes par la voie n'utilisant pas les isocyanates. En outre, la conversion des fonctions amine en ammoniums permet l'accès à des oligomères ioniques (ionomères) pouvant être utilisés en dispersion aqueuse ou en milieu solvant pour la synthèse de matériaux polyuréthanes ioniques bioactifs.

Références bibliographiques

[1] C.A. Uraneck , H.L. Hsieh, O.K. Buck, J. Polym. Sci., **46**, 535-539, 1960.

[2] J. Brossas, Informations chimiques, **128**, 185-198, 1974.

[3] G. Odian, Principles of polymerization 3rd ed., J. Wiley and Sons, PolyTechnica,1994.

[4] H. Mohd Nor, J.R. Ebdon, Prog.Polym.Sci, **23**, 143-177, 1998.

[5] J.C. Brosse, I. Campistron, D. Derouet, S. Houdayer et D. Reyx, GFP, Initiation à la chimie et à la physicochimie macromoléculaire, chap IX, le caoutchouc naturel chimie d'un hydrocarbure polymère, première édition, 13, 2000.

[6] G. Boccaccio, H. de Livonnière, Modifications chimiques du caoutchouc naturel liquide, L'actualité chimique –Mars-Avril 1991.

[7] J.C. Brosse, G. Boccaccio, R. Pautra, Powdred, Liq. Thermoplast. Nat. Rubber, Proc. Symp., Malays. Rubber Res. Dev. Board, Kuala Lumpur, Malaysia, 195-205, 1981.

[8] J. I. Cunneen, NR Technol. **4**, 65, 1973.

[9] T. Ravindran, M.R. Gopinathan Nayer, D.J. Francis, J. Appl. Polym. Sci., **35**, 1227-1239, 1998.

[10] S.K. Gupta, M.R. Kurup, E. Devadoss, R. Muthiah, S. Thomas, J. Appl. Polym. Sci., **30**, 1095-1112, 1985.

[11] J. Tangpakdee, M. Mizokoshi, A. Endo, Y. Tanaka. Novel Method for preparation of low molecular weight natural rubber latex. Rubber Chem Technol, 71, 795-802, 1999.

[12] R. Criegee. Angew. Chem. Internat. Edit., **14**, 745, 1975.

[13] V.N. Odinokov, G.A. Tolstikov, V.K. Ignatyuk, O.S. Kukovinets, V.R. Akhunova, S.R. Rafikov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR (Chem. Abstr. 95:149871d), **259**, 123-127, 1981.

[14] V.N. Odinokov, R.G. Timirova, G.A. Tolstikov, Y.B. Monakov, U.S.S.R 498,285 (Chem. Abstr. 84 : 90934w), 1976.

[15] V.I. Gordienko, V.I. Valuev, R.A. Shlyakhter, G.N. Petrov, Kauch. Rezina (Chem. Abstr. 88:122427g), **2**, 5-7, 1978.

[16] Y. Tanaka, P. Boochathum, M. Shimizu, K. Mita, Polymer, **34**, 1098-1101, 1993.

[17] G. Montaudo, E. Scamporrino, D. Vitalini, R. Rapisardi, J. Polym. Sci. Polym Chem., Part A, **30**, 525-532, 1992.

[18] C. Guizard, H. Cheradame, Eur Polym J, **17**,121, 1981.

[19] D.R. Burfield, Nature, **249**, 29, 1974.

[20] D.R. Burfield, S.N. Gan, Polymer, **18**, 607, 1977.

[21] R. S. Mauler, F.M. Guaragna, D.L. Gobbi, D. Samios, Eur. Polym. J., **33**, 399-402, 1997.

[22] D. Reyx, I. Campistron, Die Angewandte Makromolekulare Chemie **247**, 197-211, 1997.

[23] S. Gillier-Ritoit, D. Reyx, A. Laguerre, I. Campistron, R.P. Singh, J. Appl. Polym. Sci., **87(1)**, 42, 2003.

[24] S. Gillier- Ritoit, Réactions de coupure de chaînes pour la valorisation des polyisoprènes sous forme de cis-1,4-oligoisoprènes téléchéliques ; Application au latex de caoutchouc naturel, thèse de l'Université du Maine, Le Mans , 2001.

[25] J.C. Brosse, I. Campistron, D. Derouet, A. El Hamdaoui, S. Houdayer, S. Ritoit-Gillier, Journal of Applied Polymer Science, **78**, 1461-1477, 2000.

[26] S.S. Solanky, I. Campistron, A. Laguerre, J.-F. Pilard. Macromol. Chem. Phys **206**, 1057-1063, 2005.

[27] K. Hummel, N. Kiattanavith, E. Bernard. Angew.Macromol.Chem **207**, 137, 1993.

[28] N. Kiattanavith, K. Hummel. Polym. Degrad. Stab., **41**, 1, 1993.

[29] A. Alimuniar, M. A. Yarmo, M. Z. A. Rahman, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Yamashita, Polymer Bulletin **23(1)**, 119-26, 1990.

[30] E. Thorn-Csanyi, Rubber Chem. Technol., 67, 786, 1994.

[31] E. Thorn-Csanyi, J. Hammer, J.U. Zilles, Macromol. Chem., Rapid Commun., **15**, 797, 1994.

[32] D. Derouet, P. Phinyocheep, J.C. Brosse, G. Boccaccio, Eur. Polym. J., **26**, 1301-1311, 1990.

[33] R. Pautra, J. Marteau, brevet français 7403052, 1974.

[34] J.C. Brosse, J.C. Soutif, C.P. Pinazzi, Makromol. Chem., **180**, 2109, 1979.

[35] J.C. Soutif, J.C. Brosse, Makromol. Chem., **185**, 839, 1984.

[36] I. Abdulah, Z. Zakaria, Sains Malaysiana, **18**, 99, 1989.

[37] R.W. Terry, A.F. Jacob, Brevet Bri., Pat. Appl. 2,008,125, 1978.

[38] D. Derouet, F. Morvan, J.C. Brosse, J. Nat. Rubb. Res., **11**, 9, 1995.

[39] D. Derouet, J.C. Brosse, A. Challioui, Eur. Polm. J., **37(7)**, 1315-1326, 2001.

[40] D. Derouet, J.C. Brosse, A. Challioui, Eur. Polm. J., **37(7)**, 1327-1337, 2001.

[41] T. Ravindran, M. R. Gopinathan Nayar, J.D. Francis, J. Appl. Polym. Sci., **43**, 1385, 1991.

[42] K. Okamoto, Y. Shiraki, T. Tanaka, Brevet Japon, 04,222,813, 1992.

[43] a) F. Schapman, J.P. Couvercelle and C. Bunel, Polymer, **39(4)**, 965, 1998 ; b) ibid, **39(4)**, 973, 1998 ; c) ibid, **39(20)**, 4955, 1998 ; d) ibid, **41(1)**, 17, 2000 ; e) ibid, **42(18)**, 7503, 2001.

[44] a) J.J. Flat, J.L. Pradel, J. Fontela, ATOFINA Brevet Français **Fr 9803793** ; b) F. Burel, H. Oulyadi, C. Bunel, Int. J. Polym., Anal. Charact., **6**, 193, 2000.

[45] H. Khothandaram, N.S. Nasar. J. Appl. Polym. Sci., **50**, 1611, 1993.

[46] R. Manjari, V.C. Joseph, P.L. Pendureng, T.J. Sriram, Appl. Polym. Sci, **48**, 271, 1993.

[47] D.J. Harris, A. Assink, M. Celina, Macromolecules, **34**, 6695-6700, 2001.

[48] A.D. James, W.K. Russell. Brevet américain 4,396,053, 1983.

[49] S. Uwe, W. Kirstin, S. Wolfgang, Brevet américain 6,129,983, 2000.

[50] J.J. Flat, J.L. Pradel, P. Renouard, J. Auvray, Brevet américain 6,572,729, 2003.

[51] M. Deroch, P. Dang, L. Martin, Brevet français 2,817,872, 2002.

[52] J. Wango, A. Arzt, J. Burkl, U. Meisner, M. Glettler, G. Petritsch, M.A. Schafheutle, Brevet américain 6,429,254, 2002.

[53] W. H. Graham, I.G. Shepard, Brevet américain 4,263,444, 1981.

[54] T.S. Grabowski, Brevet américain 3,049,505, 1962.

[55] L.H. Sperling, C.J. Murphy, V. Mishra, Brevet américain 5,786,426, 5,786,425, 5,783,633, 1997.

[56] T.C. John, A.S. Raffaele, Brevet américain 4,767,812, 1988.

[57] H. Takashi, H. Naokatsu, M. Yoshitsugu, I. Kenji, I. Masaya, K. Susumu, T. Eiji , U. Kenji, Brevet européen 0,940,417, 1999.

[58] F. Burel, H. Oulyadi, C. Bunel. Int. J. Polym., Anal. Charact, **6**, 193, 2000.

[59] C.M. Brunette, S.L. Hsu, M. Rossman, W.J. Macknight, Polym.Eng.Sci. **21 (11)**, 668-674, 1981.

[60] C.M. Burnette, S.L. Hsu, W.J. Marc Knight, Polym.Eng.Sci., **21**, 163, 1981.

[61] R.F. Flandrin, J.J. Flat, J.M. Widmainer, Utech'96,**45**, 1-9, 1996.

[62] L. Cuve, J.P. Pascault, G. Boiteux, G. Seytre, Polymer, **32**, 343, 1991.

[63] C. Pinazzi, G. Legeay, J.C. Brosse, Makromol. Chem., **176(5)**,1307-1322, 1975.

[64] C. Pinazzi, G. Legeay, J.C. Brosse, Makromol. Chem., **176(9)**, 2509-2522, 1975.

[65] J.C. Brosse, M. Bonnier, G. Legeay, Makromol. Chem., **183(9)**, 303-317, 1982.

[66] F.K. John, T.M. Edward, Brevet américain 5,159,123, 1992.

[67] F. Romani, E. Passaglia, M. Aglietto, G. Ruggeri, Macromol. Chem. Phys. **200**, 524-530, 1999.

[68] A Priola, F. Ferroro, PITTURE Vernici **10**, 83, 1985.

[69] F. Ciardelli, M. Aglietto, E. Passaglai, F. Picchioni, Polym. Adv. Technol., **11**, 371-384, 2000.

[70] M. Scibiorek, N.K. Gladkova, J. Chojnowski, Polym Bull **44**, 377-384, 2000.

[71] B. Boutevin, E. Fleuvy, J.P. Parisi, Y. Piétrasanta, Makromol. Chem., **190**, 2363-2372, 1989.

[72] L. Poussard, F. Burel, J.-P. Couvercelle, Y. Merhi, M. Tabriziam, C. Bunel, Biomaterials, **25(17)**, 3473-3483, 2004.

[73] J. Hazziza-Laskar, G. Hélary, G. Sauvet, Makromol. Chem, Makromol. Symp. **47**, 383-391, 1991.

[74] X. Guo, R. Farwaha, G.L. Rempel, Macromolecules, **23(24)**, 5047-5054, 1990.

[75] M. Aguir, L. Akcelrud, Macromol. Chem. Phys., **195**, 3937-3948, 1994.

[76] W.K. Huang, Hsiue, W.H. Hou, J. Polym. Sci.: Part A : Polymer Chemistry **26**, 1867-1883, 1988.

[77] D. Zucowska, Polymer **39(4)**, 965-971, 1998.

[78] O. Bayer, Angew. Chem, **A59**, 257, 1947.

[79] G. Woods, The ICI Polyurethanes book, 2nd ed.; ICI polyurethane and John Wiley and Sons: Netherlands, 1990.

[80] B.A. Dombrow, Polyurethanes, 2nd ed.; Chapman and Hall: London, 1965.

[81] D. Anderheiden, O. Brenner, D. klee, R. Kaufmann, H. A. Richter, C. Mittermayer, H. Hoker, Angew, Makromol. Chem., 109, 1991.

[82] L. Pinchuk, J. Biomater. Sci. Polym. Edn. **6**, 225, 1994.

[83] A. Kaji, M. Murano, Polym. J., **22**, 1065, 1990.

[84] S. Gogolewski, Colloid polym. Sci. **267**, 757, 1989.

[85] M.D. Lelah, S.L. Cooper, Polyuréthanes in Medecine, CRC Press Inc., Boca Raton, 1986.

[86] Y.C. Chun, K.S. Kim, J.S. Shim, Polym. Intern. **27**, 177, 1992.

[87] T. Ho, K.J. Wynne, R.A. Nissan, Macromlecules **26**, 7029, 1993.

[88] C. Chang, J.P. Kennedy, Polym. Bull. **8**, 69, 1982.

[89] R. Bonart, L. Morbitzer, E.H. Muller, J. Macromol. Sci. Phys. **B9**, 447, 1974.

[90] D. Cohn, A. Penhasi, Clin. Mater. **8**, 105, 1991.

[91] S. Randrasana, G. Daude, B. Delmond, C. Baquey, Innov. Tech. Biol. Med., **15(6)**, 707, 1994.

[92] S. Zalipsky, R. Seltzer, S. Menon-Rudolph, Biotechnol Appl Biochem, **15**, 100, 1992.

[93] A. Nathan, D. Bolika, N. Vyavahare, S. Zalipsky, J. Kohn, Macromolecules, **25**, 4476, 1992.

[94] G. Rokicki, R. Lazinski, Angew Makromol Chem, **170**, 211, 1989.

[95] N. Kihara, Y. Kushida, T. Endo, J Polym Sci, Part A: Polym Chem, **34**, 2173, 1996.

[96] N. Kihara, T. Endo, J Polym Sci, Part A: Polym Chem, **31**, 2765, 1993.

[97] H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, J Polym Sci, Part A, Polym Chem, **39**, 851, 2001.

[98] H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, J Polym Sci, Part A, Polym Chem, **39**, 860, 2001.

[99] H. Krimm, H.-J. Buysch, A. Botta, Brevet EP0050811, (Chem. Abstr., 97,93020, 1982), 1981.

[100] H. Krimm, H.-J Buysch, A. Botta A, Brevet EP0050810 (Chem. Abstr., 97, 56407h, 1982), 1981.

[101] B. Wurm, H. Keul, H. Höcker, Macromolecules, **25**, 2977, 1992.

[102] F. Shmitz, H. Keul, H. Höker, Macroml Rapid Commun, **18(8)**, 699-706, 1997.

[103] F. Shmitz, H. Keul, H. Höker, Polymer, **39**, 3179, 1998.

[104] G. Rokicki, A. Piotrowska, Polymer, **43**, 2927-2935, 2002.

[105] F. Shmitz, H. Keul, H. Höker, Macroml Rapid Commun, **17(6)**, 373-382, 1996.

[106] S. Neffgen, H. Keul, H. Höker, Macromolecules, **30**, 1289-1297, 1997.

[107] J. Kusan, H. Keul, H. Höker, Macromolecules, **34**, 389-395, 2001.

[108] S. Neffgen, H. Keul, H. Höker, Macromol. Chem. Phys., **199(2)**, 197-206, 1997.

[109] H.K.J. Hall, A. El-Shekeil, Polym Bull, **3**, 233, 1980.

[110] H.K.J. Hall, J Am Chem Soc, **80**, 6412, 1958.

Chapitre II- Synthèse de cis-1,4-polyisoprènes téléchéliques précurseurs de polyuréthanes

I. Introduction :

Dans le présent chapitre, nous décrivons, dans un premier temps, la réaction de dégradation contrôlée par l'acide periodique (H_5IO_6) du cis-1,4-polyisoprène synthétique de haute masse molaire époxydé **2** en milieu solvant organique. Cette méthode, développée récemment au sein du laboratoire [1]-[3], permet l'obtention de cis-1,4-oligoisoprène carbonyltéléchélique (PICT) **3**.

La première partie de ce travail est consacrée à la vérification de la reproductibilité de la réaction, puis, une étude complémentaire et approfondie de la structure chimique des oligomères obtenus (PICT) est présentée.

La deuxième partie concerne les modifications du cis-1,4-polyisoprène carbonyltéléchélique (PICT) **3** en extrémité de chaîne et/ou le long de la chaîne pour donner accès à différents types de cis-1,4-oligoisoprènes téléchéliques. Ces nouveaux oligomères possèdent des fonctions chimiques et des fonctionnalités variées.

Ces réactions de modifications chimiques réalisées sur le PICT peuvent être classées de deux manières : selon leurs types, ou bien selon la nature des matériaux obtenus en faisant réagir les oligomères issus de ces modifications chimiques avec des diisocyanates.

Dans la première classification, on peut distinguer des réactions d'oxydation (époxydation, coupure oxydante), de réduction (par les hydrures de bore ou de lithium), d'hydrogénation catalytique, d'amination réductrice, de condensation (substitutions nucléophiles), d'addition nucléophile (sur les isocyanates ou les époxydes).

La deuxième classification inclut les réactions de synthèse de précurseurs de polyuréthanes linéaires, de polyurées, de polyuréthanes ou poly(urée-uréthane) réticulés et de polyuréthanes ioniques. Cette liste n'est bien sûr pas exhaustive car elle est limitée aux matériaux synthétisés dans le cadre de ce travail. En effet, d'autres matériaux polymères tels que des copolymères à blocs, des polymères en étoile, des polymères hyperbranchés peuvent être élaborés à partir de ces oligomères. Certains ont fait l'objet de sujets de recherche au sein du laboratoire [4]-[7].

Par ailleurs, les structure chimiques des différents oligomères obtenus ont été mises en évidence, par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ^{1}H, ^{13}C et ^{19}F), par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fournier (IRTF) et par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES). La spectrométrie MALDI-TOF MS a été utilisée en complément et est décrite à la fin de ce chapitre.

II. Dégradation contrôlée du cis-1,4-polyisoprène de haute masse molaire

La dégradation contrôlée consiste, dans un premier temps, en une oxydation douce des doubles liaisons carbone-carbone de la chaîne polymère lors d'une réaction d'époxydation. Dans un second temps, un clivage sélectif des motifs époxyde ainsi obtenus est réalisé par action de l'acide periodique (H_5IO_6) (Schéma II.1).

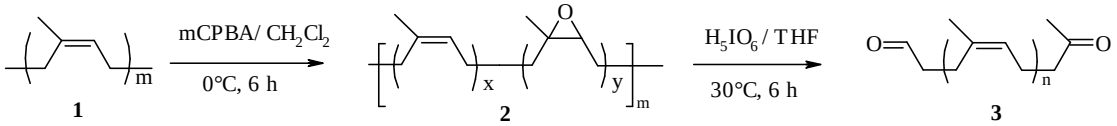


Schéma II.1 Réaction de dégradation contrôlée.

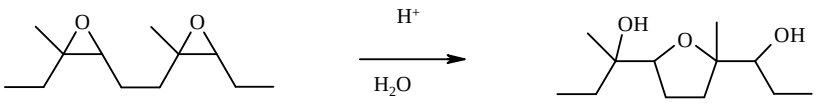
Le cis-1,4-polyisoprène de départ **1** a été purifié par dissolution dans le dichlorométhane suivie d'une précipitation dans l'éthanol. Les spectres de RMN ^{1}H et de RMN ^{13}C (Annexe I.1) mettent en évidence la pureté et la stéréorégularité cis-1,4 du polymère. L'analyse CES du polymère purifié donne les grandeurs molaires moyennes suivantes : $\overline{M_n}$ = 184000, $\overline{M_w}$ = 537000, Ip = 2,9.

II.1. Epoxydation du cis-1,4-polyisoprène en milieu solvant organique

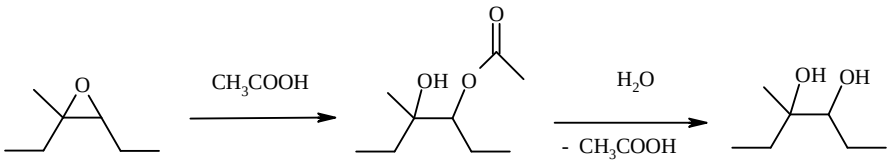
L'époxydation d'un polymère insaturé consiste à transformer totalement ou partiellement ses doubles liaisons carbone-carbone en cycles oxirane (époxyde). Dans notre cas, un peracide organique (mCPBA) est utilisé comme agent d'époxydation (Schéma II.1).

Il faut noter qu'au cours de cette réaction, des réactions secondaires peuvent avoir lieu [8]-[10] :

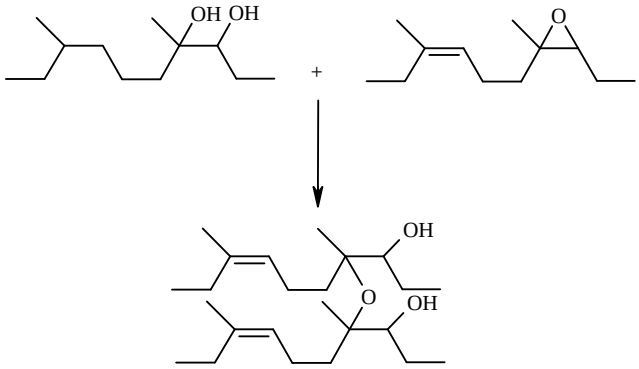
-La furanisation : réaction donnant lieu à un cycle furane à partir de deux cycles oxirane voisins.



-La formation d'ester alcool et de diols (en milieu acide) :



-Des réactions intermolaires (réticulation) : formation de ponts éther entre chaînes



Lors des essais réalisés, les réactifs sont ajoutés goutte à goutte au cis-1,4-polyisoprène **1** (PI) solubilisé dans du dichlorométhane et mis sous agitation à 0°C.

Cette méthode permet d'obtenir des polymères partiellement ou totalement époxydés suivant les quantités de réactifs introduites au départ, et avec des rendements très satisfaisants (de l'ordre de 98%, Tableau de l'Annexe I.2) par rapport à ceux que l'on peut obtenir en milieu latex (de l'ordre de 67% dans les meilleurs des cas) [1].

L'identification par RMN ^{1}H des produits époxydés correspond bien à la structure attendue (Annexe I.3). Un triplet centré à 2,69 ppm et un singulet centré à 1,29, correspondant respectivement aux protons des groupements méthényliques et méthyliques des motifs époxydés, sont observés. Les structures secondaires résultant de l'ouverture des oxiranes, caractérisées par RMN ^{1}H par des signaux de déplacements chimiques compris entre δ = 3 et 4 ppm ne sont pas détectées. D'autre part, l'analyse par RMN ^{13}C révèle la présence de pics correspondant aux carbones du cycle oxirane (carbone quaternaire à δ = 59,64 ppm et carbone tertiaire à 63,86 ppm) (Annexe I.3).

L'estimation du taux réel d'époxydation a été effectuée à partir des spectres de RMN ^{1}H (Annexe 3). L'intégration du signal du proton de l'époxyde à 2,69 ppm (**I1**) et celle du signal du proton éthylénique à 5,10 ppm (**I2**) permettent de calculer le taux de modification du polymère par la relation suivante :

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

Les valeurs obtenues du taux d'époxydation réel sont très proches des valeurs visées (2 et 5%).

II.2. Clivage du cis-1,4-polyisoprène partiellement époxydé 2 en milieu solvant organique

Les cycles oxirane sont très réactifs envers la plupart des nucléophiles et donc de nombreuses modifications chimiques sont possibles à partir de ces sites, notamment le clivage. L'acide periodique provoque la coupure de la liaison carbone-carbone de l'oxirane en formant des chaînes de plus faibles masses molaires avec formation à une extrémité d'une fonction aldéhyde et à l'autre d'une fonction méthylcétone (Schéma II.1).

Le cis-1,4-polyisoprène époxydé est soumis à l'action de l'acide periodique dans le THF à 30°C pendant 6 heures. Les produits de dégradation isolés sont des liquides jaunes visqueux. La viscosité apparente des produits de dégradation des polyisoprènes époxydés à 2% est supérieure à celle des produits de coupure des polyisoprènes époxydés à 5%. Les rendements de la réaction de coupure de chaîne sont de l'ordre de 85%.

L'analyse par RMN ^{1}H montre la disparition totale des structures oxirane et l'apparition de nouveaux pics correspondant au proton de la fonction aldéhyde (δ = 9,80 ppm), à ceux des groupements CH_2 en α et en β des fonctions carbonyle terminales (entre 2,20 et 2,60 ppm) et aux protons méthyliques de l'extrémité méthylcétone (δ = 2,13 ppm) (Figure II.1)

L'intégration du signal du proton de la fonction aldéhyde ($I_{(CHO)}$), ou de ceux des protons méthyléniques CH_2 en α et en β des fonctions carbonyle terminales, et celle du signal du proton éthylénique ($I_{(C=CH)}$) permettent le calcul des masses molaires moyennes en nombre de ces oligomères téléchéliques en utilisant l'équation suivante :

$$\overline{M_n}\ (PICT) = [I_{(C=CH)} / I_{(CHO)}] \times 68 + 100$$

Les $\overline{M_n}$ obtenues sont de 1600 g.mol^{-1} et 3600 g.mol^{-1} respectivement pour la dégradation des polymères époxydés à 5 et 2%.

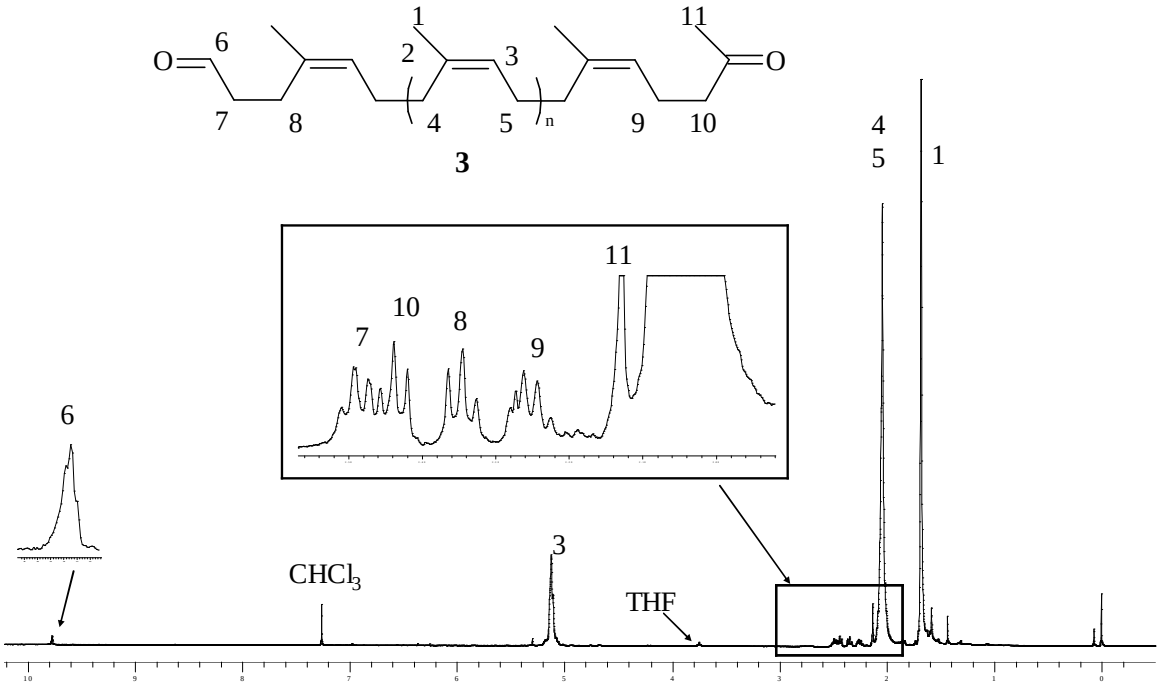


Figure II.1 Spectre de RMN ^{1}H du cis-1,4-polyisoprène carbonyltéléchélique (PICT) **3**

L'analyse par RMN ^{13}C révèle une disparition des pics de l'époxyde et l'apparition de deux pics à δ = 201,75 ppm et δ = 207,00 ppm correspondant, respectivement, aux carbones des fonctions aldéhyde et cétone d'extrémités de chaîne (Figure II.2).

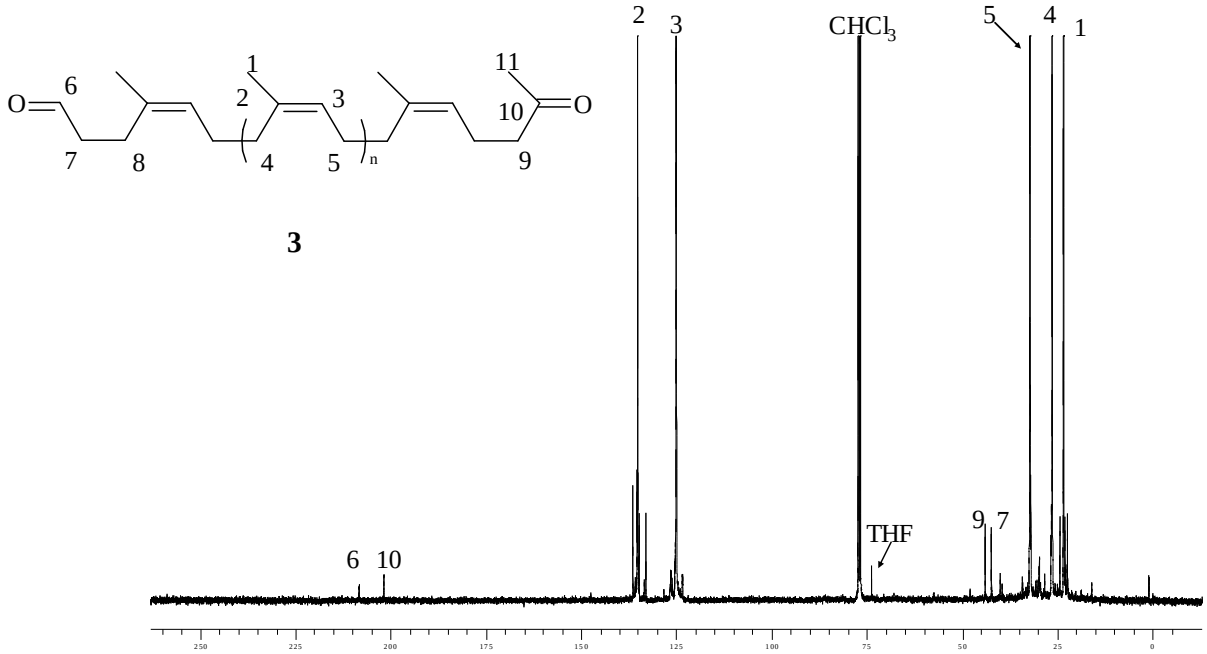


Figure II.2 Spectre de RMN ^{13}C du cis-1,4-polyisoprène carbonyltéléchélique (PICT) **3**

L'analyse par IRTF permet également l'identification des extrémités de chaîne par la bande aux environs de 1720 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongation de la liaison C=O des fonctions carbonyle (Annexe I.4).

Les masses molaires moyennes ($\overline{M_n}$ et $\overline{M_w}$) et les indices de polymolécularité (Ip) sont déterminés par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) en utilisant une calibration avec des standards de polystyrène. Des exemples de valeurs obtenues de ces grandeurs molaires moyennes comparées à celles obtenues par RMN ^{1}H sont reportées dans le Tableau de l'Annexe I.2.

Les grandeurs molaires moyennes obtenues sont de l'ordre de : $\overline{M_n}$ = 2600 $g.mol^{-1}$ (Eq. PS.), Ip = 1,82 dans le cas des produits de dégradation du polymère époxydé à 5% et de l'ordre de : $\overline{M_n}$ = 5300 $g.mol^{-1}$ (Eq. PS.), Ip = 2,17 dans le cas des produits de dégradation du polymère époxydé à 2%.

La conversion des valeurs des masses molaires moyennes obtenues en équivalent polystyrène en valeurs réelles en utilisant le facteur de Benoît [11] B = 0,67 défini à partir de la relation $M_{PI} = B \cdot M_{PS}$ (où M_{PS} est la masse molaire réelle du standard polystyrène et M_{PI} est la masse molaire réelle du cis-1,4-polyisoprène correspondant) donne des résultats proches de ceux obtenus par RMN ^{1}H (Tableau de l'Annexe I.2).

Par ailleurs, la forme des chromatogrammes dépend de la nature de la colonne utilisée. En effet, en utilisant une colonne de type Mixed-C les chromatogrammes sont monomodaux (Annexe I.5) alors que sur une colonne de type Mixed-D les chromatogrammes des mêmes échantillons sont bimodaux et donnent les mêmes grandeurs molaires moyennes (Annexe I.5). Des travaux menés dans le cadre de cette thèse ainsi que dans le cadre d'autres sujets de recherche du laboratoire ont montré que cet épaulement du signal est dû à un phénomène d'agrégation des extrémités de chaîne. En effet, la transformation des fonctions carbonyle en fonctions amine (voir sectionIII.2) ou ammonium (voir sectionIII.4) font disparaître ce phénomène. D'autre part, les suivis des réactions de polymérisation à partir des extrémités que ce soit par polyaddition en utilisant des isocyanates en défaut (voir sectionIII.1.5.2) ou par polymérisation radicalaire contrôlée [4] font également disparaître ce phénomène

(Annexe I.6). Par ailleurs, il est également possible q'un phénomène d'adsorption sur les colonnes Mixed-D vienne s'ajouter à celui de l'agrégation des extrémités.

III. Modifications chimiques du cis-1,4-polyisoprène carbonyltéléchélique

III.1. Synthèse et caractérisation d'oligoisoprènes hydroxytéléchéliques précurseurs de polyuréthanes linéaires

Nous décrivons dans cette partie, les synthèses d'oligoisoprènes hydroxytéléchéliques partiellement époxydés d'une part, et hydrogénés d'autres part selon le Schéma II.2. Les différentes méthodes de dosage des fonctions hydroxyle sont ensuite décrites, puis on développera les tests de réactivité des fonctions hydroxyle en extrémités vis-à-vis des isocyanates.

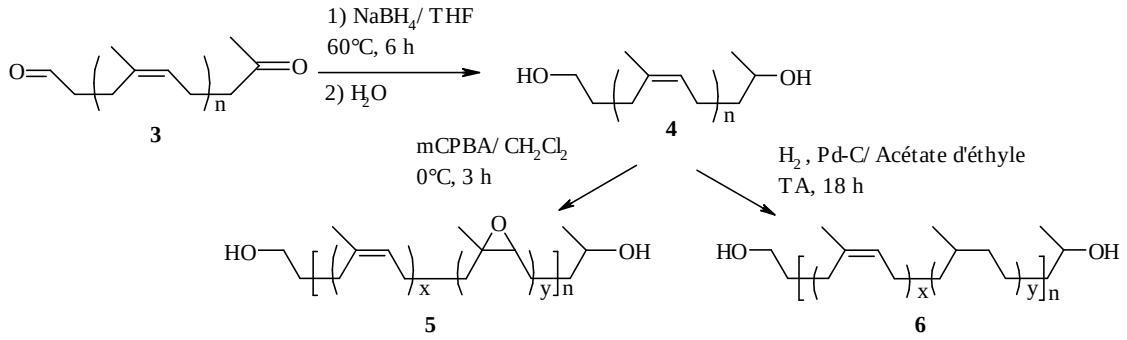


Schéma II.2 Réactions de synthèse des oligoisoprènes hydroxytéléchéliques **($\overline{f_n}$ = 2)**.

III.1.1. Réduction spécifique des extrémités carbonyle en alcool correspondant

Cette réaction utilise le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) comme agent de réduction spécifique. Cet hydrure métallique réduit en alcool les fonctions carbonylées (aldéhyde et cétone) sans affecter les doubles liaisons carbone-carbone.

Cette réaction de réduction par le $NaBH_4$ est conduite à 60°C en solution dans le THF. Le produit obtenu en fin de réaction se présente sous forme d'un liquide jaune visqueux.

L'analyse par RMN ^{1}H, le pic caractéristique des protons éthyléniques (δ = 5,2 ppm) reste inchangé. D'autre part, les pics caractéristiques des protons de la méthylcétone (δ = 2,13 ppm) et de l'aldéhyde (δ = 9,8 ppm) d'extrémités de chaîne ainsi que ceux caractéristiques

des protons méthyléniques en α et en β de ces fonctions ont disparu. En outre, nous pouvons observer l'apparition d'un doublet centré à 1,2 ppm correspondant aux protons du méthyle de la fonction alcool secondaire en extrémité, et de deux pics correspondant aux protons du CH (δ = 3,68 ppm, multiplet) et CH_2 (δ = 3,8 ppm, triplet) en α des fonctions alcool d'extrémités de chaîne (avec un rapport d'intégration entre les deux signaux égal à 2) (Figure II.3).

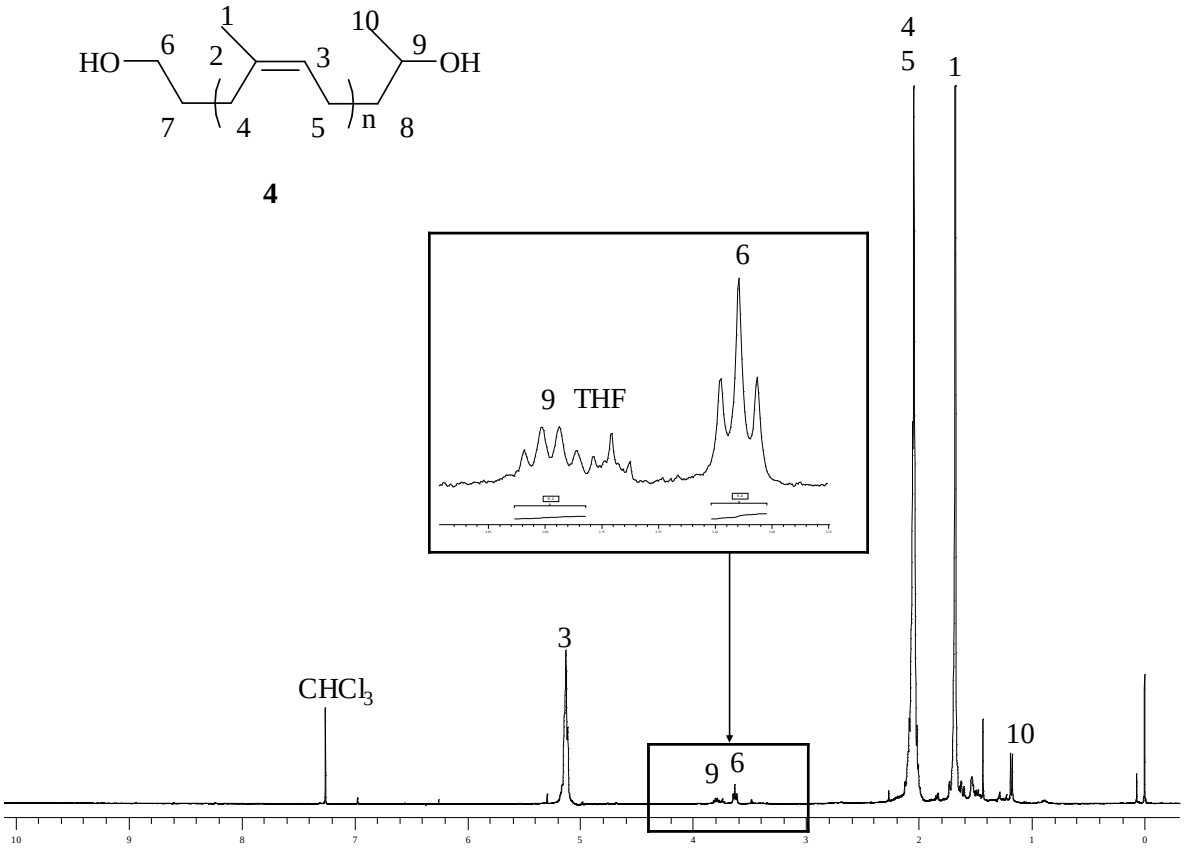


Figure II.3 Spectre de RMN ^{1}H du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique (PIHT) **4**.

L'analyse par RMN ^{13}C, on observe l'apparition de pics à 62,43 et 67,41 ppm correspondant, respectivement, aux carbones des CH_2 et CH en α des fonctions alcool d'extrémité. On observe, également, l'apparition du pic du méthyle en extrémité à 23,81 ppm et les deux pics des CH_2 en β des fonctions alcool à 30,49 et 38,99 ppm (Figure II.4).

L'analyse par IRTF (Annexe I.4) met en évidence la transformation des extrémités carbonyle en extrémités alcool par la disparition de la bande d'élongation de la double liaison

carbone-oxygène (1720 cm^{-1}) et l'apparition de la bande de vibration de valence des liaisons O-H des groupements hydroxyle (3500 cm^{-1}).

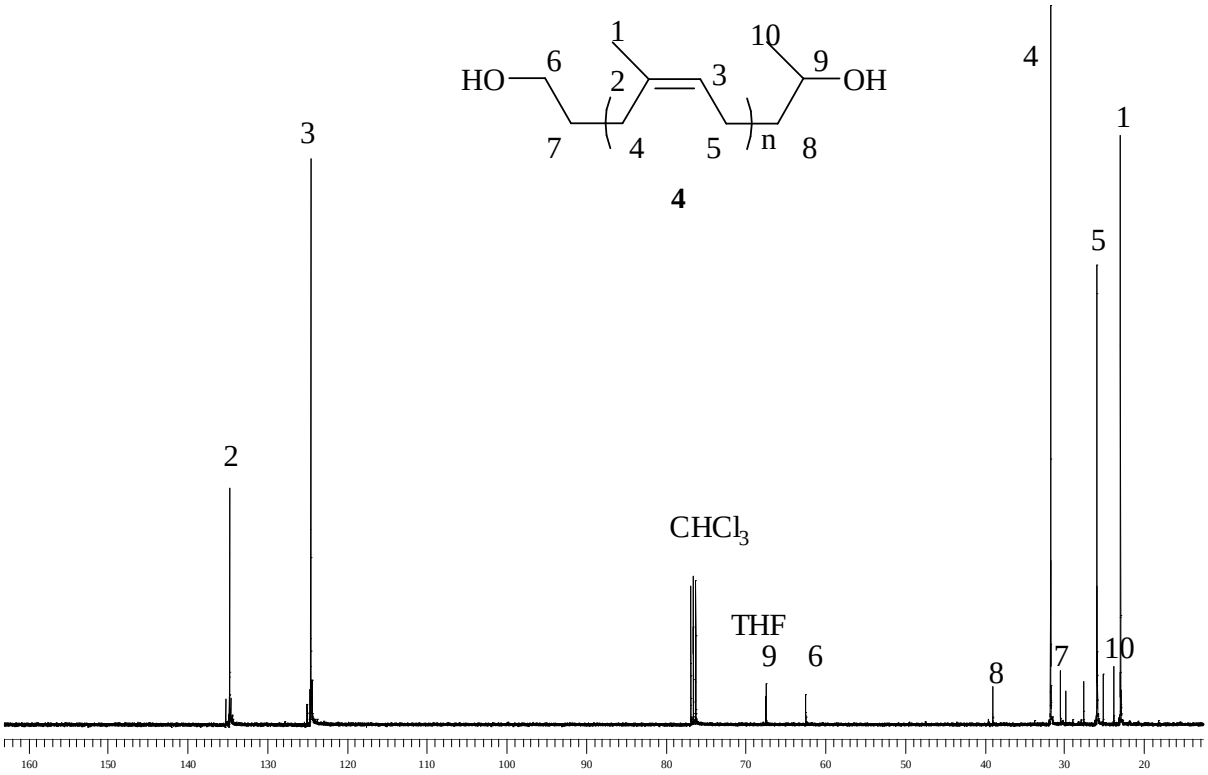


Figure II.4 Spectre de RMN ^{13}C du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique (PIHT) **4**.

III.1.2. Réaction d'hydrogénation catalytique des doubles liaisons carbone-carbone du PIHT

Le cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique **4** de masse moyenne $\overline{M_n}$ = 1600 $g.mol^{-1}$ (PIHT,1600) et celui de masse $\overline{M_n}$ = 3600 $g.mol^{-1}$ (PIHT,3600) ont été hydrogénés sous une pression d'hydrogène de 3,2 bars pendant 16h, à température ambiante et en présence d'un catalyseur au palladium supporté sur charbon (18%) (Schéma II.2).

L'analyse par RMN ^{1}H (Figure II.5) des produits obtenus révèle une diminution notable des intensités des signaux caractéristiques des motifs isoprène et l'apparition de nouveaux signaux de déplacements chimiques compris entre 0,84 et 1,37 ppm correspondant aux protons des motifs isoprène hydrogénés. L'intégration des signaux des groupements méthyle des motifs isoprène et isoprène hydrogénés (δ = 1,67 ppm, δ = 0,84 ppm,

respectivement) permet le calcul du taux d'hydrogénation de l'oligomère. Ainsi, cette réaction conduit à des cis-1,4-polyisoprènes hydroxytéléchéliques hydrogénés à 90% (PIHTH,90%) et à 70% (PIHTH,70%) pour des masses molaires du PIHT égales à $\overline{M_n}$ = 1600 et 3600 g.mol^{-1}, respectivement. Ce taux d'hydrogénation est indépendant de la pression en hydrogène et du temps de la réaction.

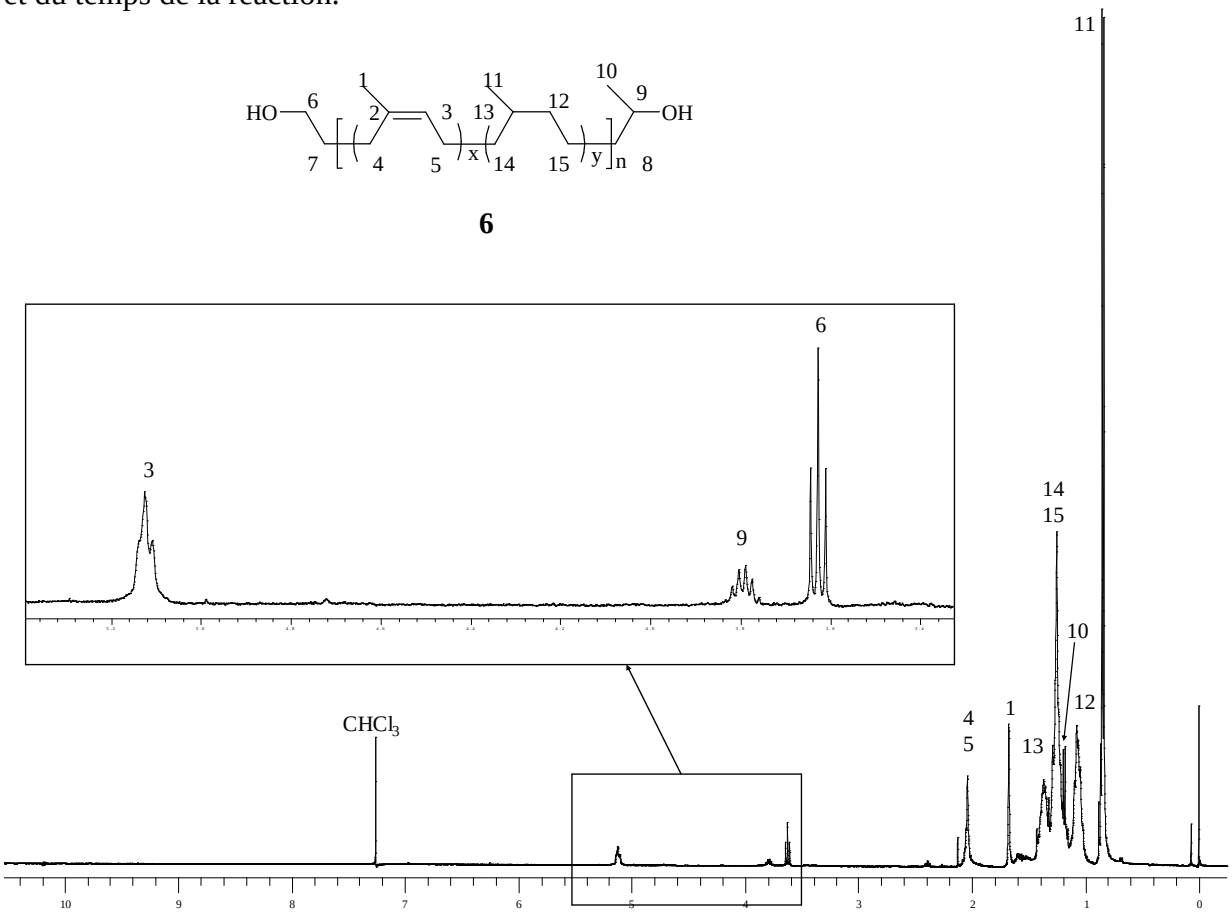


Figure II.5 Spectre de RMN ^{1}H du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique hydrogéné à 90% **6**.

L'analyse par RMN ^{13}C (Figure II.6) révèle l'apparition de signaux correspondant aux motifs isoprène hydrogéné entre 19,75 et 37,28 ppm.

L'analyse par IRTF (Annexe I.4) met en évidence la disparition quasi totale des bandes caractéristiques des doubles liaisons carbone-carbone du motif isoprène vers 3035 ($\nu_{=C-H}$), 1664 ($\nu_{C=C}$) et 834 cm^{-1} ($\delta_{=C-H}$).

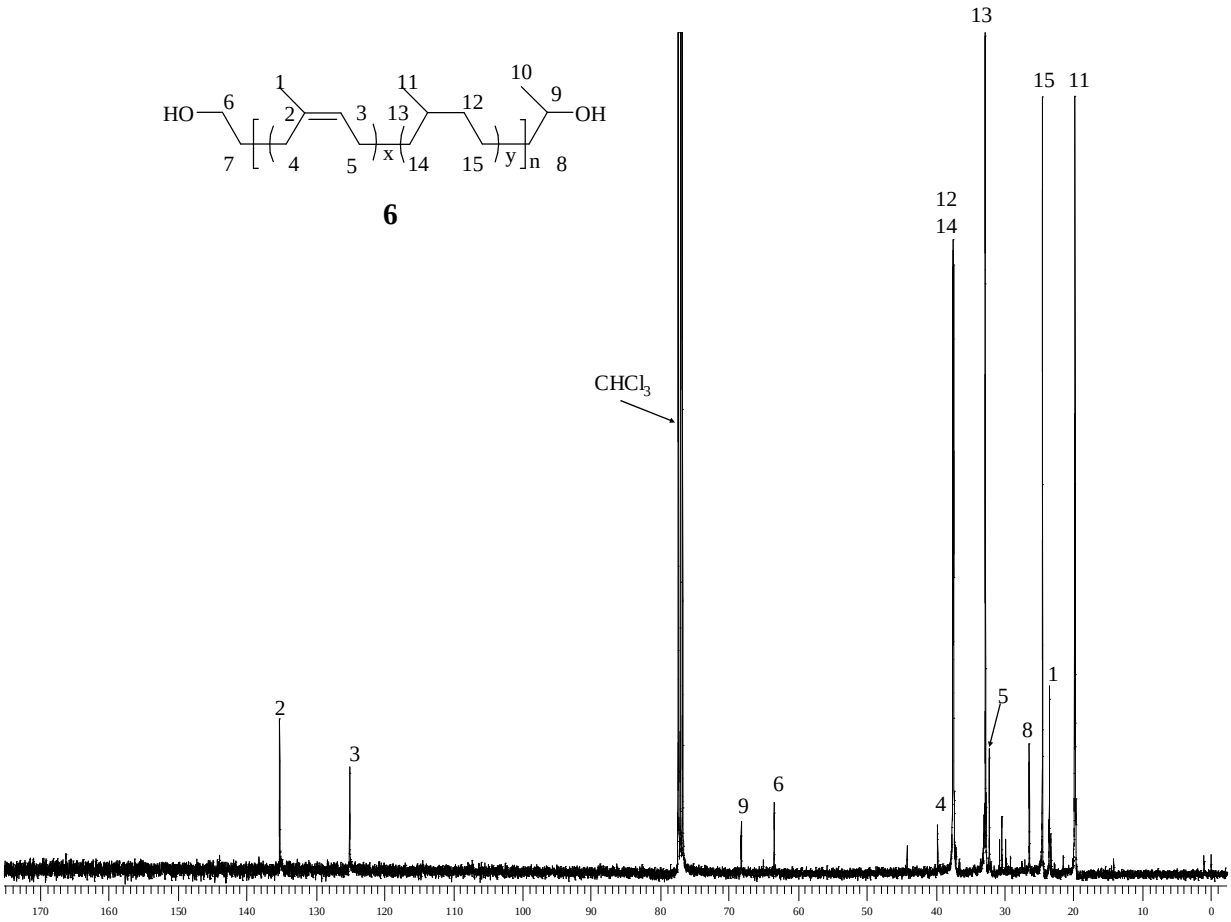


Figure II.6 Spectre de RMN ^{13}C du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique hydrogéné à 90% **6**.

III.1.3.Réaction d'époxydation des doubles liaisons carbone-carbone du PIHT

Le cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique **4** de masse moyenne $\overline{M_n}$ = 1600 g.mol^{-1} (PIHT,1600) a été époxydé à 10%, 15% et 20% en utilisant l'acide m-chloroperbenzoïque comme agent d'époxydation. La réaction est conduite à 0°C pendant 3 heures.

L'analyse par RMN ^{1}H des produits époxydés (Figure II.7) met en évidence la présence des cycles oxirane caractérisée par l'apparition d'un triplet centré à 2,69 ppm et d'un singulet à 1,29 correspondant, respectivement, aux protons des groupements méthényliques et méthyliques de ces époxydes.

D'autre part, l'analyse par RMN ^{13}C révèle la présence de pics correspondant aux carbones du cycle oxirane (carbone quaternaire à δ = 60 ppm et carbone tertiaire à 65 ppm) (Annexe I.7).

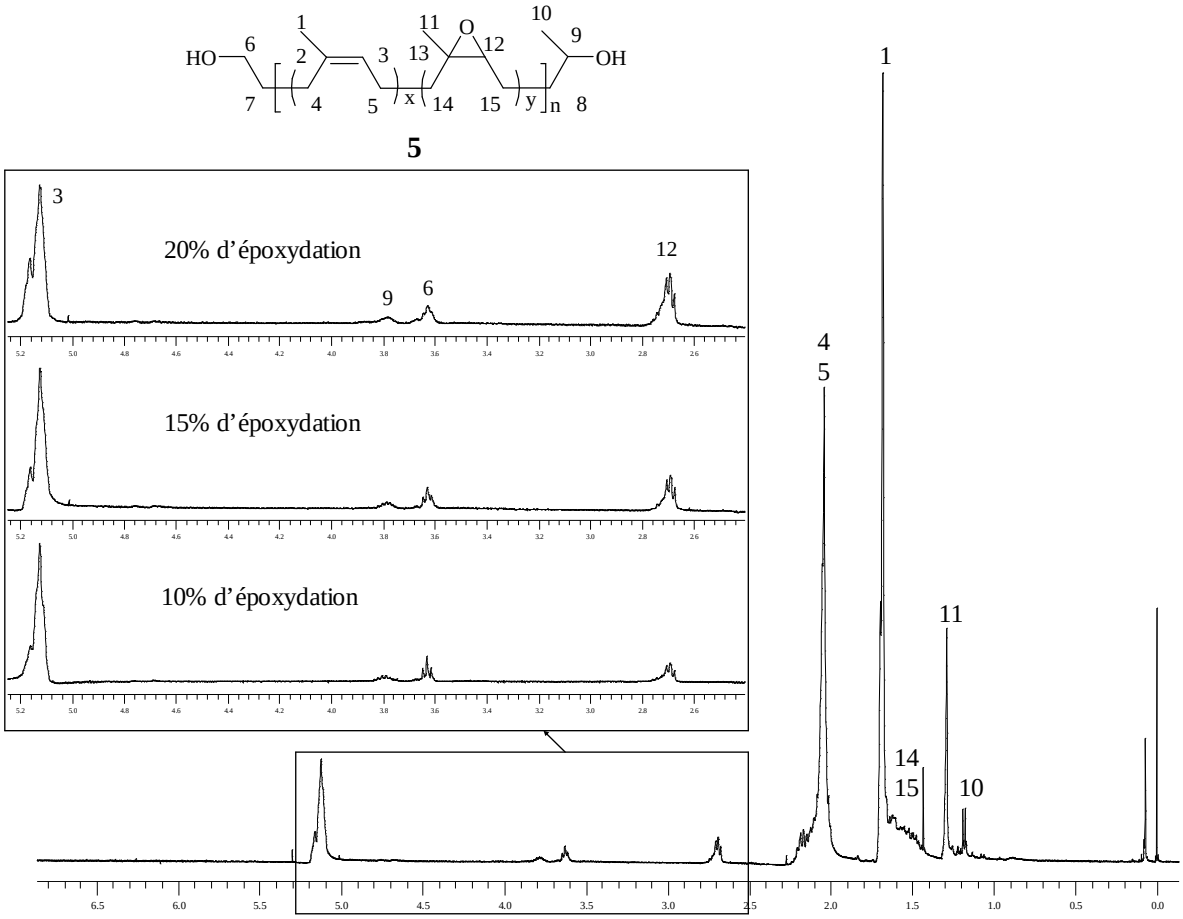


Figure II.7 Spectre de RMN ^{1}H du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique partiellement époxydé **5**.

III.1.4.Dosage des fonctions hydroxyle

Bien que les analyses spectroscopiques révèlent une conversion totale des fonctions carbonyle en fonctions alcool correspondantes indiquant une fonctionnalité de 2, nous avons utilisé quelques méthodes de dosage des fonctions hydroxyle décrites dans la littérature afin de s'assurer, d'une part, de cette fonctionnalité et de vérifier, d'autre part, la validité de ces méthodes.

La littérature mentionne différentes méthodes de dosage des fonctions hydroxyle [12]-[23] permettant de mesurer la concentration de ces fonctions par unité de masse. La connaissance de la masse molaire permet ensuite de remonter à la fonctionnalité du polymère.

III.1.4.1. Dosage chimique

La méthode la plus courante est le dosage en retour de l'excès de réactif lors de l'estérification des fonctions hydroxyle. Ce réactif peut être l'anhydride acétique [24], ou le chlorure d'acétyle [25]. Ce dernier est délicat d'utilisation, car il s'hydrolyse très facilement à l'air. D'autres réactifs d'acétylation tels que l'anhydride phtalique ou le chlorure de dinitrobenzoyle sont parfois employés [26].

Dans le cas de notre étude, le dosage en retour du PIHT en utilisant l'anhydride acétique n'a pas donné de résultats fiables et cohérents, probablement en raison de l'hétérogénéité du milieu du dosage, qui est dû à l'incompatibilité de la chaîne polyisoprène (apolaire, aprotique) avec l'eau et l'acide acétique (polaires et protiques). Cette méthode n'a donc pas été retenue pour la détermination du nombre de fonction hydroxyle par gramme de polymère (indice d'hydroxyle).

III.1.4.2. Dosages spectroscopiques

Outre l'évaluation directe par RMN ^{1}H de la fonctionnalité des oligoisoprènes hydroxytéléchéliques à partir des pics caractéristiques des protons d'extrémités de chaîne et des pics caractéristiques des motifs isoprène, l'analyse des produits dérivés peut permettre l'identification d'éventuelles fonctions le long de la chaîne. La trifluoroacétylation, l'acétylation, la mésylation ont été utilisées, et l'analyse spectroscopique des produits obtenus réalisée.

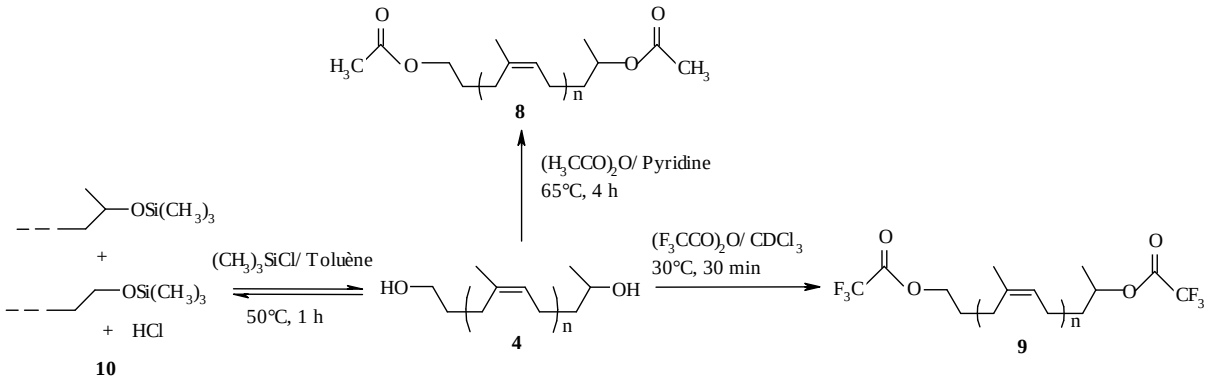


Schéma II.3 Modifications chimiques du PIHT **4** pour le dosage spectroscopique et test de réactivité avec l'isocyanate de phényle.

III.1.4.2.1. Mesure directe sur le spectre RMN ^{1}H

Une mesure directe par intégration des pics sur le spectre RMN ^{1}H du PIHT permet de quantifier les fonctions hydroxyle puisque les pics des protons en α de ces fonctions se détachent distinctement des autres pics du spectre.

Pham propose [19], [20], dans le cas du polybutadiène hydroxytéléchélique (PBHT) synthétisé par voie de polymérisation radicalaire ou anionique, une formule permettant d'évaluer la fonctionnalité moyenne en nombre :

$$\overline{f_n} = [I_{\mathbf{CH2}OH}/2]\ [(3x+2y) / I_{(oléfine)}]\ [\overline{M_n}/54]$$

où $I_{\mathbf{CH2}OH}$ et $I_{(oléfine)}$ sont les intensités relatives des pics caractéristiques des protons méthyléniques en α de l'hydroxyle et des protons éthyléniques ; x et y, les fractions en motifs (1, 2) et (1, 4) respectivement ; 3 et 2 le nombre de protons oléfiniques dans les motifs (1, 2) et (1, 4) respectivement. On a x + y = 1. (3x + 2y) représente la moyenne pondérée de la contribution en proton de chaque unité monomérique, et 54, la masse molaire d'un motif.

Dans notre cas, cette formule devient :

$$\overline{f_n} = [I_{(CH2OH)} / 2 + I_{(CHOH)}]\ [1 / I_{(C=CH)}]\ [\overline{M_n}/68]$$

Avec:

$I_{(CH2OH)}$: intégration du signal des protons du CH_2 en α de la fonction alcool primaire du PIHT **4 (**à 3,68 ppm).

$I_{(CHOH)}$: intégration du signal des protons du CH en α de la fonction alcool secondaire du PIHT **4 (**à 3,8 ppm).

$I_{(C=CH)}$: intégration du signal du proton éthylénique à 5,10 ppm.

$\overline{M_n}$: masse molaire moyenne en nombre obtenue par CES après correction avec le facteur de benoît.

La valeur de la fonctionnalité moyenne en nombre ainsi obtenue par cette équation à partir des spectres RMN ^{1}H des PIHT (Figure II.3) est de 2,1 ± 0,1.

Par analogie avec les travaux de G. Le [18] effectués sur l'EPOL®, nous avons utilisé le naphtalène comme étalon interne en vue d'évaluer une fonctionnalité moyenne en nombre déduite par la formule suivante :

$$\overline{f_n} = [[I_{\mathbf{CH2}OH}/2 + I_{C\mathbf{H}OH}] / [I_{naphtalène}/8]] [m_{naphtalène}/ m_{PIHT}][\overline{M_n} /M_{naphtalène}]$$

$I_{naphtalène}$: intégration du signal des protons du naphtalène à 7,45 et 7,85 ppm.

Les valeurs de $\overline{f_n}$ ainsi obtenues varient entre 1,8 et 2,0 selon la pureté du produit, ce qui nous a amené à corriger cette formule par l'introduction du degré de pureté (dp) déterminé par RMN ^{1}H.

$$\overline{f_n} = [[I_{\mathbf{CH2}OH}/2 + I_{C\mathbf{H}OH}] / [I_{naphtalène}/8]] [m_{naphtalène}/ m_{PIHT}\ dp] [\overline{M_n} /M_{naphtalène}]$$

Avec :

$dp = [\overline{M_n} .100] / [\overline{M_n} + M_{THF} (I_{THF} / 2\ I_{\mathbf{CH2}OH}) + M_{CH2Cl2} (I_{CH2Cl2} / I_{\mathbf{CH2}OH})]$

et I_{THF} : intégration du signal des 2 protons du CH_2 correspondant au THF résiduel (à 3,86 ppm).

I_{CH2Cl2} : intégration du signal des 2 protons du CH_2 correspondant au dichlorométhane résiduel (à 5,3 ppm).

Les calculs après cette correction donnent une fonctionnalité de 2,0 ± 0,1.

III.1.4.2.2. Mesure par RMN ^{19}F après trifluoroacétylation des fonctions hydroxyle

Par analogie avec les travaux de G. Le [18] et afin de vérifier l'inexistence de fonctions hydroxyle tertiaires le long des chaînes polymère, qui résulteraient de l'ouverture des cycles oxirane, et dont la réactivité vis-à-vis d'agents de trifluoroacétylation a été montrée sur des molécules modèles [23], nous avons effectué la trifluoroacétylation du PIHT par l'anhydride trifluoroacétique [27] (TFAA) (Schéma II.3). Le trifluorotoluène (TFT) est utilisé comme étalon interne (Figure II.8). L'analyse par RMN ^{1}H permet de vérifier que la trifluoroacétylation est bien complète (Figure II.9). La fonctionnalité se déduit d'après la formule suivante :

$$\overline{f_n} = [I_{PIHTmodifié}/ I_{TFT}] [m_{TFT}/ M_{TFT}] [\overline{M_n} /m_{PIHT}]$$

Le calcul donne une fonctionnalité de $\overline{f_n}$ = 2,1 ± 0,1.

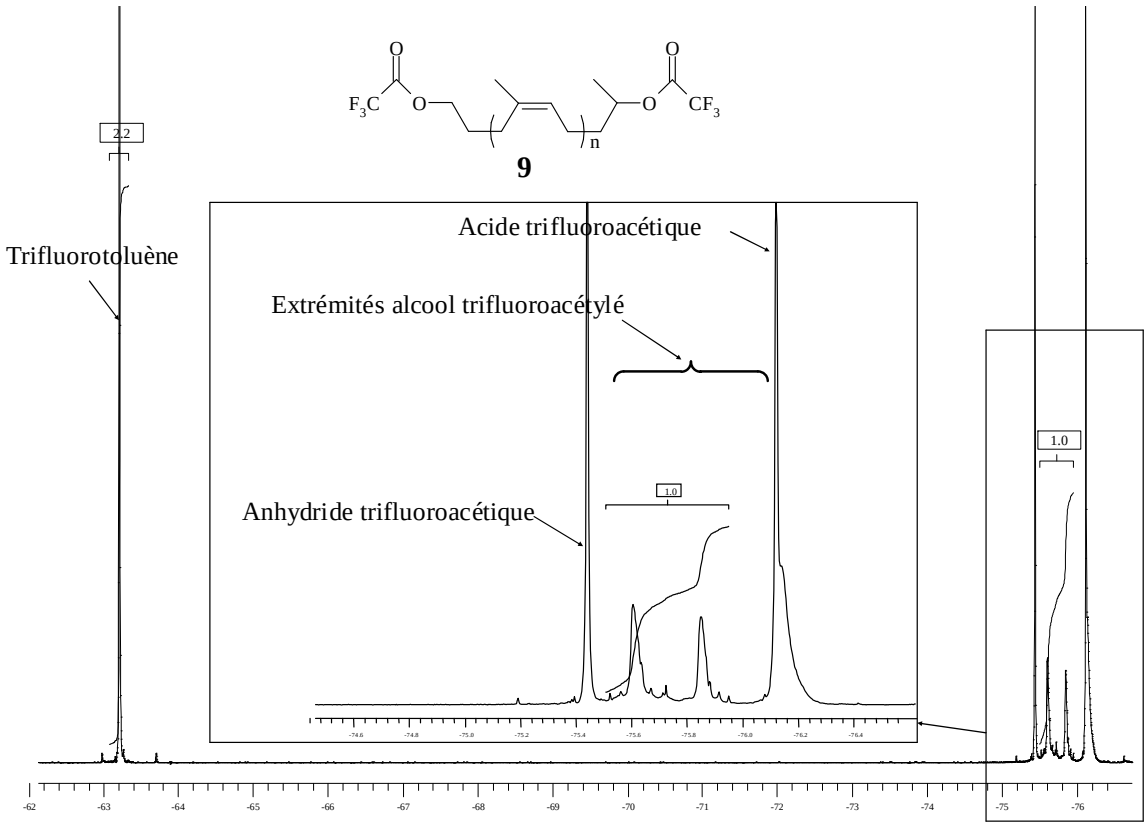


Figure II.8 Spectre de RMN ^{19}F du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique trifluoroacétylé **5**.

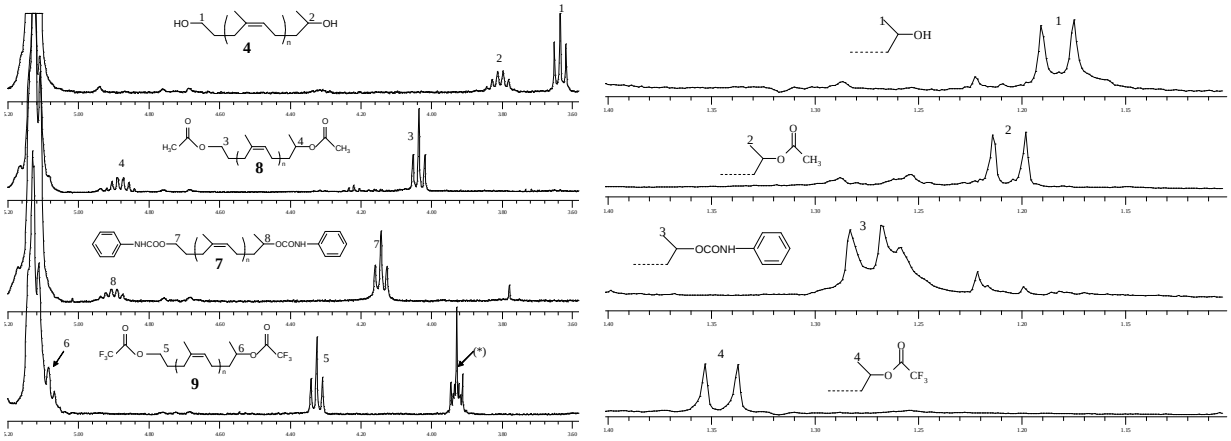


Figure II.9 Evolution des signaux des groupements CH et CH_2 en α et du groupement CH_3 en β des fonctions alcool du PIHT 4 après modification chimique de ses extrémités ; (*) signal du THF ayant réagi avec l'anhydride trifluoroacétique.

III.1.4.2.3. Mesure par RMN ^{1}H après acétylation des fonctions hydroxyle

L'acétylation du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique **4** a été réalisée avec l'anhydride acétique à 70°C pendant 4 heures (Schéma II.3). Le produit acétylé **8** a été obtenu après hydrolyse du milieu et extraction. Le réaction est quantitative et son rendement est de l'ordre de 80%.

L'identification par RMN ^{1}H (Figure II.9) révèle le déplacement des signaux correspondant aux protons des groupements CH, CH_2 et CH_3 en α et en β des fonctions alcool du PIHT vers les champs faibles (4,88, 4,03 et 1,2 ppm, respectivement) après acétylation. Le calcul de la fonctionnalité en utilisant la même procédure appliquée au PIHT **4** donne un $\overline{f_n} = 2{,}0 \pm 0{,}1$.

Par ailleurs, l'analyse par RMN ^{13}C (Annexe I.7) révèle le déplacement des signaux correspondant aux carbones des groupements CH, CH_2 et CH_3 en α et en β des fonctions alcool du PIHT vers les champs faibles (70,23, 63,72 et 19,46 ppm, respectivement) après acétylation. Les signaux correspondant aux carbones des groupements C=O et CH_3 des fonctions ester apparaissent à 170,26 et 170,63 ppm, et à 20,49 et 20,87 ppm, respectivement.

L'analyse IRTF met en évidence la disparition de la bande caractéristique des hydroxyles et l'apparition de bandes à 1739 cm^{-1} et à 1212 cm^{-1} correspondant, respectivement, à la vibration de valence des liaisons C=O et C-O de la fonction ester (Annexe I.4).

III.1.4.2.4. Mesure par RMN ^{1}H après mésylation des fonctions hydroxyle

La mésylation du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique **4** a été effectuée avec le chlorure de mésyle à température ambiante pendant 24 heures (Schéma II.6).

Une mesure directe par intégration des pics sur le spectre RMN ^{1}H (Figure II.16) du PIHT mésylé **14** permet de calculer la fonctionnalité moyenne en nombre du PIHT puisque les pics des protons des groupements méthyle des fonctions mésylate se détachent distinctement des autres pics du spectre.

Le naphtalène est utilisé comme étalon interne ; la fonctionnalité moyenne en nombre se déduit par la formule suivante :

$$\overline{f_n} = [I_{OSO2Me} / 3] / [I_{naphtalène} / 8] \, [m_{naphtalène} / m_{PIHT}][\overline{M_n} / M_{naphtalène}]$$

Le calcul donne une fonctionnalité de $\overline{f_n} = 1{,}9 \pm 0{,}1$.

Cette méthode a été utilisée en substitution de celle impliquant les réactions de silylation (Schéma II.3) qui requièrent des conditions opératoires drastiques et qui donnent accès à des extrémités relativement instables. En effet, la réaction du PIHT avec le chlorure de triméthylsilyle donne accès à un équilibre thermodynamique entre la forme silylée et la forme non silylée (Figure II.10) quels que soient le temps de réaction et la quantité de l'agent silylant utilisé.

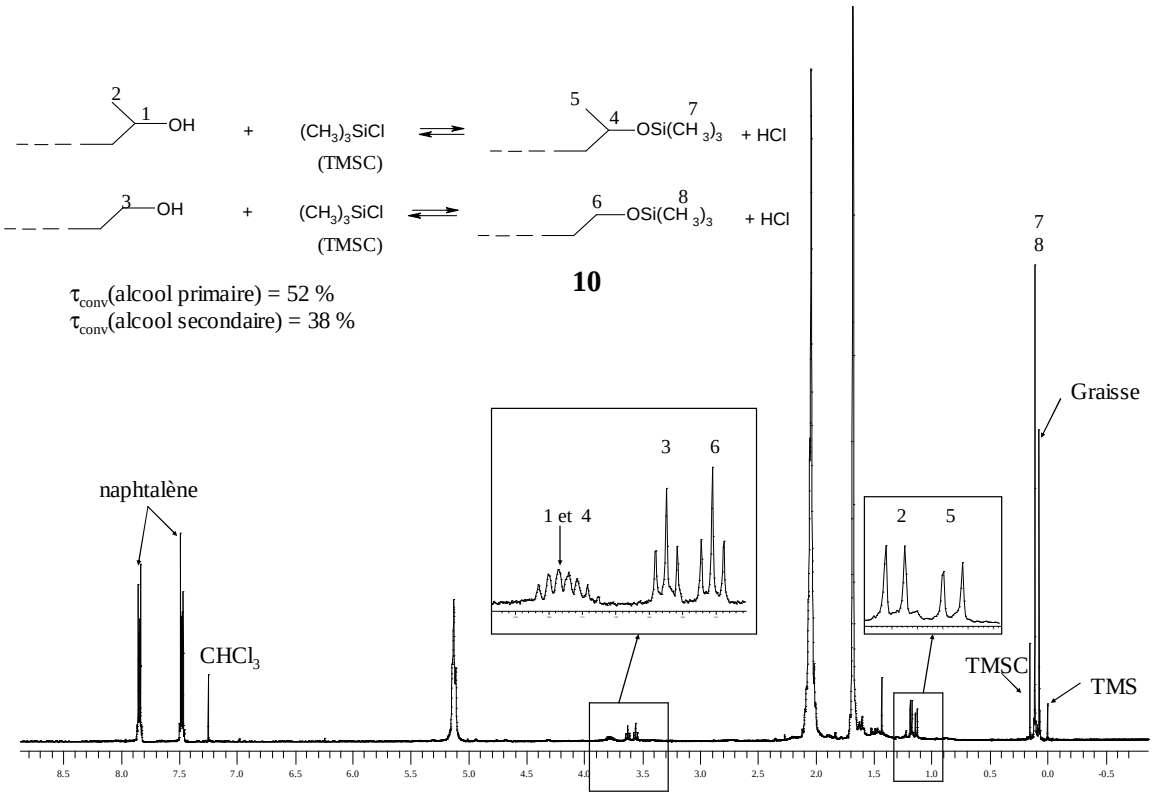


Figure II.10 Spectre de RMN ^{1}H du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique après réaction avec le chlorure de triméthyl silyle (composé **10**).

Ainsi, les différentes méthodes de dosage spectroscopique indiquent une fonctionnalité stricte de 2 des nouveaux cis-1,4-polyisoprènes hydroxytéléchéliques obtenus.

III.1.5. Tests de réactivités des extrémités de chaînes du PIHT vis-à-vis des isocyanates

III.1.5.1. Réaction de condensation avec un monoisocyanate

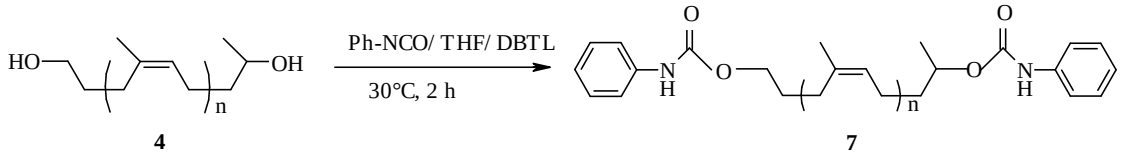


Schéma II.4 Test de réactivité du PIHT avec l'isocyanate de phényle.

Notre choix s'est porté sur le monoisocyanate de phényle en raison de la bonne visibilité par RMN ^{1}H des pics caractéristiques des protons aromatiques qui ne se superposent pas avec ceux des protons de la chaîne et ceux des extrémités de chaîne du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique **4** (PIHT). L'isocyanate de phényle a été ajouté à la solution de PIHT dans le THF (0,041 mol.L^{-1}) à 30°C (Schéma II.4) dans différents rapports molaires ([NCO]/[OH] = 0,75, 1 et 2). Le dilaurate de dibutyl étain (DBTL) utilisé comme catalyseur a été ajouté dans un rapport [DBTL]/[OH] = 0,045.

La conversion des alcools en uréthanes en fonction du temps a été suivie par analyses RMN ^{1}H de prélèvements du milieu réactionnel à différents temps. La réaction est arrêtée après chaque prélèvement par ajout d'un très large excès ([CD_3OH]/[PIHT] = 140) de méthanol deutéré permettant la consommation des fonctions isocyanate n'ayant pas encore réagi.

L'analyse par RMN ^{1}H révèle la disparition progressive des pics correspondant aux protons des groupements CH et CH_2 en α et CH_3 en β des fonctions alcool du PIHT et l'apparition progressive d'un triplet à 4,15 ppm, d'un multiplet à 4,85 ppm et d'un doublet à 1,27 ppm correspondant, respectivement, aux protons des groupements CH et CH_2 en α et CH_3 en β en extrémités des fonctions alcool ayant réagi. Le spectre de RMN ^{1}H du produit obtenu **7** à la fin de la réaction est représenté dans la Figure II.9.

Le calcul des taux de conversion des alcools primaires ($\tau_{primaire}$) et secondaires ($\tau_{secondaire}$) est réalisé à partir des intégrations des signaux correspondant aux protons du groupement CH_2 (I_{-CH2OH}) en α de la fonction alcool primaire (le signal du CH de l'alcool secondaire est inutilisable car il est confondu avec celui du THF) et à partir des groupements

CH, CH_2 en α des fonctions alcool ayant réagi avec l'isocyanate de phényle ($I_{-CHOCONH-}$, $I_{-CH2OCONH-}$, respectivement) selon les relations suivantes :

$\tau_{primaire} = I_{-CH2OCONH-} / (I_{-CH2OCONH-} + I_{-CH2OH})$

$\tau_{secondaire} = 2 [I_{-CHOCONH-} / (I_{-CH2OCONH-} + I_{-CH2OH})]$

$\tau_{global} = I_{-CHOCONH-} + I_{-CH2OCONH-} / [I_{-CHOCONH-} + I_{-CH2OCONH-} + (3/2).I_{-CH2OH}]$

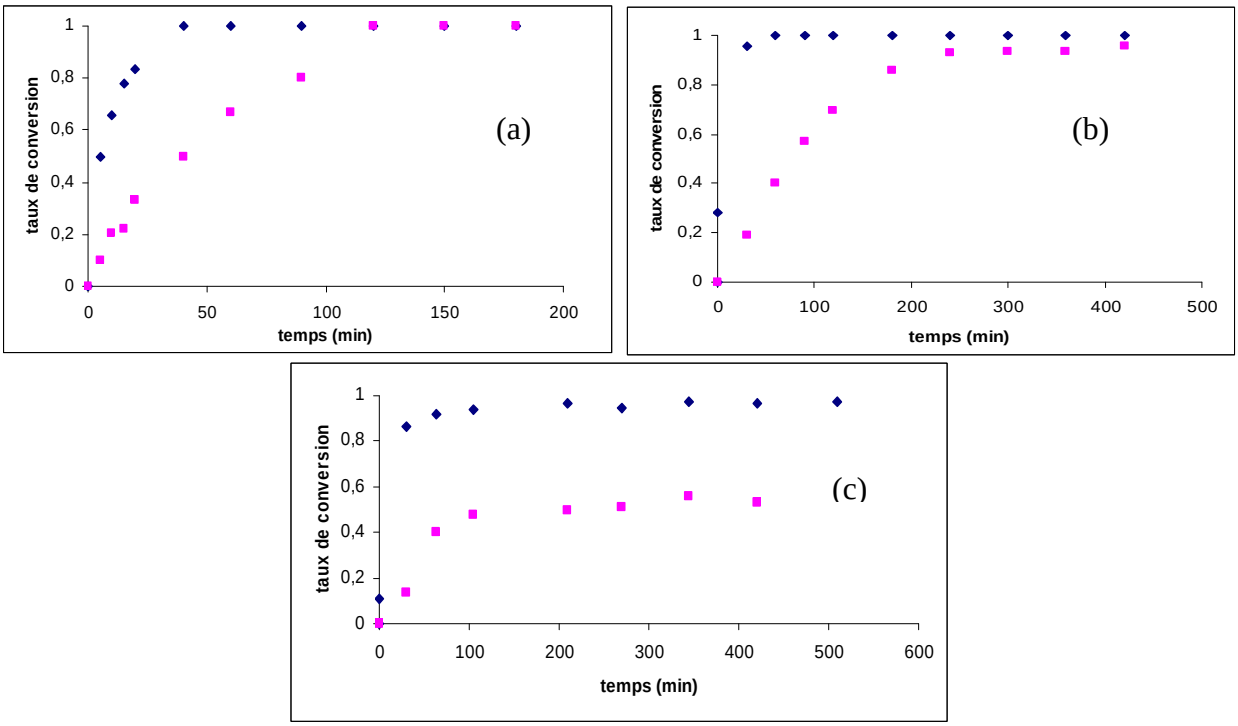


Figure II.11 Evolution de la conversion de l'alcool primaire (♦) et secondaire (■) en fonction du temps pour les rapports [NCO]/[OH] de : 2 (a) ; 1 (b) ; 0,75 (c).

Les résultats de l'évolution des taux de conversion des alcools primaires et secondaires en fonction du temps ainsi que l'influence du rapport [NCO]/[OH] sur ces évolutions sont représentés dans la Figure II.11. Les graphes de ces évolutions mettent clairement en évidence une différence de réactivité entre l'alcool primaire et l'alcool secondaire du PIHT quel que soit le rapport [NCO]/[OH]. L'alcool primaire est beaucoup plus réactif que le secondaire.

La Figure II.12, représente une superposition des courbes des évolutions de la conversion de l'alcool primaire et secondaire en fonction du rapport [NCO]/[OH]. Le premier graphe (a) indique une cinétique quasiment indépendante de ce rapport pour l'alcool primaire, ce qui n'est pas le cas pour l'alcool secondaire (graphe b). En effet, la valeur de la conversion

au plateau diminuent lorsque ce rapport est inférieur à 1. Ceci est dû à la diminution de la concentration en isocyanate engendrée à la fois par la diminution du rapport [NCO]/[OH] et par la consommation d'une partie des isocyanates par l'alcool primaire.

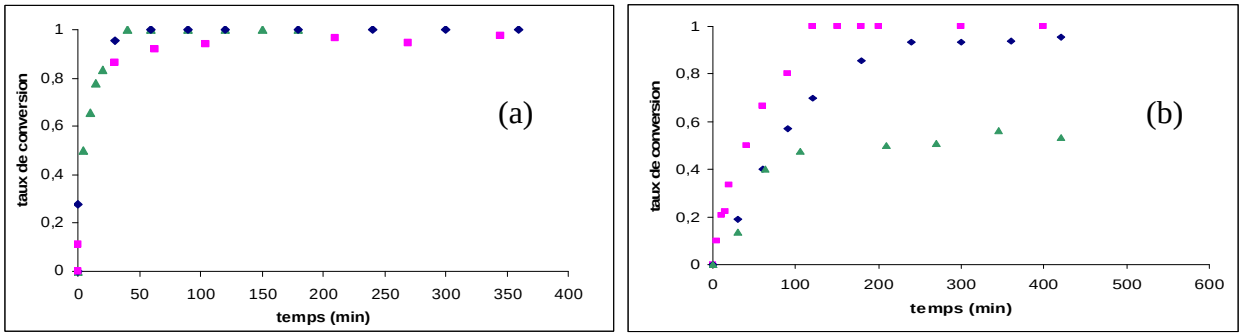


Figure II.12 Evolution de la conversion de l'alcool primaire (a) et secondaire (b) en fonction du temps pour les rapports [NCO]/[OH] de : 2 (■) ; 1(♦) ; 0,75 (▲).

Lorsque les rapports [NCO]/[OH] sont respectivement égaux à 0,75 et 1, des taux de conversion réels de 76 et 97% sont obtenus, ce qui montre une bonne corrélation entre la fonctionnalité en hydroxyle et la conversion déterminées par RMN.

L'analyse par RMN ^{13}C du produit **7** après 100% de conversion (lorsque le rapport [NCO]/[OH]>1) révèle la disparition des pics des extrémités alcool, l'apparition des pics du CH_2 et CH en α des fonctions terminales, respectivement, à 65,6 et 72,5 ppm, et l'apparition de pics entre 135 et 140 ppm correspondant aux carbones des noyaux aromatiques (Annexe I.9).

Le spectre IRTF met en évidence la disparition de la bande caractéristique des isocyanates vers 2270 cm^{-1} et l'apparition de bandes à 1729 cm^{-1} et à 3323 cm^{-1} correspondant, respectivement, à la vibration de valence des liaisons C-O et N-H de la fonction carbamate (uréthane) (Annexe I.4).

III.1.5.2. Réaction avec des diisocyanates en défaut

L'hétéroréactivité des fonctions alcool primaire et secondaire du PIHT a été vérifiée en le faisant réagir avec des diisocyanates en défaut. Notre choix s'est porté sur le 4,4'-

méthylène bis(phényl isocyanate) (MDI) et le 4,4'-méthylène bis(cyclohexyl isocyanate) (**H_{12}MDI**) (Schéma II.5) en raison de leur structure symétrique, de leurs larges utilisations et de la bonne visibilité de leurs signaux par RMN.

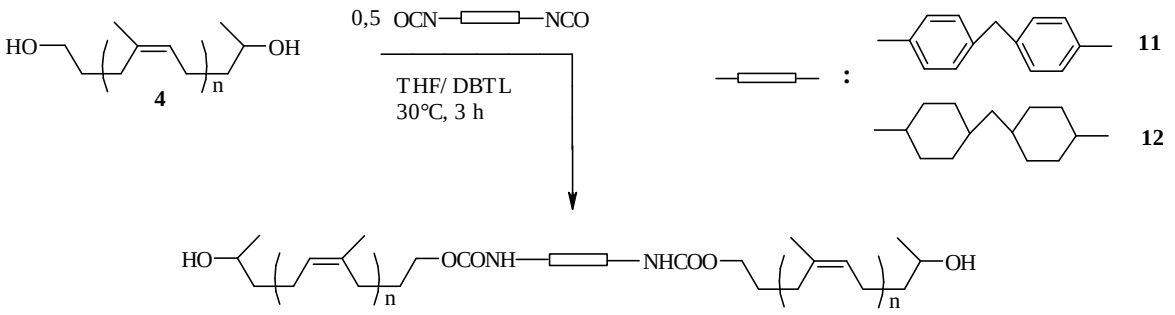


Schéma II.5 Réaction du PIHT **4** avec des diisocyanates en défaut.

Les réactions ont été conduites dans les mêmes conditions que précédemment en utilisant des rapports [NCO]/[OH] de 0,5 et 0,8. L'évolution de la conversion en fonction du temps a été suivie par RMN ^{1}H en utilisant la même procédure que celle appliquée dans le cas de l'isocyanate de phényle.

Dans le cas du MDI, pour un rapport [NCO]/[OH] = 0,5, seule l'évolution du signal de l'alcool primaire est observée. Le signal de l'alcool secondaire converti est de très faible intensité (δ = 4,88 ppm) (Figure II.13). Une conversion finale de l'alcool primaire de 87,5% est atteinte après 90 minutes (produit **11**) de réaction (Figure II.13), ce qui correspond à une conversion maximum théorique de 12,5% de l'alcool secondaire.

Pour un rapport [NCO]/[OH] = 0,8, la superposition des courbes de conversion de l'alcool primaire et secondaire (Annexe I.8) met en évidence une hétéroréactivité bien prononcée de ces deux alcools. Une conversion totale de l'alcool primaire est obtenue après 40 minutes seulement (produit **11**). A cet instant la conversion maximum théorique de l'alcool secondaire est estimée à 20%. La nature étalée du signal de l'alcool secondaire ayant réagi et sa faible intensité ne permettent pas une mesure très précise de l'intégration (Figure II.13).

Dans le cas du $H_{12}MDI$, pour un rapport [NCO]/[OH] = 0,5, la réaction a été conduite pendant 48 heures afin de s'assurer de la conversion totale des fonctions isocyanate. L'analyse par IRTF du produit **12** obtenu met en évidence la disparition totale de la bande caractéristique des isocyanates et l'apparition de celle qui correspond à la fonction uréthane. D'autre part, le spectre de RMN ^{1}H (Figure II.14) révèle une disparition totale du signal de l'alcool primaire avec persistance de celui de l'alcool secondaire et l'apparition d'un signal à 4,2 ppm correspondant à l'alcool primaire ayant réagi. Ceci indique une hétéroréactivité accrue dans le cas du $H_{12}MDI$ relative à la nature aliphatique de cet isocyanate impliquant des cinétiques de réaction plus lentes et plus sélectives.

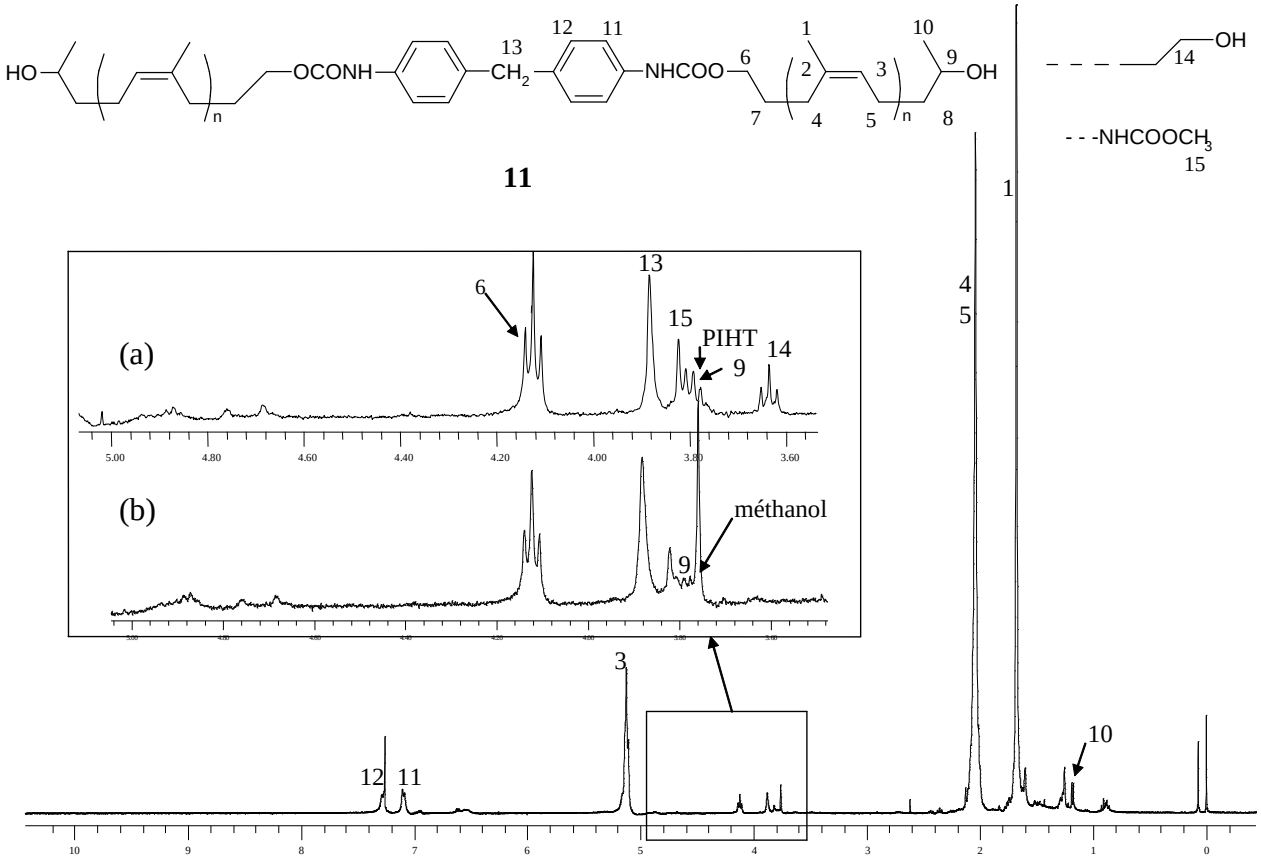


Figure II.13 Spectre de RMN ^{1}H du produit de la réaction du PIHT avec le MDI pour : (a) [NCO]/[OH] = 0,5 et t = 90 min ; (b) [NCO]/[OH] = 0,8 et t = 40 min.

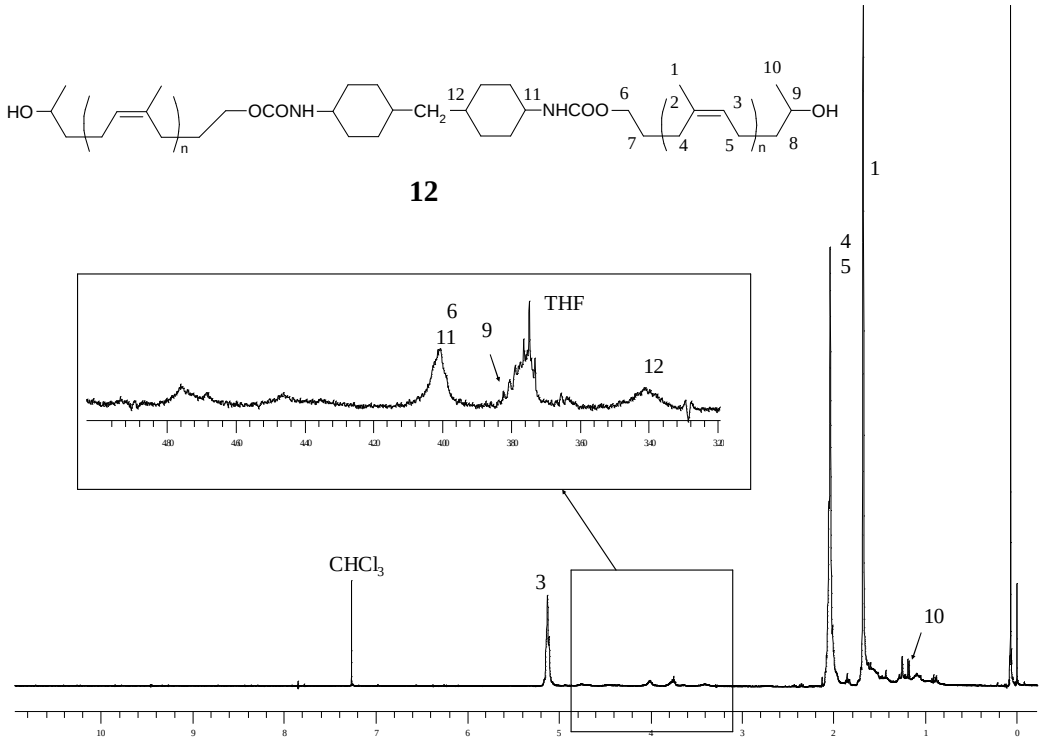


Figure II.14 Spectre de RMN ^{1}H du produit de la réaction du PIHT avec le H_{12}MDI pour : [NCO]/[OH] = 0,5 et t = 48 h

Les analyses CES des produits **11** et **12** mettent en évidence un quasi doublement des masses par rapport à celles des PIHT de départ (partie expérimentale, Section II.3.5.) impliquant la formation majoritaire de dimères (Schéma II.5).

D'autre part, la réactivité des fonctions alcool des oligomères **4**, **5** et **6** a été testée vis-à-vis de diisocyanates et de polyisocyanates, en présence et en absence d'extenseur de chaîne ou d'agents réticulant, pour donner accès à différents types de nouveaux polyuréthanes. Les résultats de cette étude sont reportés dans le 3ème chapitre de cette thèse.

III.2. Synthèse et caractérisation d'oligoisoprènes aminotéléchéliques précurseurs de polyurées linéaires

L'amination réductrice [28], [29] des fonctions aldéhyde et cétone en extrémités de chaîne du cis-1,4-polyisoprène **3** a été retenue comme méthode de choix pour la préparation d'oligoisoprènes aminotéléchéliques. Par ailleurs, aucun analogue aminotéléchéliques n'est décrit dans la littérature. Ces nouveaux oligomères peuvent être considérés comme des

composés particulièrement intéressants permettant la synthèse de polyuréthanes, par réaction avec les carbonates cycliques ou les bischloroformiates, selon une voie excluant l'utilisation de produits toxiques tels que les isocyanates et les catalyseurs stanniques.

Le processus général de la réaction d'amination réductrice implique la formation d'une imine ou d'un intermédiaire iminium par la condensation des fonctions carbonyle et amine, suivie d'une réduction *in-situ* de l'amine alkylée. L'hydrogénation catalytique utilisant le platine, le palladium ou le nickel comme catalyseurs, est une méthode efficace et économique pour réduire l'imine intermédiaire en amine. Toutefois, nous avons sélectionné les dérivés de l'hydrure de bore modifié [30] afin d'éviter la réduction des doubles liaisons carbone-carbone de la structure polyisoprène. Le réactif le plus communément utilisé est le cyanoborohydrure de sodium. Il est connu pour sa stabilité et son grand pouvoir de sélectivité dans le processus de la réaction d'amination réductrice, mais ce réactif est hautement toxique. De ce fait, nous avons utilisé le triacétoxyborohydrure de sodium [$NaBH(OAc)_3$] dont l'utilisation a été largement décrite pour l'amination réductrice directe des aldéhydes et cétones avec une large variété d'amines aliphatiques et aromatiques [31].

Dans le cadre de notre étude, l'amination réductrice du cis-1,4-oligoisoprène carbonyltéléchélique **3** avec une amine primaire (*n*-$BuNH_2$) en présence du triacétoxyborohydrure de sodium a conduit à un oligomère possédant des fonctions amine secondaire en extrémités de chaîne **13** (Schéma II.6).

Afin d'introduire des fonctions amine primaire en extrémités de chaîne (composé **16**) nous avons effectué une réaction de mésylation, à l'aide du chlorure de mésyle, des fonctions alcool du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique **4** donnant accès à un oligomère à extrémités mésylate **14**. Le déplacement des fonctions mésylate par le chlorure d'azoture conduit à un oligomère azidotéléchélique **15**. Enfin, la réduction de la fonction azoture en fonction amine est réalisée par l'action de l'eau en présence de la triphénylphosphine (Schéma II.6).

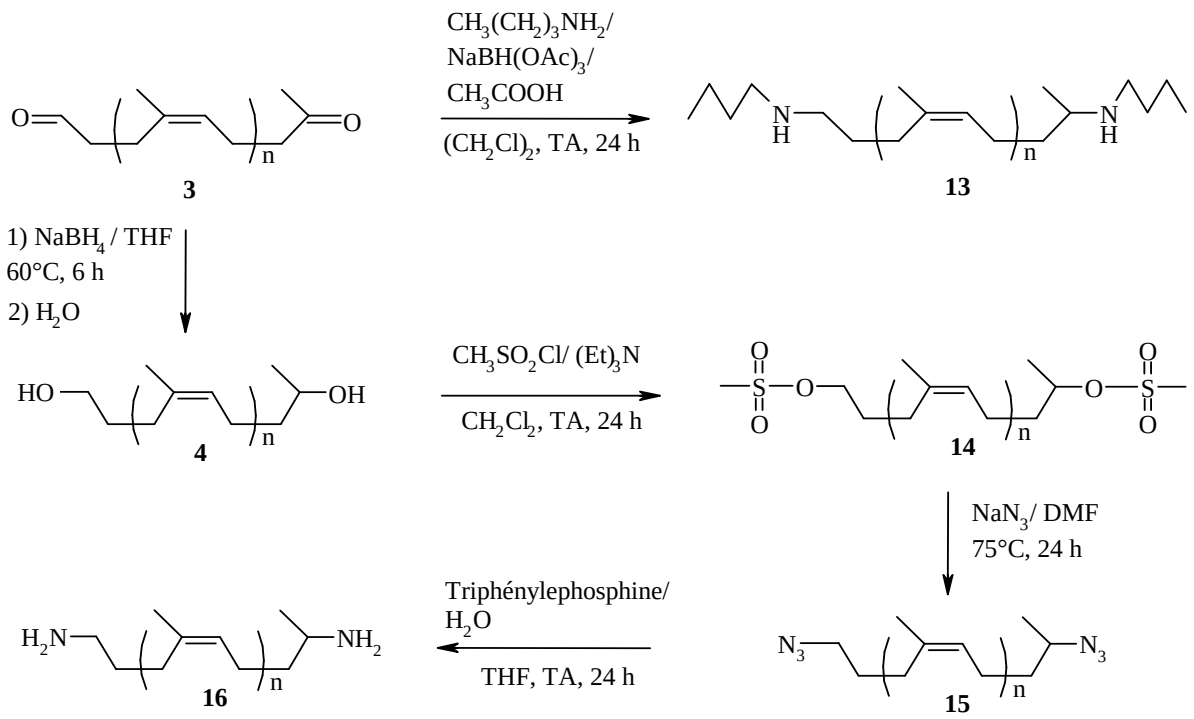


Schéma II.6 Synthèse des oligoisoprènes aminotéléchéliques.

III.2.1.Synthèse du cis-1,4-polyisoprène n-butylaminotéléchélique 13

L'amination réductrice des fonctions aldéhyde et cétone en extrémités de chaîne du cis-1,4-polyisoprène carbonyltéléchélique **3** a été réalisée avec de la n-butylamine en présence du triacétoxyborohydrure de sodium comme agent réducteur et de l'acide acétique comme catalyseur (Schéma II.6).

L'analyse par RMN ^{1}H met en évidence la disparition des signaux caractéristiques des extrémités carbonyle et l'apparition de ceux caractéristiques des extrémités *n*-butyle (δ = 0,9 ppm, CH_3 ; δ = 1,2-1,4 ppm, CH_2 ; δ = 2,6 ppm, CH_2 et CH en α de NH). L'ajout de D_2O permet l'attribution des signaux des groupements NH à δ = 1,08 ppm et 1,10 ppm (Figure II.15).

Par RMN ^{13}C, on observe l'apparition de pics à 52,09 ppm et à 61,66 ppm correspondant, respectivement, aux carbones du CH_2 et CH en α des fonctions amine des extrémités. On observe, également, l'apparition du pic du méthyle en β de cette fonction à 19,00 ppm (Annexe I.9). L'analyse par IRTF (Annexe I.4) met en évidence la transformation des extrémités carbonyle en extrémités amine par la disparition de la bande caractéristique de la double liaison carbone-oxygène (1720 cm^{-1}).

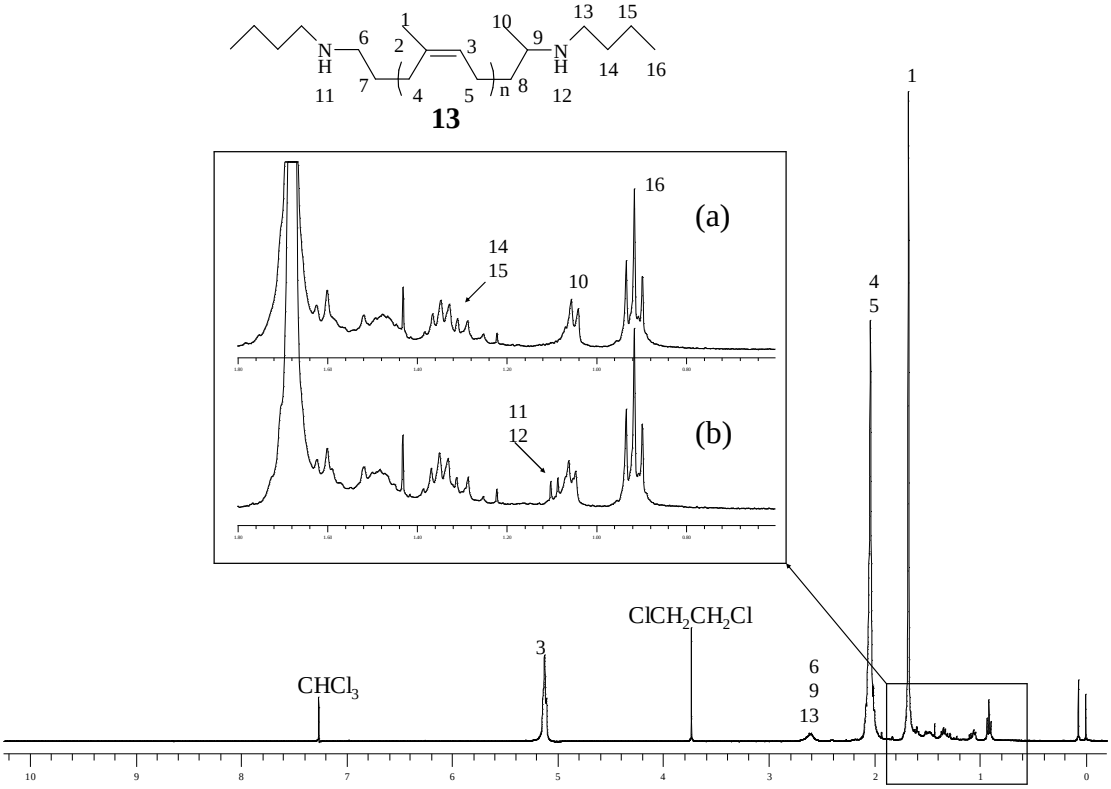


Figure II.15 Spectre de RMN ^{1}H du cis-1,4-polyisoprène n-butylaminotéléchélique **13** : (a) après ajout de D_2O (b) avant ajout de D_2O.

III.2.2.Synthèse du cis-1,4-polyisoprène aminotéléchélique 16

Des travaux récents [6] menés au laboratoire ont démontré que l'obtention des cis-1,4-oligoisoprènes aminotéléchéliques au moyen de la réaction d'amination réductrice n'était pas possible. En effet, la réaction de l'acétate d'ammonium avec le PICT **3** donne accès à un oligoisoprène α-amino, ω-méthyl cétone qui s'auto-polymérise lorsqu'il est chauffé à 40°C. Ce résultat nous a conduit à entreprendre une voie de synthèse multi-étapes. Ainsi, le cis-1,4-oligoisoprène hydroxytéléchélique **4** a été mésylé avec du chlorure de méthanesulfonyle en présence de la triéthylamine donnant accès au produit **14**. Ce cis-1,4-oligoisoprène mésylatetéléchélique **14** a été converti en cis-1,4-oligoisoprène azidotéléchélique **15** par réaction avec l'azoture de sodium dans le DMF. La réduction du produit **15** par la triphénylphosphine s'effectue via l'hydrolyse d'un iminophosphorane intermédiaire pour donner accès au cis-1,4-oligoisoprène aminotéléchélique **16**. La Figure II.16 montre l'évolution des signaux caractéristiques des extrémités de chaîne par RMN ^{1}H à travers les différentes étapes de synthèse de ce produit **16**. Les spectres RMN ^{13}C et IRTF du composé **16** et de ces intermédiaires sont représentés dans l'Annexe I.10 et I.11.

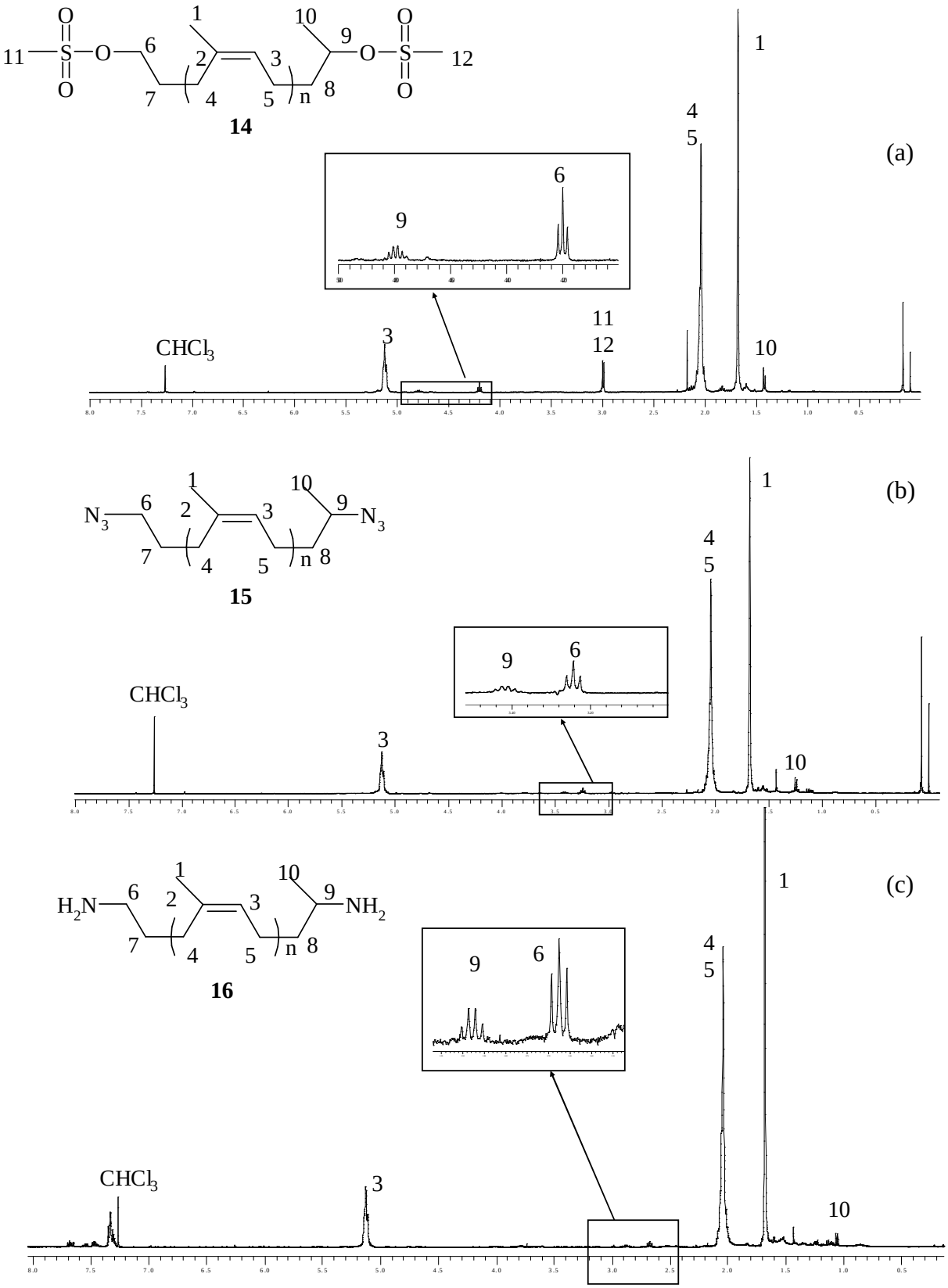


Figure II.16 Spectres de RMN ^{1}H des : cis-1,4-polyisoprène méthylsulfonyltéléchélique 14 (a) ; cis-1,4-polyisoprène azoturetéléchélique 15 (b) cis-1,4-polyisoprène aminotéléchélique 16 (c).

III.2.3. Tests de réactivité des fonctions amine des oligoisoprènes amino et n-butylamino téléchéliques vis-à-vis des bis(chloroformiate) et des diisocyanates

La réactivité du cis-1,4-oligoisoprène aminotéléchélique **16** a été testée à l'égard du 1,4-butanediol bis(succinimidyl carbonate) obtenu par la réaction du 1,4-butanediol bis(chloroformiate) avec le *N*-hydroxysuccinimide (Schéma II.7). Cette procédure a été décrite dans la littérature dans le but de lier de manière covalente des protéines à du polyéthylène glycol [32] afin de synthétiser un poly(éther-uréthane) dérivé de la L-Lysine et du poly(éthylène glycol) [33]. Les extrémités alcool du polyéthylène glycol sont transformées en fonctions succinimidyl carbonate capable de réagir avec des composés possédant des fonctions amine.

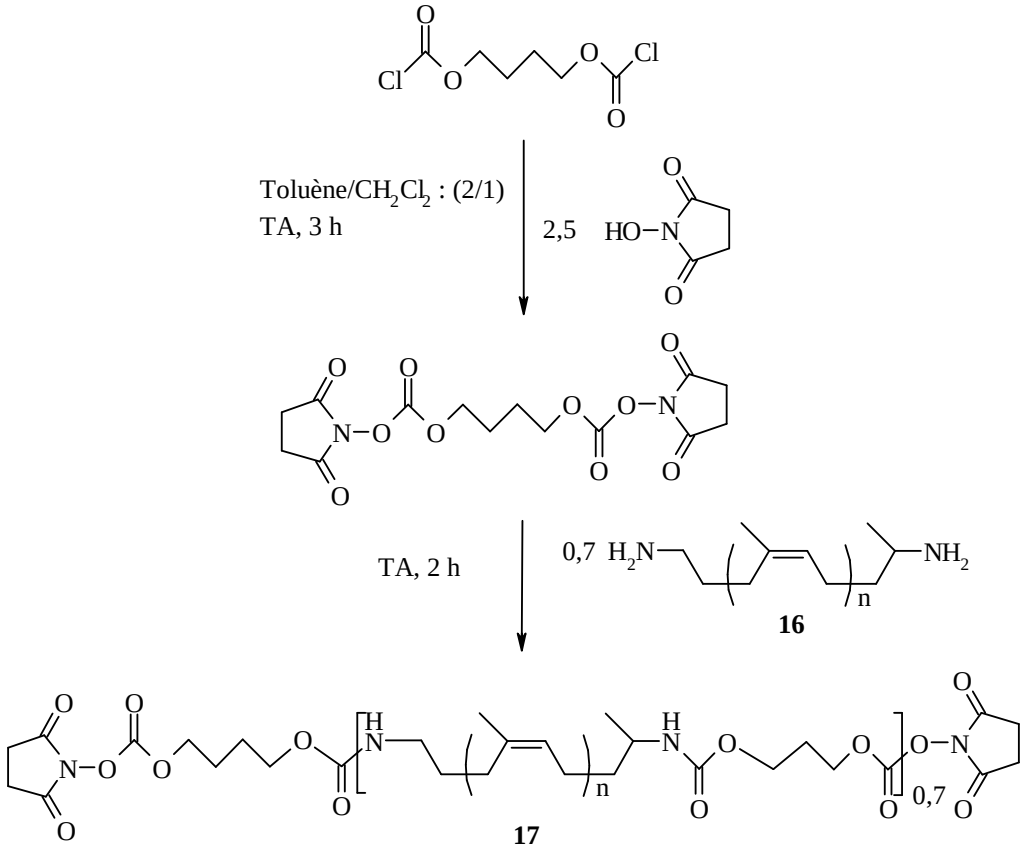


Schéma II.7 Test de réactivité de du cis-1,4-polyisoprène aminotéléchélique **16** vis-à-vis du 1,4-butanediol bis(succinimidyl) carbonate (synthèse du prépolymère polyuréthane **17**).

Dans le but d'obtenir des prépolymères polyuréthane **17** (Schéma II.7) précurseurs d'élastomères de polyuréthane ou polycarbonate thermoplastique, le cis-1,4-oligoisoprène aminotéléchélique **16** a été ajouté en défaut par rapport au 1,4-butanediol bis(succinimidyl

carbonate) afin de limiter la masse molaire et d'obtenir un produit soluble facilement caractérisable.

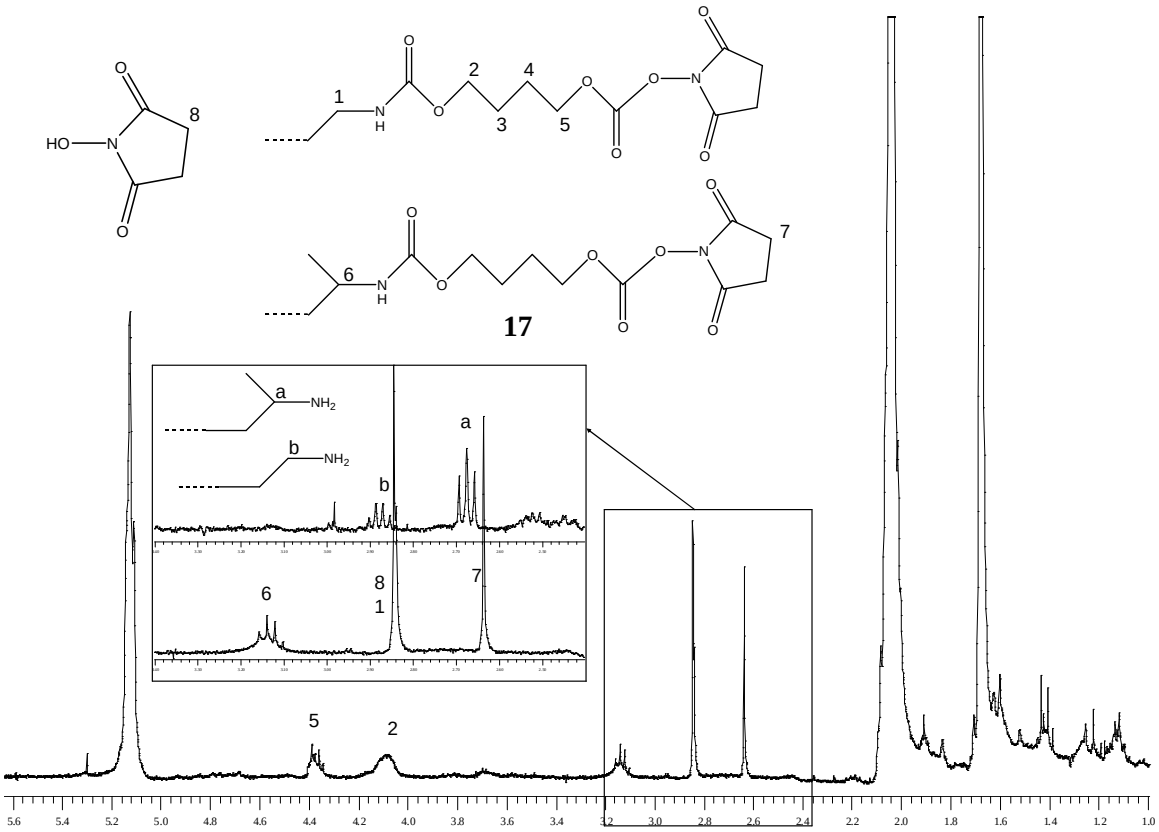


Figure II.17 Spectre de RMN ^{1}H du prépolymère **17**.

Le spectre de RMN ^{1}H du prépolymère (Figure II.17) révèle la disparition des signaux caractéristiques des protons des groupements CH et CH_2 en α des fonctions amine en extrémités et ceux de groupements CH_3 en β de ces fonctions (2,88 ppm, 2,68 ppm et 0,59 ppm, respectivement). Le signal caractéristique des protons du cycle succinimide des extrémités de chaîne est détecté à 2,64 ppm, ceux du groupement -C$\underline{H_2}$-O-CO-O-N-succinimide à 4,37 ppm, et ceux vicinaux de la fonction uréthane à : -C$\underline{H_2}$-NHCO-O- : 2,84 ppm ; -NHCO-O-C$\underline{H_2}$- : 4,08 ppm ; -(CH_3)C$\underline{H}$-NHCO-O- : 3,12 ppm.

L'analyse CES met en évidence une augmentation de la masse molaire moyenne du cis-1,4-oligoisoprène aminotéléchélique **16** après réaction. Le prépolymère obtenu possède une masse molaire $\overline{Mn}$ = 5200 g.mol^{-1} (Eq. PS.) et un indice de polymolécularité de 2,83.

Par ailleurs, la réactivité des fonctions amine primaire et secondaire des oligomères **13** et **16** a été testée vis-à-vis de diisocyanates pour donner accès à des polyurées. Les résultats de cette étude sont explicités dans le 3ème chapitre de ce manuscrit.

III.3. Synthèses et caractérisations de précurseurs de polyuréthanes réticulés

Deux catégories d'oligomères hydroxytéléchéliques possédant une fonctionnalité en hydroxyle supérieure à 2 (précurseurs de polyuréthanes réticulés) ont été synthétisés. Dans la première catégorie, les groupements hydroxyle se localisent tout le long et en extrémités des chaînes alors que dans la deuxième catégorie ils se localisent uniquement en extrémités de chaînes.

III.3.1. Synthèses de cis-1,4-polyisoprènes porteurs de fonctions hydroxyle le long et en extrémités de la chaîne

La synthèse de ces oligomères multifonctionnels a été réalisée à partir de l'oligomère époxydé **5** soit par réduction avec le $LiAlH_4$ soit par addition nucléophile d'eau sur les cycles oxirane en présence du nitrate d'ammonium cérique (Schéma II.8).

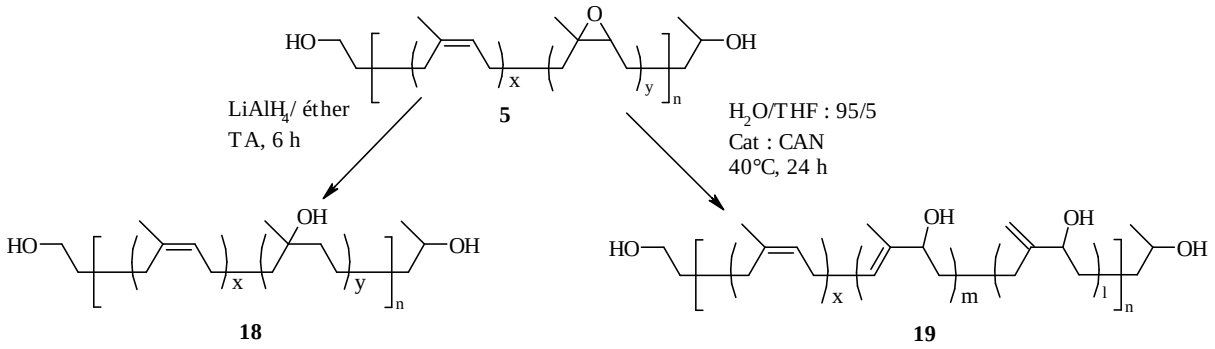


Schéma II.8 Réactions de synthèse des cis-1,4-polyisoprènes porteurs de fonctions hydroxyle localisées en extrémités et le long de la chaîne.

III.3.1.1. Réaction de réduction des fonctions époxyde du PIHT époxydé 5 par $LiAlH_4$

La réduction des motifs oxirane du PIHT époxydé à 10 et à 20% **5** par l'aluminohydrure de sodium ($LiAlH_4$) conduit à de nouveaux cis-1,4-oligoisoprènes possédant des fonctions alcool tertiaire le long de la chaîne (composé **18**) (Schéma II.8) en plus de des fonctions alcool primaire et secondaire en extrémités de chaîne. La réaction a été effectuée à température ambiante pendant 6 heures.

Les analyses par RMN ^{1}H (Figure II.18) et par RMN ^{13}C montrent la disparition des signaux correspondant aux groupements CH, CH_2 et CH_3 des unités oxirane, et révèlent l'apparition des signaux des groupements CH_2 et CH_3 en α de la fonction alcool tertiaire (1,42 et 40,92 ppm ; 1,15 et 28,69 ppm, respectivement). Le signal du carbone tertiaire apparaît à 71,63 ppm. L'analyse IRFT (Annexe I.13) met en évidence l'augmentation de l'intensité de la bande caractéristique des fonctions alcool (3340 cm^{-1}) et la disparition de la bande caractéristique de la fonction époxyde (750 cm^{-1}).

La fonctionnalité en hydroxyle des oligomères a été calculée à partir du spectre de RMN ^{1}H en utilisant la formule suivante:

$$\overline{f_n} = [[I_{(CH3\ alcool\ tertiaire)} + I_{(CH3\ alcool\ secondaire)} - 3\ I_{(CHOH)}] / (3 \times I_{(CHOH)})] + 2$$

$I_{(CHOH)}$: intensité du signal du proton en α de la fonction alcool secondaire à 3,8 ppm.

$I_{(CH3\ alcool\ tertiaire)}$: intensité du signal des protons du méthyle en β de la fonction alcool tertiaire à 1,15 ppm.

$I_{(CH3\ alcool\ secondaire)}$: intensité du du signal des protons du méthyle en β de la fonction alcool secondaire à 1,18 ppm.

Des fonctionnalités de 4,7 et 7,0 ont été obtenues pour les oligomères modifiés à 10 et à 20%, respectivement.

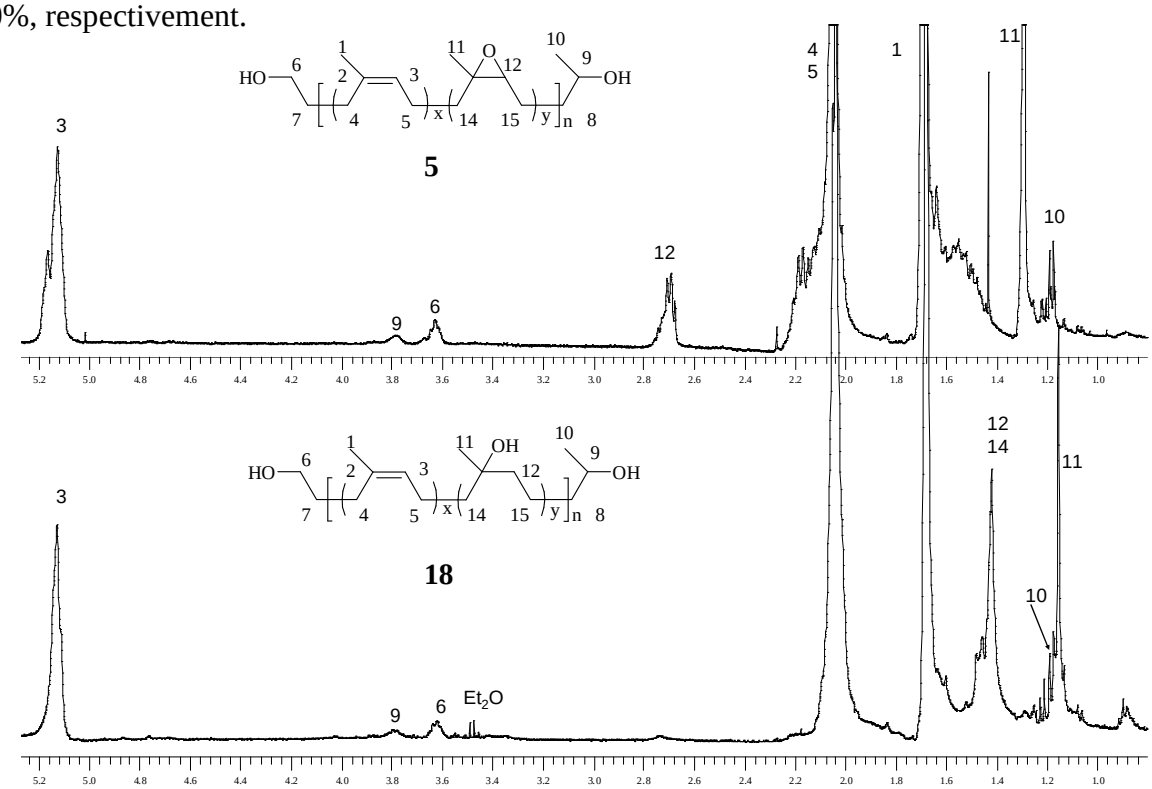


Figure II.18 Spectre de RMN ^{1}H du composé **18** comparé à celui de son précurseur l'oligoisoprène hydroxytéléchélique époxydé à 20% **5**.

III.3.1.2. Réaction d'addition d'eau sur les fonctions époxyde du PIHT époxydé 5

La réaction des unités oxirane du PIHT époxydé à 10 et à 20% **5** avec l'eau à 45°C en présence du Nitrate d'Ammonium Cérique (CAN), qui est connu pour son pouvoir catalytique vis-à-vis des réactions d'addition nucléophile sur les époxydes [34], donne accès à de nouveaux cis-1,4-polyisoprènes multifonctionnels porteurs de groupements hydroxyle **19** (Schéma II.8). Ces oligomères possèdent des fonctions alcool primaire et secondaire en extrémités de chaîne et des fonctions alcool secondaire allylique tout le long des chaînes. En effet, l'ouverture de la fonction époxyde par l'addition d'eau conduit à des alcools tertiaire et secondaire vicinaux ; à 45°C l'alcool tertiaire est éliminé pour donner accès majoritairement à la double liaison carbone-carbone la plus substituée (Schéma II.8).

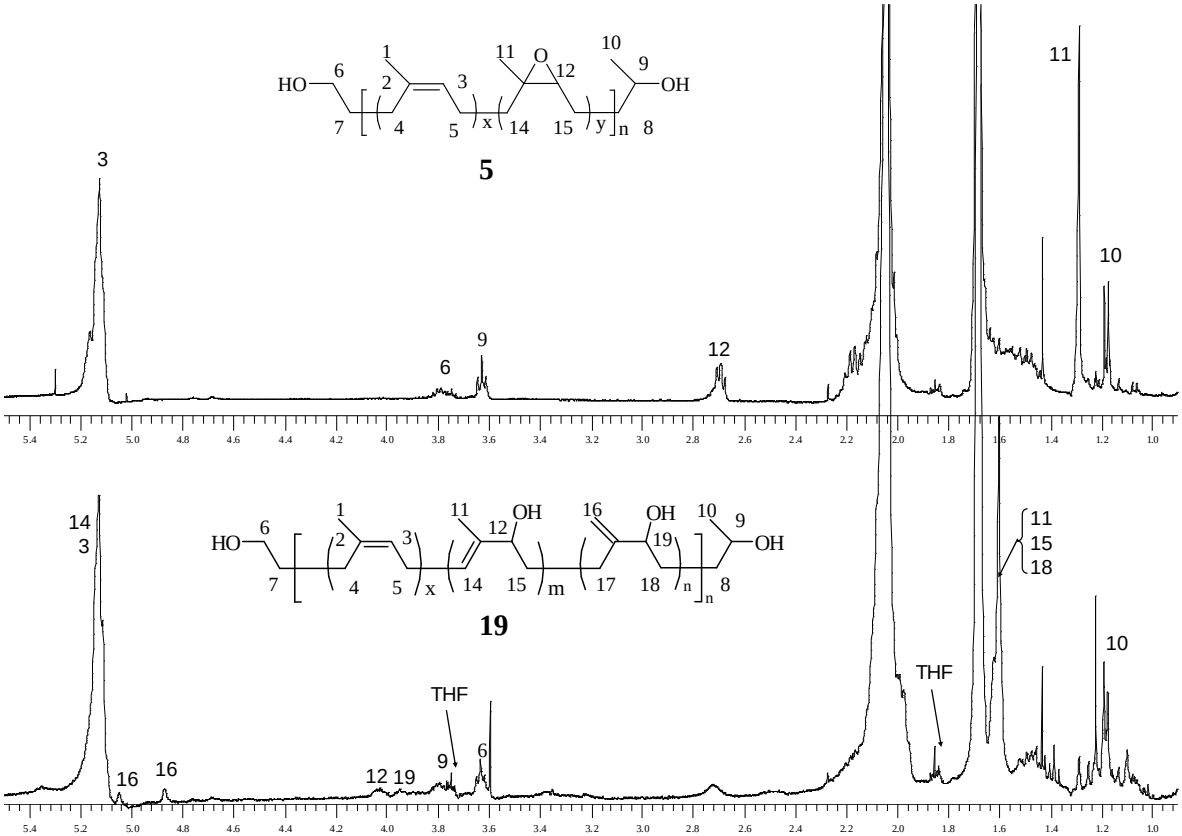


Figure II.19 Spectre de RMN ^{1}H du composé **19** comparé à celui de son précurseur l'oligoisoprène hydroxytéléchélique époxydé à 10% **5**.

L'analyse par RMN ^{1}H (Figure II.19) et par RMN ^{13}C du produit **19** montre la diminution notable des intensités des signaux correspondant aux motifs époxydés. Le taux d'époxydation résiduel est de 2%. Ces spectres révèlent, également, l'apparition des signaux des groupements γ-méthylique (1,59 et 15,48 ppm), α-méthénylique (4,03 et 74,85 ppm) et

β-méthylénique (1,59 ppm) de l'alcool secondaire allylique majoritaire. On observe également l'apparition des signaux des protons éthyléniques (4,87 et 5,05 ppm) et des groupements α-méthénylique (3,95 et 74,85 ppm) de l'alcool secondaire allylique minoritaire.

L'analyse IRFT révèle l'augmentation de l'intensité de la bande des fonctions alcool (3340 cm^{-1}) et la disparition de la bande caractéristique de la fonction époxyde (750 cm^{-1}).

La fonctionnalité en hydroxyle des oligomères a été calculée à partir du spectre de RMN ^1H en utilisant la formule suivante:

$$\overline{f_n} = [2 \times I_{(CH3 \text{ et } \alpha\text{-}CH2 \text{ alcool allylique majoritaire})}] / [5 \times I_{(CH2OH)}] + 2$$

$I_{(CH2OH)}$: intensité du signal du proton en α de la fonction alcool primaire à 3,68 ppm.

$I_{(CH3 \text{ et } \alpha\text{-}CH2 \text{ de l'alcool allylique})}$: intensité du signal correspondant aux groupements CH_3 et CH_2 en α de l'alcool allylique majoritaire à 1,59 ppm.

Une fonctionnalité de 4,0 a été obtenue pour l'oligomère modifié à 10%.

L'analyse CES révèle dans le cas du PIHT époxydé à 20% une augmentation de la masse molaire moyenne signant des réactions de réticulation entre les fonctions alcool formées et les cycles oxirane résiduels.

III.3.2. Synthèse de cis-1,4-oligoisoprènes multifonctionnels possédant des fonctions hydroxyle uniquement en extrémités de chaîne

Deux oligomères possédant une fonctionnalité en hydroxyle égale à 3 (composé **22**) ou à 4 (composé **25**) ont été synthétisés.

III.3.2.1. Synthèse de l'α- diéthanolamine, ω-hydroxy cis-1,4-polyisoprène 22

Deux méthodes ont été utilisées pour la synthèse de l'α-diéthanolamine, ω-hydroxy cis-1,4-polyisoprène **22** à partir du cis-1,4-polyisoprène carbonyltéléchélique (PICT) **3** (Schéma II.9).

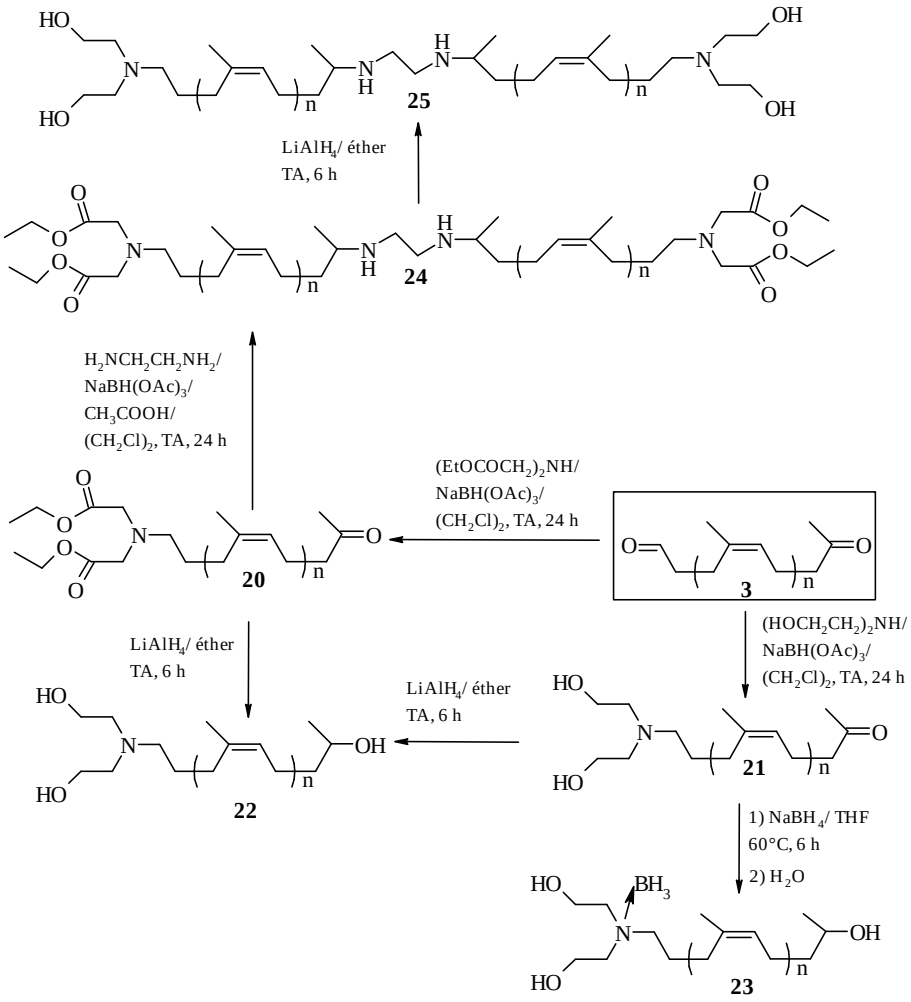


Schéma II.9 Réactions de synthèse des cis-1,4-polyisoprènes multifonctionnels possédant une fonctionnalité en hydroxyle $\overline{f_n}$ >2 localisée en extrémités de chaîne.

Dans le cas de la première méthode, la réaction d'amination réductrice spécifique de la fonction aldéhyde du PICT **3** en utilisant le diéthyl iminodiacétate a été réalisée pour donner lieu à une extrémité N,N-amino diéthyl diacétate (composé **20**). Le triacétoxyborohydrure de sodium a été utilisé comme agent réducteur dans le dichloroéthane sous argon pendant 24 heures pour donner le composé **22**.

Le spectre de RMN ^{1}H du produit **20** (Figure II.20) révèle la disparition des signaux correspondant au proton aldéhydique et à ceux des groupements méthylène en α et en β de cette fonction. Les signaux caractéristiques des protons de l'extrémité N,N-amino diéthyl diacétate apparaissent à : δ = 1,26 ppm, $-CH_3$; δ = 4,16 ppm, $-CH_2-O-$; δ = 3,54 ppm, $-CO-CH_2-N-$; δ = 2,68 ppm, $-CH_2-N-$.

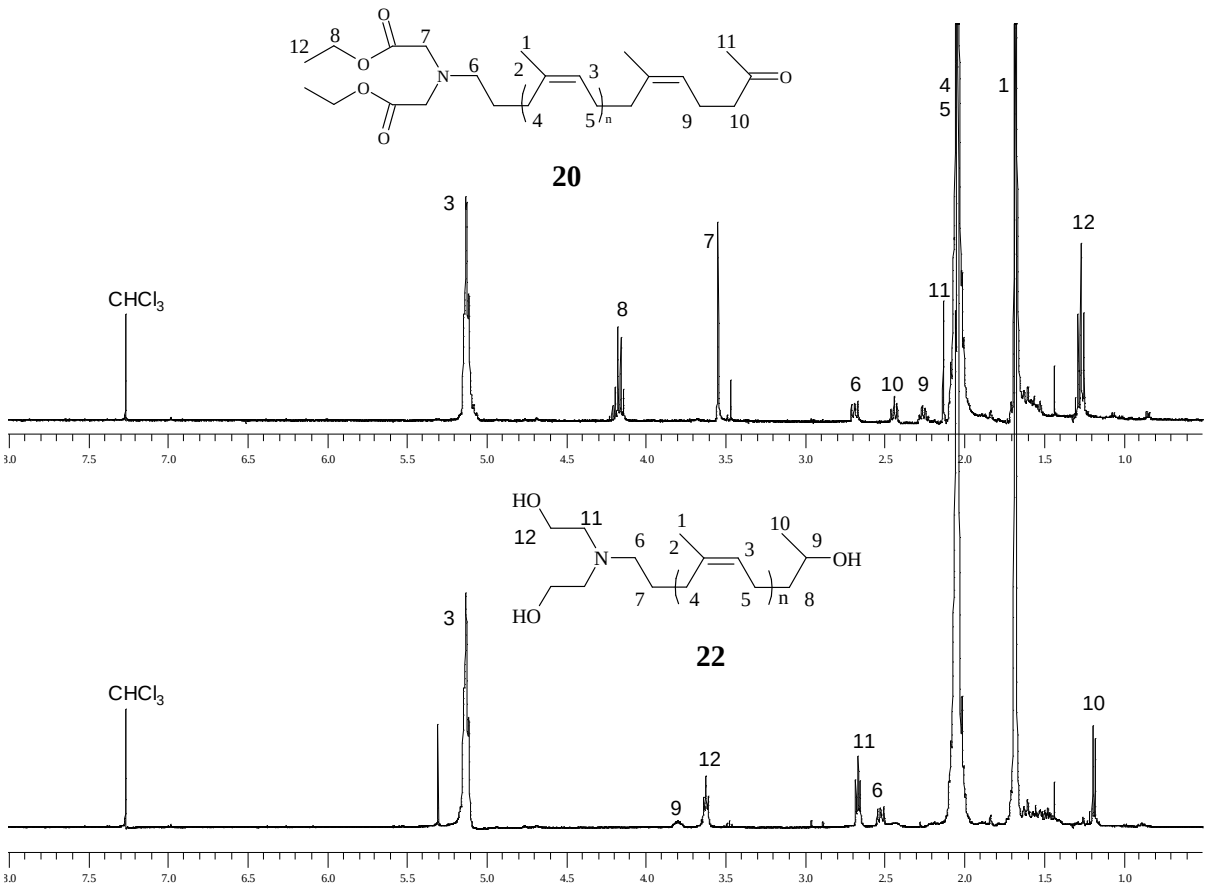


Figure II.20 Spectre de RMN ^{1}H du composé **22** comparé à celui de son précurseur le composé **20**.

Les analyses par IRTF et par RMN ^{13}C (Annexe I.12) confirment la structure chimique du produit **20**. Les valeurs des déplacements chimiques par RMN et celles des bandes caractéristiques par IRTF sont reportées dans la partie expérimentale.

La réduction des fonctions méthyl cétone et ester du produit **20** en fonctions alcool **22** a été réalisée en utilisant un excès de $LiAlH_4$ en solution dans l'éther sous argon pendant 6 heures.

Le spectre de RMN ^{1}H du produit **22** (Figure II.20) révèle la disparition des signaux correspondant aux protons des groupements méthyle et méthylène en α et en β de la fonction cétone ainsi que ceux de l'extrémité N,N-amino diéthyl diacétate. Les signaux caractéristiques des protons de l'extrémité N,N-amino diéthanol apparaissent à : δ = 3,63 ppm, HO-CH_2 ; δ = 2,69 ppm, HO-CH_2-C$\underline{H}_2$-N- ; δ = 2,59 ppm, -N-CH_2-. Les signaux caractéristiques des

protons de l'extrémité alcool secondaire apparaissent à : δ = 3,80 ppm, HO-CH- ; δ = 1,18 ppm, $-CH_3$.

Les analyses par IRTF (Annexe I.13 et I.17) et par RMN ^{13}C (Annexe I.12) confirment la structure chimique du produit **22**. Les valeurs des déplacements chimiques par RMN et celles des bandes caractéristiques par IRTF sont reportées dans la partie expérimentale.

Dans la deuxième méthode, l'extrémité N,N-amino diéthanol **21** est obtenue directement par une réaction d'amination réductrice spécifique de la fonction aldéhyde du PICT **3** en utilisant la diéthanolamine et le triacétoxyborohydrure de sodium comme agent réducteur.

Les analyses spectroscopiques par RMN ^{1}H (Figure II.21), RMN ^{13}C (Annexe I.12) et IRTF (Annexe I.17) mettent en évidence la structure chimique attendue du produit **21**.

La réduction de la fonction méthyl cétone du produit **21** en alcool (composé **22**) peut se faire soit par $LiAlH_4$ dans les même conditions que précédemment ou bien par $NaBH_4$ dans le THF sous argon pendant 6 heures (Schéma II.9). Cependant, la réaction avec le $NaBH_4$ conduit à la formation d'un complexe de bore entre la molécule de BH_3 et l'atome d'azote en extrémité de chaîne du composé **23** (Schéma II.9). En effet, une augmentation des valeurs des déplacement chimiques a été observée dans le spectre de RMN ^{1}H (δ = 3,90 ppm, $HO-CH_2$; δ = 2,97 ppm, $HO-CH_2-C\underline{H}_2-N-$; δ = 2,79 ppm, $-N-CH_2-$) du produit **23** (Figure II.21). Par ailleurs, la formation de ce type de complexe est décrite dans la littérature dans le domaine des réactions de protection des fonctions amine [35].

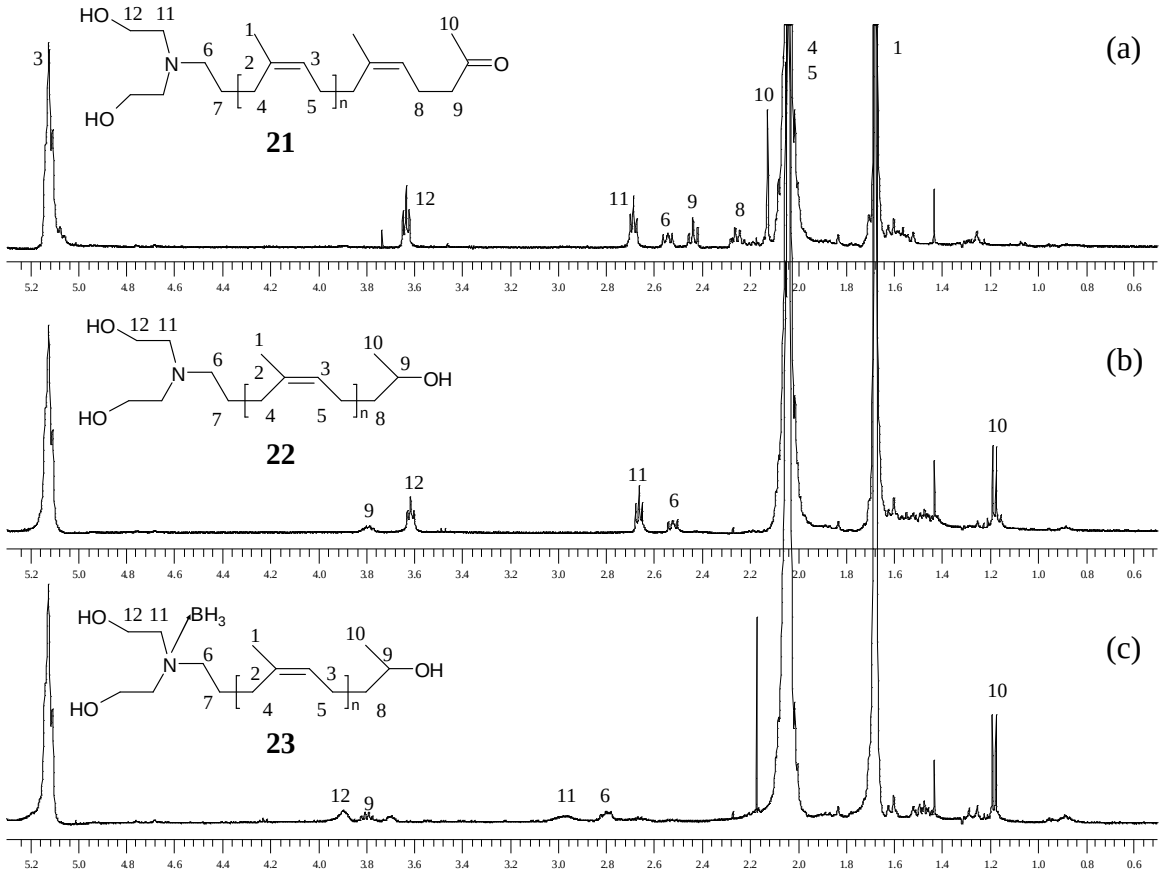


Figure II.21 Spectres de RMN ^{1}H des produits de la réduction du composé **21** par : $LiAlH_4$ (b) et $NaBH_4$ (c) comparés avec celui du composé **21** (a).

III.3.2.2. Synthèse du bis(cis-1,4-polyisoprène α-N,N-amino dihydroxy éthyle, ω-amniométhyle) 25

Les cis-1,4-polyisoprènes α-N,N-amino diéthyl diacétate, ω-méthyl cétone **20** précédemment synthétisés sont couplés deux à deux par réaction d'amination réductrice avec l'éthylène diamine qui, du fait de son faible encombrement, peut accéder aux fonctions cétone en présence d'acide acétique comme catalyseur.

Sur le spectre de RMN ^{1}H du composé **24** obtenu (Figure II.22) on observe bien la disparition des signaux correspondant à l'extrémité cétone, la persistance des signaux des extrémités N,N-amino diéthyl diacétate et l'apparition de signaux correspondant aux groupements CH_2 de l'éthylène diamine (2,75 ppm), aux groupements CH en α des NH introduits (2,65 ppm) et aux CH_3 en β des NH (1,05 ppm).

Par ailleurs, sur les spectres IRTF, la bande de la fonction cétone étant masquée par celle des fonctions ester, la disparition de la fonction cétone se traduit par une diminution de l'intensité de cette bande composée.

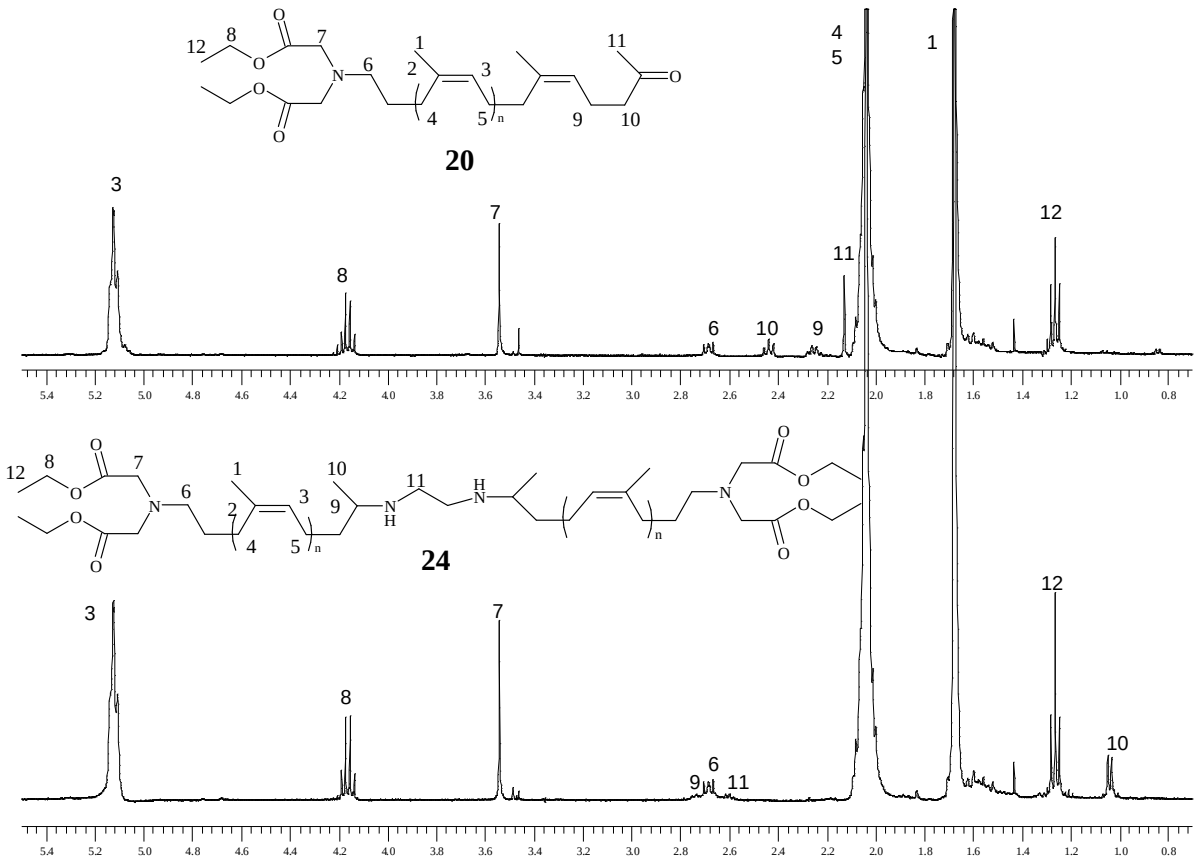


Figure II.22 Spectres de RMN ^{1}H du composé **24** comparé avec celui de son précurseur **20**.

L'analyse CES montre une augmentation importante des masses molaires moyennes de l'oligomère de départ après réaction mais pas leur doublement, ceci peut s'expliquer par une évolution du volume hydrodynamique avec la masse molaire et la structure des oligomères.

La réduction des fonctions ester en extrémité de **24** en fonctions alcool (composé **25**) a été réalisée par la suite à l'aide d'un excès de $LiAlH_4$ dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats de la caractérisation par RMN et par IRTF, relatifs à l'introduction des extrémités N,N- diéthanol amine, sont identiques à ceux obtenus dans le cas du produit **22**.

III.3.3.Tests de réactivité des fonctions alcool des composés multifonctionnels

Afin de vérifier la réactivité des fonctions alcool tertiaire de l'oligomère **18** et celle de l'une des deux fonctions alcool primaire de l'oligomère **22** après que l'autre ait réagi, nous les avons fait réagir avec l'isocyanate de phényle dans le THF à 30°C pendant 6 heures en présence du dilaurate de dibutyle étain (DBTL) comme catalyseur (Schéma II.10).

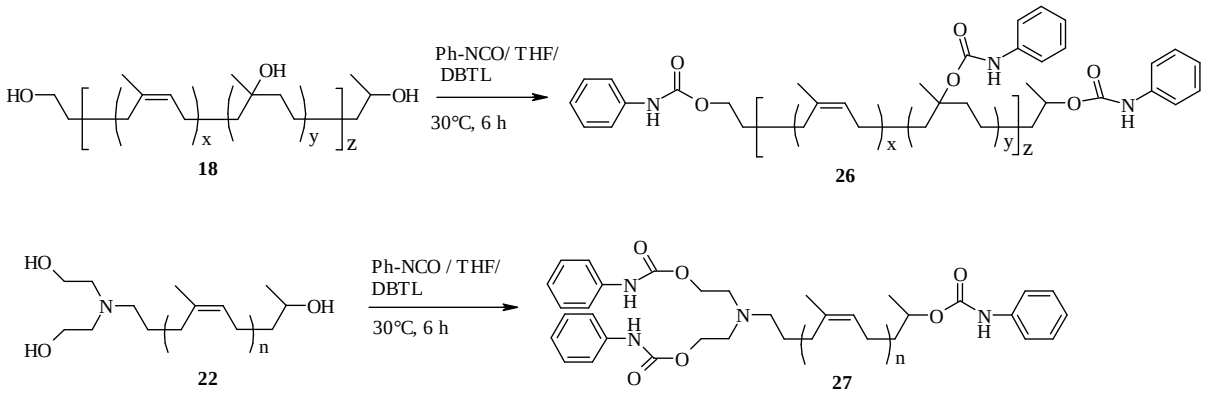


Schéma II.10 Tests de réactivité de la fonction alcool tertiaire du composé **18** et des alcools primaires du composé **22** vis-à-vis de l'isocyanate de phényle.

L'analyse par RMN ^{1}H met en évidence le déblindage des signaux en α et en β des fonctions alcool après modification. Dans le cas du composé **26**, les signaux des groupements CH_2 et CH_3 en α de la fonction alcool tertiaire ayant réagi apparaissent à 1,46 et 1,25 ppm, respectivement (Figure II.23). Les signaux des groupements C<u>H</u>$_2$-OCONH, N-C<u>H</u>$_2$-CH$_2$-OCONH et C<u>H</u>$_2$-N du composé **27** apparaissent à 4,27, 2,84 et 2,56 ppm (Annexe I.12).

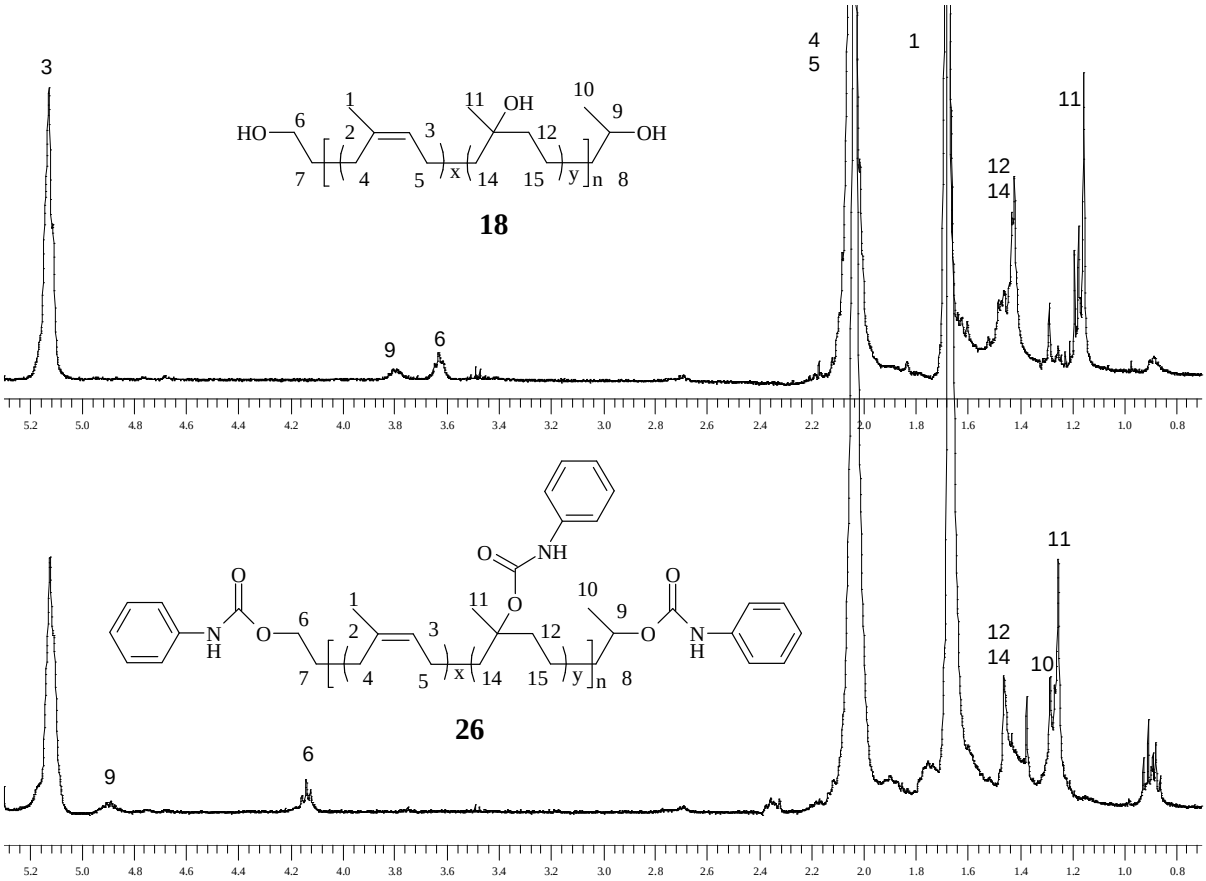


Figure II.23 Spectre de RMN ^{1}H du composé **26** comparé avec celui de son précurseur **18**.

L'analyse IRTF (Annexe I.13) met en évidence la disparition des bandes caractéristiques des fonctions isocyanate et l'apparition de celle correspondant aux fonctions uréthane.

Par ailleurs, la réactivité des fonctions alcool primaire, secondaire, tertiaire et allylique des oligomères **18, 19, 22** et **25** a été testée vis-à-vis de diisocyanates pour donner accès à des polyuréthanes réticulés. Les résultats de cette étude sont rapportés dans le 3ème chapitre de cette thèse.

III.4. Synthèse et caractérisation de cationomères

Par ionomères, on entend des oligomères renfermant des charges ioniques dans leurs structure chimiques. Ils sont, plus précisément, appelés cationomères ou anionomères selon la nature cationique ou anionique de leurs charges. Ce type d'oligomère a trouvé un intérêt particulier dans l'élaboration de polymères bioactifs. Ces matériaux sont utilisables dans le domaine du biomédical et dans celui des revêtements, et plus spécialement, les revêtements antifouling.

Dans le cadre de notre étude, et dans l'optique de l'élaboration de nouveaux matériaux polymères ioniques à propriétés antibactériennes, le cis-1,4-polyisoprène carbonyltéléchélique (PICT) **3** a été modifié pour donner accès à des cationomères. La fonction chimique ammonium quaternaire, réputée pour son grand pouvoir antibactérien et son large spectre d'activité, a été retenue comme charge ionique.

Ainsi, à partir du PICT **3** en tant que précurseur, deux voies de greffage du groupement ammonium quaternaire sont envisageables, la première fait intervenir les fonctions en extrémités de chaîne alors que la deuxième fait intervenir les doubles liaisons du motif isoprène.

III.4.1. Greffage des groupements ammonium en extrémités de chaîne

Dans la première voie, la fonction aldéhyde est convertie en fonction amine par réactions d'amination réductrice sélectives ou spécifiques en utilisant, respectivement, des amines primaires ou secondaires. La fonction méthylcétone est converties en fonctions amine

par des réactions d'amination réductrice utilisant des amines primaires en présence d'acide acétique comme catalyseur, ou en fonctions alcool en utilisant l'aluminohydrure de sodium ($LiAlH_4$) (Schéma II.11-II.13).

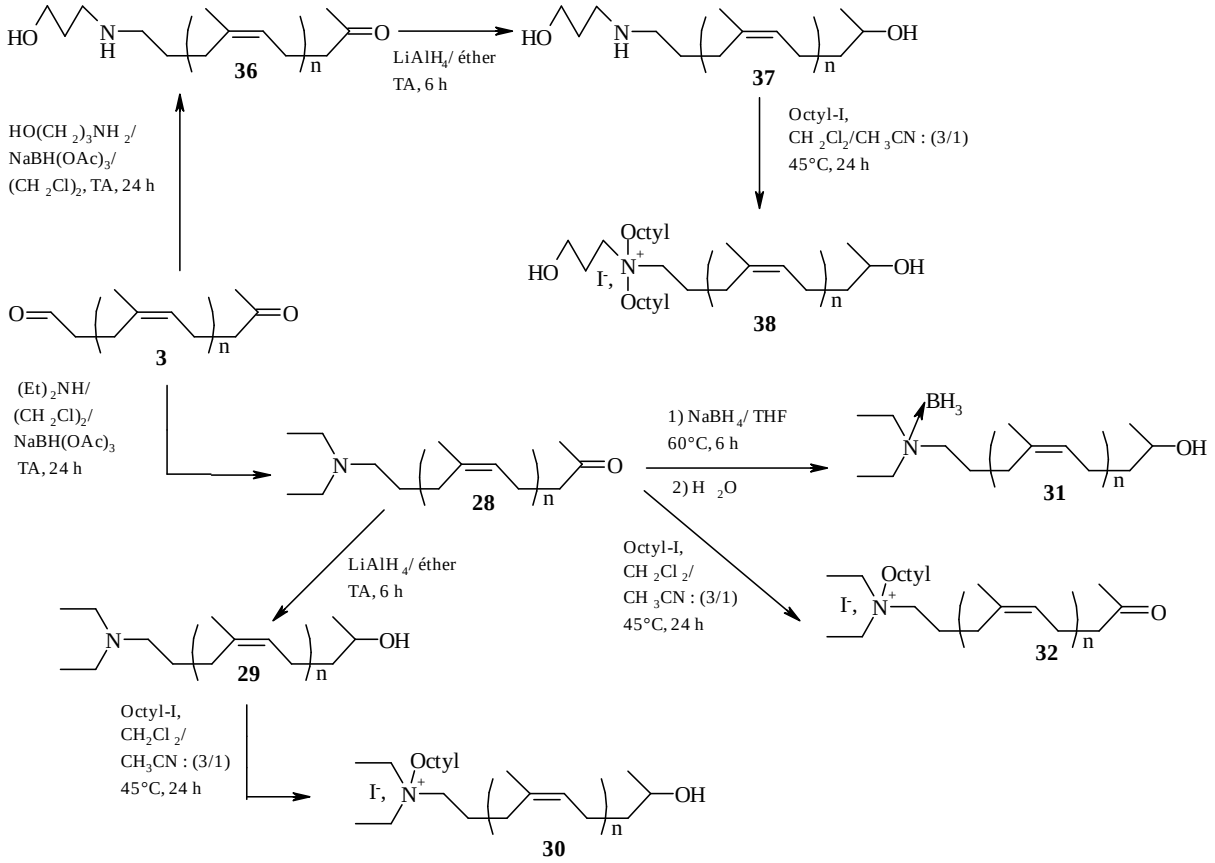


Schéma II.11 Réactions de synthèse de cationomères monochargés.

Comme nous l'avons observé lors de la synthèse du α-diéthanolamino, ω-hydroxy cis-1,4-polyisoprène **22**, la réduction de la fonction cétone du composé **28** avec le $NaBH_4$ conduit à la formation d'un complexe de bore entre la molécule de BH_3 et l'atome d'azote de l'autre extrémité de la chaîne (composé **31**) (Schéma II.11, Annexe I.16). Ces réactions d'amination réductrice et de réduction avec le $LiAlH_4$ ont été conduites dans les mêmes conditions que précédemment.

Il est important de noter que la fonction méthylcétone ne réagit pas avec la propanolamine quelles que soient les quantités relatives des réactifs et le temps de réaction (Schéma II.11, synthèse de **36**). En revanche, la réaction avec l'éthanolamine est possible mais nécessite un temps plus long (48h) pour que la conversion soit totale (Schéma II.12, synthèse de **39**).

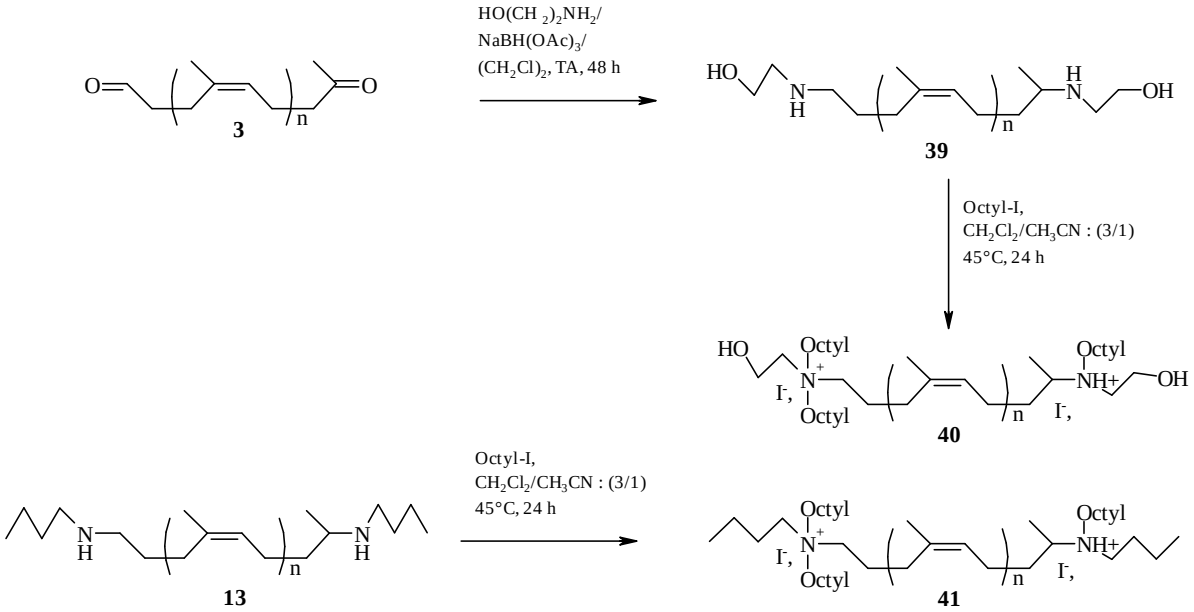


Schéma II.12 Réactions de synthèse de cationomères bichargés.

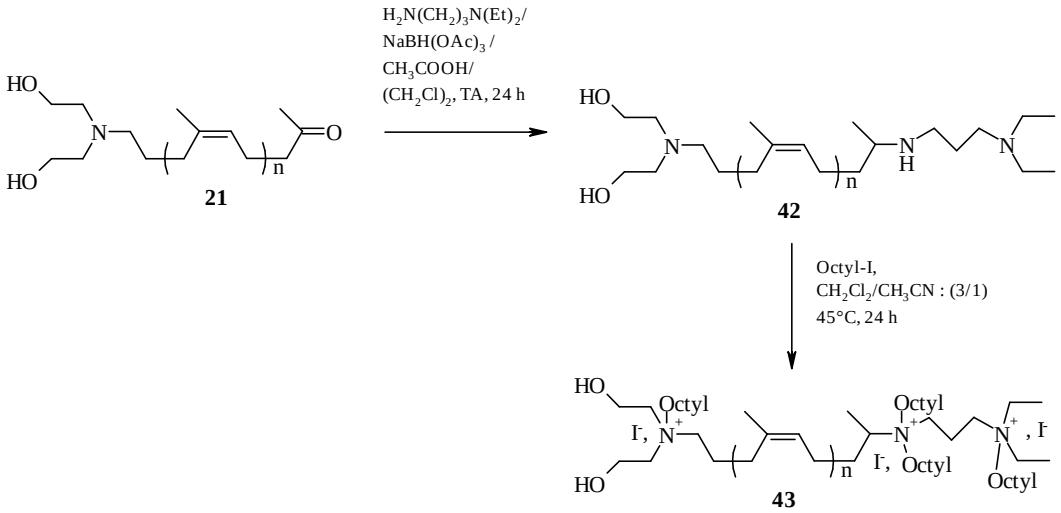


Schéma II.13 Réactions de synthèse de cationomères trichargés.

Les produits ainsi obtenus après conversion totale des fonctions carbonyle sont des oligoisoprènes possédant un nombre varié de fonctions alcool et amine (produits **29**, **37**, **39** et **42**). Ces nouveaux oligomères peuvent être considérés comme des précurseurs de poly(urée-uréthane).

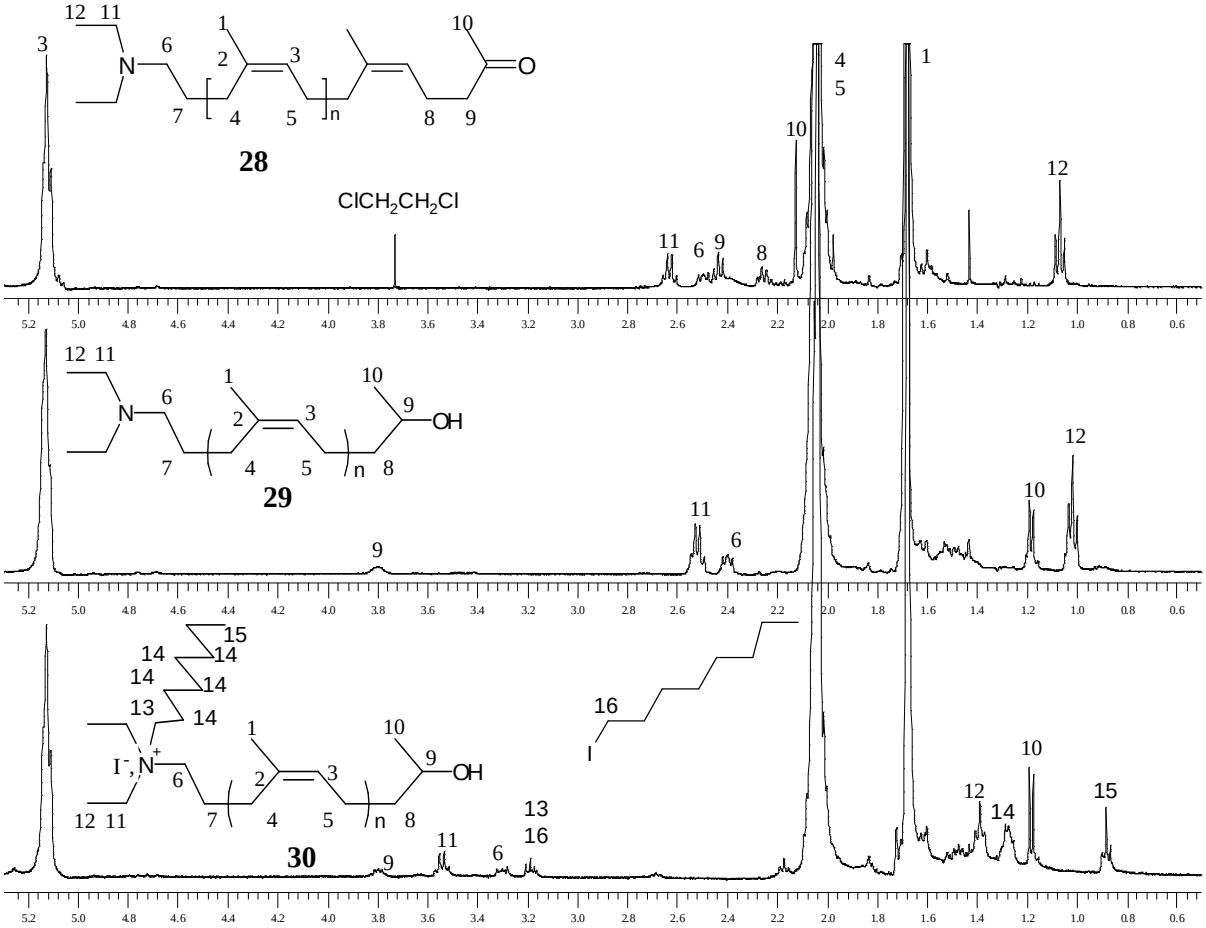


Figure II.24 Spectre de RMN ^{1}H du composé **30** comparé avec ceux de ses précurseurs **28** et **29**.

Les Figures II.24 à II.27 représentent l'évolution des signaux caractéristiques des extrémités de chaîne par RMN ^{1}H après conversion totale de la fonction aldéhyde. Cette conversion peut se faire de manière exclusive ou bien en parallèle avec la fonction cétone. L'évolution des spectres RMN ^{13}C et IRTF est représentée en Annexes I.14-I.17.

Enfin, les cationomères sont obtenus après transformation des fonctions amine en fonctions ammonium quaternaire par simple réaction avec un halogénure d'alkyle. Notre choix s'est porté sur l'iodure d'octyle en raison des résultats positifs, relatifs aux effets biocides, qu'il a présentés dans le cadre d'autres études [36]. Ainsi, des cationomères possédant un nombre variable de fonctions ammonium et alcool ont été synthétisés (produits **30**, **38**, **40** et **43**) (Schéma II.11-II.13).

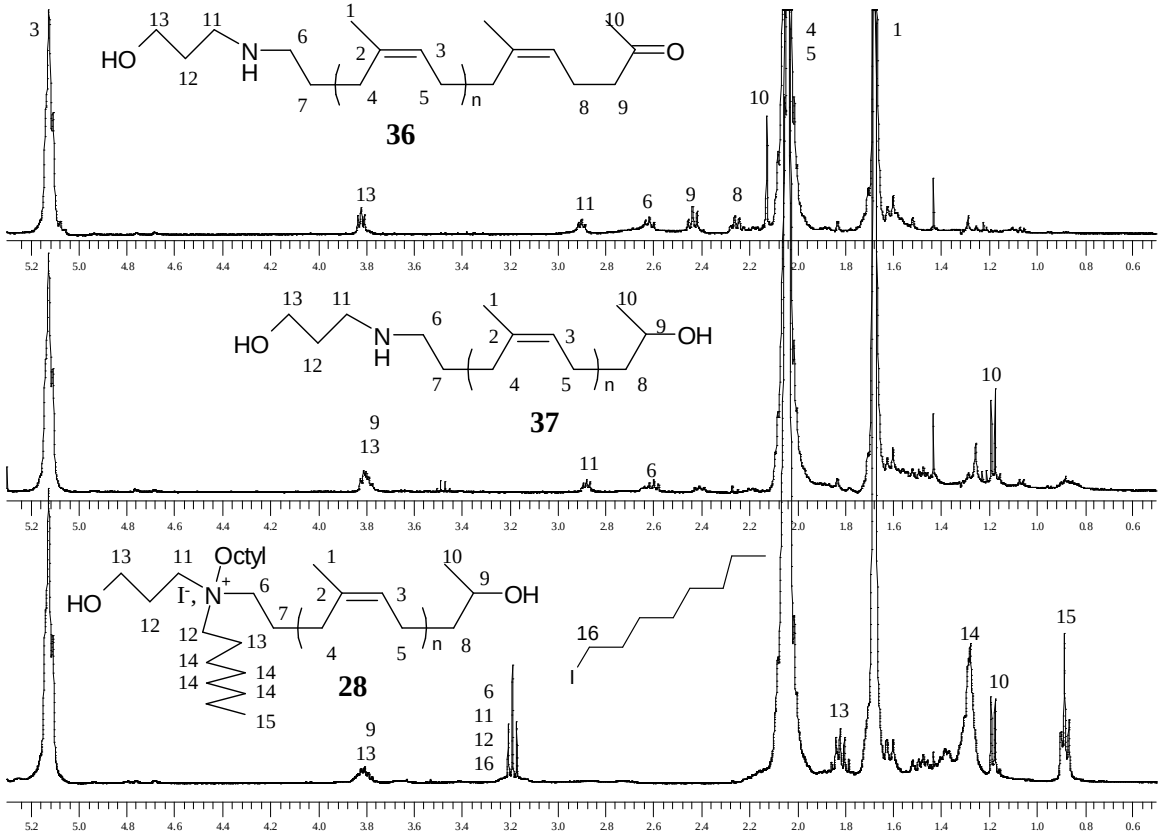


Figure II.25 Spectre de RMN ^{1}H du composé **38** comparé avec ceux de ses précurseurs **36** et **37**.

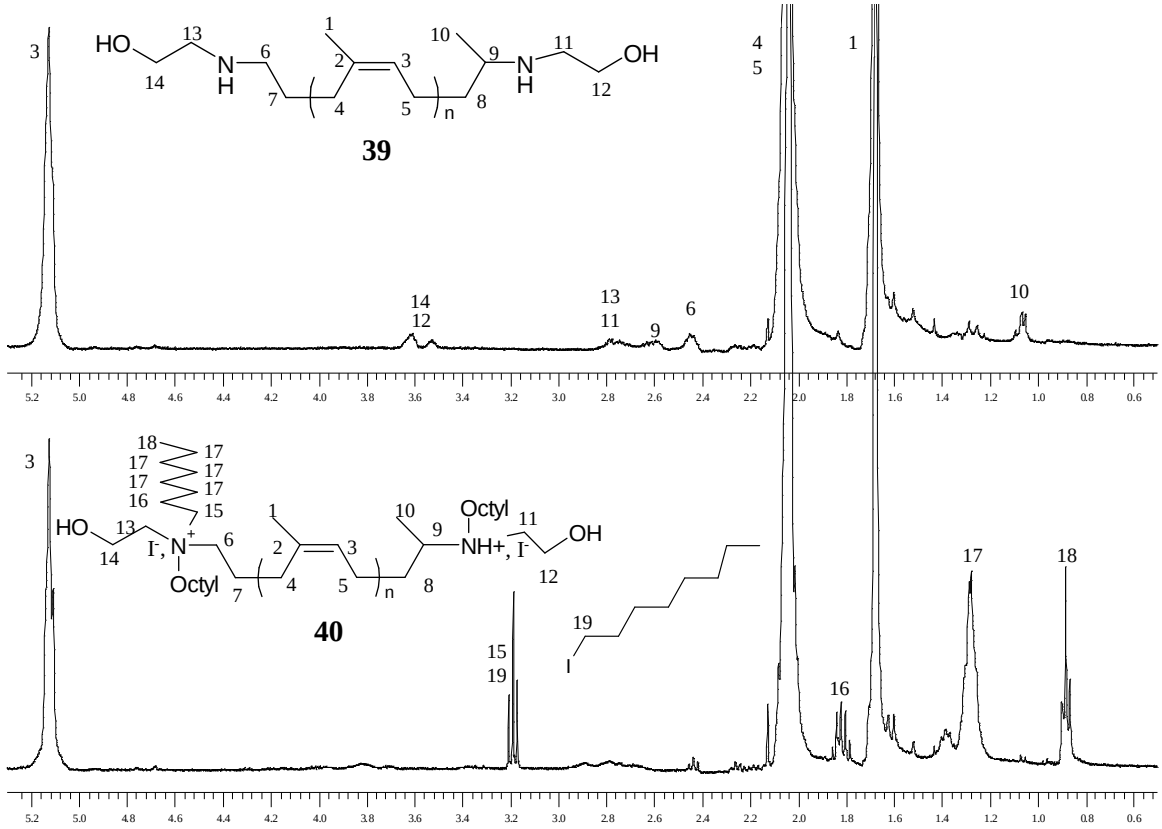


Figure II.26 Spectre de RMN ^{1}H du composé **40** comparé avec celui de son précurseur **39**.

Les conditions de la réaction de quaternisation ont été optimisées à partir de la fonction amine tertiaire du α-N,N-diéthyl amino, ω-méthyl cétone cis-1,4-polyisoprène **28**. Une étude décrite dans la littérature concernant l'influence du solvant sur la cinétique de la réaction de quaternisation des fonctions amine a démontré que l'acétonitrile est le solvant le plus efficace pour ce type de réaction [37]. Cependant, les oligoisoprènes téléchéliques ne sont pas solubles dans ce solvant, ce qui nous a amené à utiliser un mélange binaire acétonitrile/dichlorométhane (1 : 3) et à réaliser une étude comparative dans le dichlorométhane seul. Les réactions ont été conduites à 45°C.

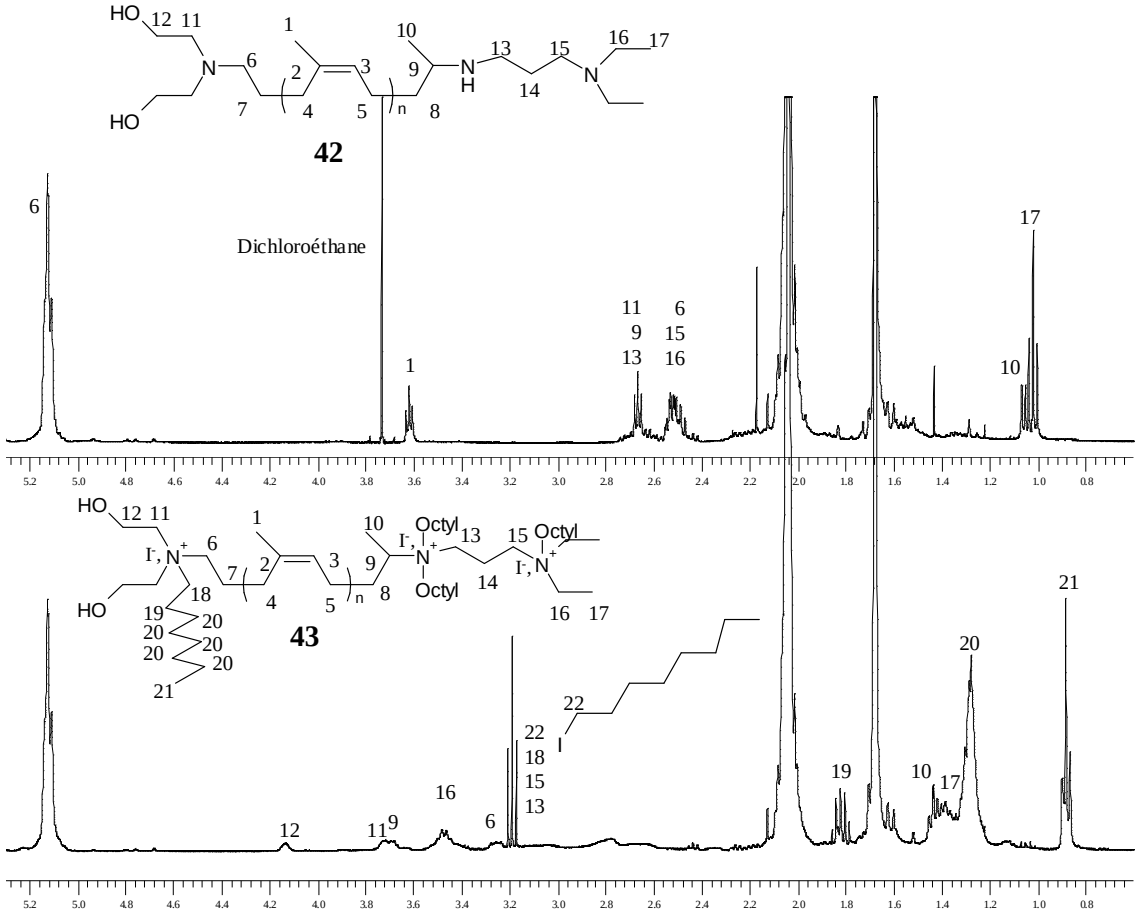


Figure II.27 Spectre de RMN ^{1}H du composé **43** comparé avec celui de son précurseur **42**.

Ainsi après 24 heures, la réaction du α-N,N-diéthyl amino, ω-méthyl cétone cis-1,4-polyisoprène **28** avec l'iodure d'octyle dans le dichlorométhane est partielle alors qu'elle est totale dans le mélange binaire acétonitrile/dichlorométhane. En effet, l'analyse du spectre RMN ^{1}H (Figure II.28 (b)) du produit obtenu dans le dichlorométhane révèle seulement une diminution des intensités des signaux des groupements CH_2 en α et CH_3 en β de la fonction amine tertiaire (à 2,49, 2,62 et 1,07 ppm, respectivement). Ces signaux

disparaissent complètement dans le cas du mélange de solvants binaire précité (Figure II.28 (c)). Les signaux correspondant aux groupements CH_2 en α et CH_3 en β de la fonction ammonium quaternaire apparaissent à 3,30, 3,54 et 1,38 ppm (Figure II.28 (c)).

Les spectres RMN ^{1}H (Figures II.24-II.27) des cationomères obtenus mettent en évidence le déblindage des signaux des protons en α et en β des fonctions amine après réaction avec l'iodure d'octyle. La résolution des signaux des extrémités ammonium ainsi que leurs intensités sont inférieures à celles des signaux de leurs précurseurs à extrémité amine, ceci étant dû vraisemblablement à une solubilité inférieure des ammoniums dans le $CDCl_3$.

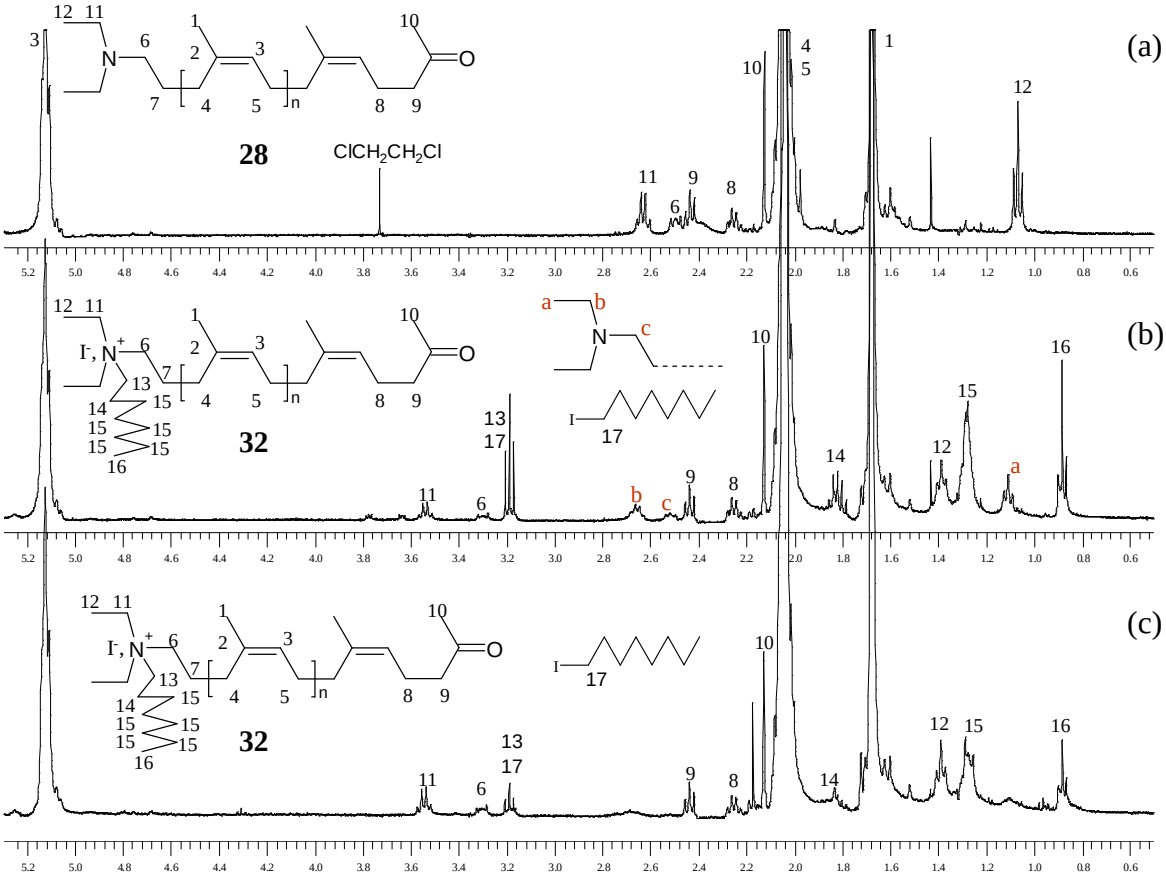


Figure II.28 Spectre de RMN ^{1}H du produit de la réaction du composé **28** avec l'iodure d'octyle pendant 24 heures dans : CH_2Cl_2 (b) CH_2Cl_2 / CH_3CN (1 : 3) (c) comparé avec celui du composé **28** (a).

La littérature mentionne que la réaction des halogénures d'alkyle avec des fonctions amine primaire et amine secondaire, comme pour les amines tertiaires, donne accès à des ammoniums quaternaires, les sels hydrohalogénés intermédiaires étant instables [38]. Nous avons voulu vérifier ce résultat dans le cas des oligoisoprènes possédant des fonctions amine secondaire en extrémités (produits **37**, **13**, **39** et **42**). Le traitement de ces produits avec une base forte après réaction avec l'iodure d'octyle devrait générer des amines tertiaires si la

quaternisation de ces fonctions amine secondaire ne donnait pas accès aux ammoniums quaternaires mais au sel hydroiodique. Notre choix s'est porté d'abord sur le cis-1,4-polyisoprène n-butylaminotéléchélique **13** en raison de la bonne résolution et de la visibilité de ces signaux par RMN ^{1}H avant et après réaction avec l'iodure d'octyle. L'analyse du spectre de RMN ^{1}H (Figure II.29) de ce produit après réaction avec l'iodure d'octyle révèle la disparition du massif correspondant aux protons en α des fonctions amine et du doublet correspondant au méthyle en β de ces fonctions. On observe, en outre, l'apparition de deux massifs à 2,92 et 3,39 ppm. Le massif à 2,92 ppm se déplace vers les champs forts après lavage avec une solution de soude et revient vers les champs faibles après réaction, une nouvelle fois, avec l'iodure d'octyle pour se confondre avec celui à 3,39 ppm. Ceci s'explique par la formation d'un sel hydroiodique stabilisé par l'effet inductif donneur du groupement méthyle. Le lavage avec la solution de soude permet de générer une fonction amine tertiaire qui, après réaction avec l'iodure d'octyle, donne accès à un ammonium quaternaire.

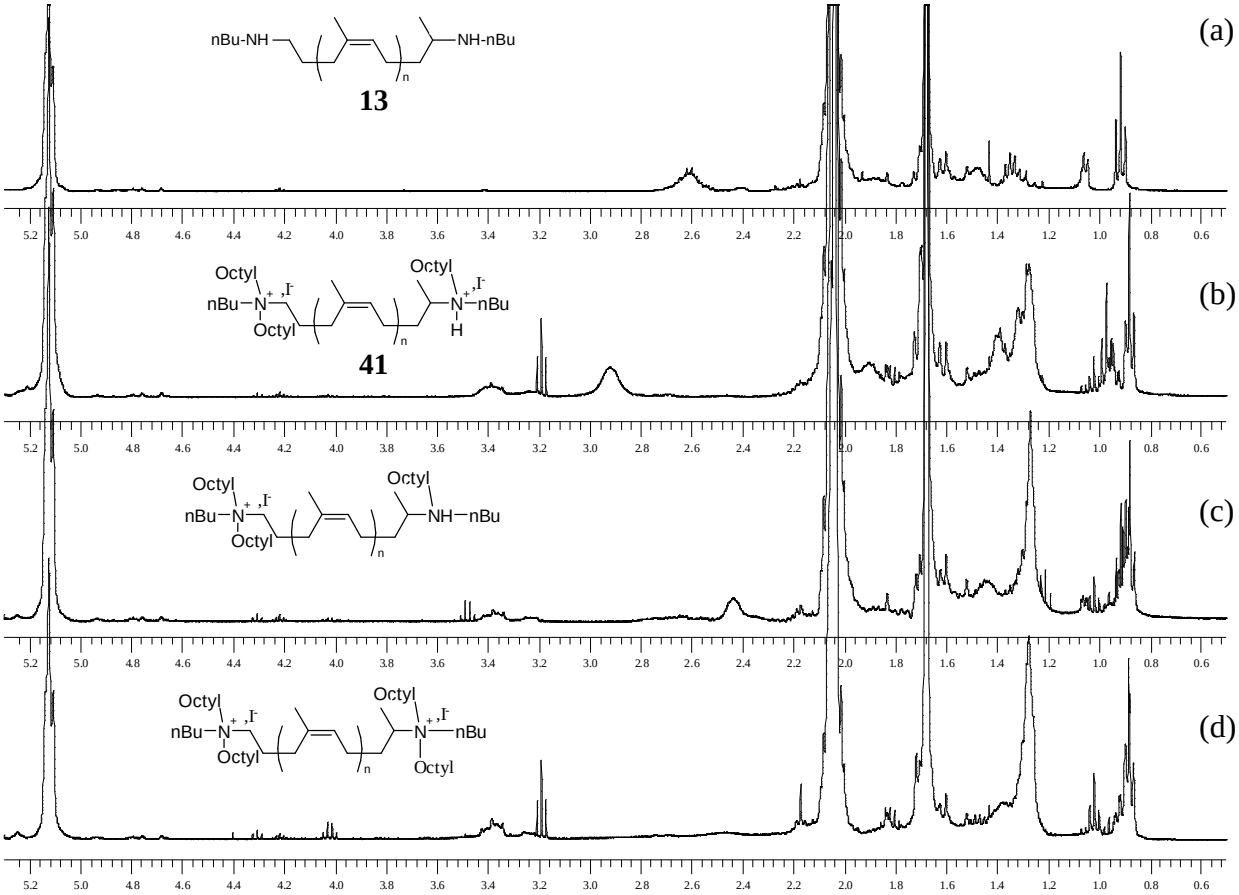


Figure II.29 Spectre de RMN ^{1}H du cis-1,4-polyisoprène n-butylaminotéléchélique **13** : avant réaction avec l'iodure d'octyle (a) ; après réaction avec l'iodure d'octyle (b) ; après lavage du cationomère résultant **41** avec une solution de soude (5M) (c) ; après réaction de l'amine tertiaire résultante avec l'iodure d'octyle (d).

Par ailleurs, les cationomères présentent en CES des chromatogrammes sans l'épaulement observé dans le cas de PIHT **4** et PICT **3** (Annexe I.18). Ceci confirme le fait que cet épaulement est dû à un phénomène d'agrégation d'extrémités.

III.4.2. Greffage des groupements ammonium le long de la chaîne

Dans cette voie, plusieurs méthodes d'accrochage ont été testées dans différentes conditions (Schéma II.14). L'addition radicalaire du N,N-diéthylamino éthanethiol en présence de l'AIBN comme amorceur sur les doubles liaisons du motif isoprène n'a pas donné les résultats escomptés. L'alcoxylation ainsi que l'amination des fonctions époxyde du PIHT époxydé **5** par le N,N-diéthylamino éthanol et la N,N-diéthylamino propanamine en masse et en milieu solvant dans le THF et le dichlorométhane ont été menées. Ces réactions ont été conduites en présence du Nitrate d'Ammonium Cérique (CAN) comme catalyseur ou du $(CF_3SO_2)_2NLi$ comme base permettant la formation d'alcoolate ou d'amidure. Ces réactions n'ont pas, non plus, donné les résultats escomptés.

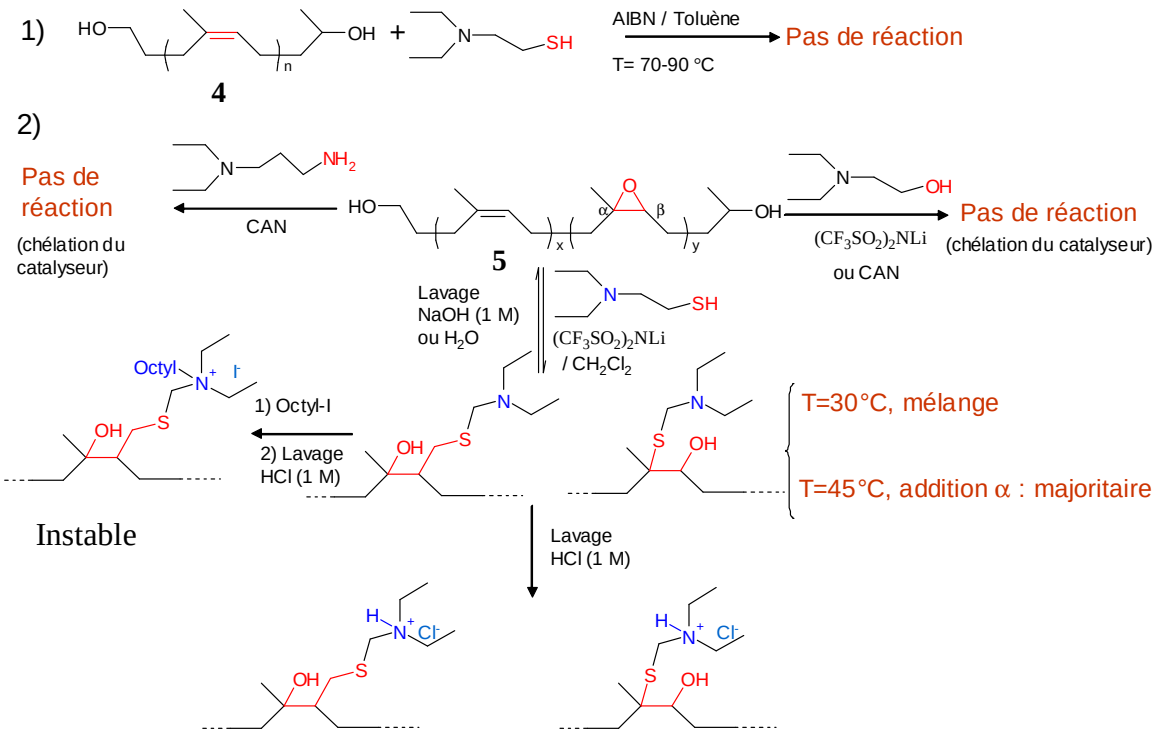


Schéma II.14 Greffage des groupements ammonium quaternaire le long de la chaîne des oligomères.

En revanche, la thiolation de ces époxydes par le N,N-diéthylamino éthanethiol en présence du $(CF_3SO_2)_2NLi$ dans le dichlorométhane donne accès au mélange de l'addition en α et en β à 30°C. A 45°C le produit de l'addition en α est obtenu majoritairement (Schéma II.14, Annexe I.19). Cependant, une réversibilité de la réaction de thiolation a été démontrée au cours des traitements de purification en milieu neutre ou basique. Cette réversibilité n'étant pas observée en milieu acide, on obtient le produit escompté mais, sous forme de sel hydrochlorique (Annexe I.20). Ceci nous a amené à réaliser la quaternisation de la fonction amine tertiaire par de l'iodure d'octyle avant les traitements de purification (Schéma II.14, Annexe I.21), mais le produit final s'est avéré instable et la reproductibilité des réactions médiocre. En raison de ces difficultés, cette voie n'a pu être conduite à terme faute de temps.

Les nouveaux cationomères synthétisés par la première voie ont été utilisés dans la synthèse de polyuréthanes et de copolyuréthanes ioniques dont l'étude sera explicitée dans le dernier chapitre de ce rapport.

IV. Spectroscopie de masse MALDI-TOF MS

La désorption laser assistée par matrice (MALDI : Matrix Assisted Laser Desorption) est une technique douce d'ionisation utilisée pour l'analyse de molécules non volatiles telles que les biopolymères et les polymères synthétiques [39]-[42]. Les avantages de cette technique pour de telles analyses incluent une consommation très modérée de produit, une préparation simple des échantillons, un temps d'analyse court, et une ionisation douce engendrant une fragmentation négligeable voire nulle de l'analyte [39].

IV.1. Principe

Le processus MALDI consiste à mélanger la substance à analyser (analyte) avec une solution de petites molécules organiques, appelée matrice, possédant une forte absorption à la longueur d'onde du laser [43]. Le mélange est ensuite cristallisé par évaporation du solvant, puis introduit dans la source du spectromètre. Là, il subit des impacts laser, le plus fréquemment un laser N_2 monochromatique (λ = 337 nm) [39]. Les molécules de matrice absorbent ainsi l'énergie lors de l'irradiation et se relaxent en éjectant des espèces ioniques ou neutres issues de la matrice et de l'échantillon (Annexe II.1).

Les ions peuvent aussi se former dans ce volume de gaz en expansion à partir de réactions faisant intervenir des transferts de protons, d'électrons ou par la fixation d'un ion métallique. En effet, par MALDI, la plupart des analytes contiennent dans leur structure moléculaire des hétéroatomes tels que l'azote et l'oxygène, qui par leurs paires d'électrons libres, sont sujets à des cationisations. De façon similaire, les polymères hydrocarbonés insaturés possèdent des liaisons π polarisables pouvant fixer des ions métalliques. Les polymères hydrocarbonés saturés tels que le polyéthylène ne donnent pas des résultats fiables, voire pas de résultats par MALDI en raison de leur inertie chimique vis-à-vis de la cationisation [39].

Il a été montré que les sels des métaux alcalins sont d'excellents agents de cationisation pour les polymères synthétiques polaires, et que dans le cas des polymères hydrocarbonés insaturés tels que le polystyrène, le polybutadiène et le polyisoprène seuls les ions Ag^+ et Cu^+ (ou Cu^{++} qui se réduit en Cu^+) [44] pouvaient donner de relativement bons

résultats. En général, les résultats par MALDI sont meilleurs dans le cas des polymères polaires que dans celui des polymères non polaires [39].

IV.2. L'analyseur à temps de vol (TOF : Time Of Flight)

La MALDI est classiquement couplée à un analyseur à temps de vol. Les ions produits par MALDI sont accélérés sous une différence de potentiel de 20 à 30 KV puis ils pénètrent dans la Région Libre de Champ (RLC) où ils volent jusqu'au détecteur (Annexe II.1). Ces ions de masse m et de charge z accélérés par le champ électrique ont tous au départ la même énergie cinétique mais ont des vitesses différentes en rapport avec leurs masses et/ou charges, ce qui permet une séparation des ions. En effet, les ions les plus légers ont des temps de vol plus courts et arrivent en premier au détecteur.
Par la mesure du temps de vol, on obtient la masse de l'ion [42] d'après : $m / z = 2eV\, t^2 / L^2$

L : longueur du tube de vol (classiquement 1 m en mode linéaire) ; t : temps de vol ; V : tension d'accélération ; e : charge de l'électron

IV.3. Limitations de la technique MALDI-TOF MS

Le principal défi qui limite l'application très répandue de la MALDI-TOF MS consiste à trouver la matrice et les agents de cationisation convenables pour les analytes spécifiques, ainsi que de trouver les solvants communs de la matrice et de l'analyte. A ceci viennent s'ajouter le choix de la technique de préparation des échantillons et les problèmes inhérents à l'instrumentation (tels que les problèmes de formation (désorption/ ionisation), transmission et détection des ions) [39].

Ces contraintes ont rendu cette méthode utilisable le plus souvent pour des objectifs qualitatifs. La MALDI est donc généralement employée pour la détermination de la masse de l'analyte et non pas pour sa concentration ou son abondance relative [39].

Par ailleurs, il a été montré que lorsque la MALDI-TOF MS est appliquée à des polymères possédant une large distribution massique (indice de polymolécularité supérieur à 1,2) [45]-[47], la distribution des charges présente une limite au-delà de laquelle les pics de masse ne peuvent être distingués du bruit. Ceci engendre une diminution notable de la valeur

de la masse molaire moyenne mesurée [48], [49]. Cet effet de discrimination des masses par MALDI-TOF MS est très significatif pour les polymères à indice de polymolécularité élevé.

En revanche, lorsque la valeur de l'indice de polymolécularité est < 1,1 la MALDI-TOF MS est probablement la méthode analytique la plus exacte [47].

IV.4. Détermination des grandeurs molaires moyennes par MALDI-TOF MS

La masse molaire moyenne en nombre $\overline{M_n}$, la masse molaire moyenne en masse $\overline{M_w}$ et l'indice de polymolécularité Ip peuvent être calculés à partir des équations suivantes [47], [50] :

$\overline{M_n} = \sum (Ii\ Mi) / \sum Ii$

$\overline{M_w} = \sum (Ii\ Mi^2) / \sum (Ii\ Mi)$

Ip = $\overline{M_w}$ / $\overline{M_n}$; avec Ii : intensité du signal au point i et Mi : masse au point i.

IV.5. Résultats expérimentaux

IV.5.1. Analyses des oligoisoprènes hydroxytéléchéliques précurseurs des polyuréthanes linéaires

Nous avons analysé le cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique **4** (PIHT) et son précurseur le cis-1,4-polyisoprène carbonyltéléchélique **3** (PICT) par MALDI-TOF MS. Le Ditranol a été utilisé comme matrice et le $CuCl_2$ comme dopant. Des exemples de spectre de masse sont présentés dans les Figures II.30 et II.31. Hormis les pics résiduels de la matrice et les pics du PEG utilisé comme étalon interne nous pouvons clairement identifier les pics correspondant aux molécules de PIHT et PICT ionisées par le cuivre (Tableaux de l'Annexe II.2). Les masses théoriques sont calculées par l'équation :

M = M(extrémités) + M(Cu) + n M(motif)

La distribution isotopique des pics observés est identique à celle simulée (Figures II.32 et II.33). La différence entre les pics principaux d'un même spectrogramme est égale à la masse du motif isoprène (M = 68,06). La différence entre un pic de PICT et le pic de PIHT qui lui correspond (même nombre de motif : n) équivaut à la masse des quatre atomes

d'hydrogène ajoutés au PICT lors de l'étape de réduction par le $NaBH_4$. Ceci nous permet de dire que les structures des PICT et PIHT sont confirmées par cette méthode d'analyse.

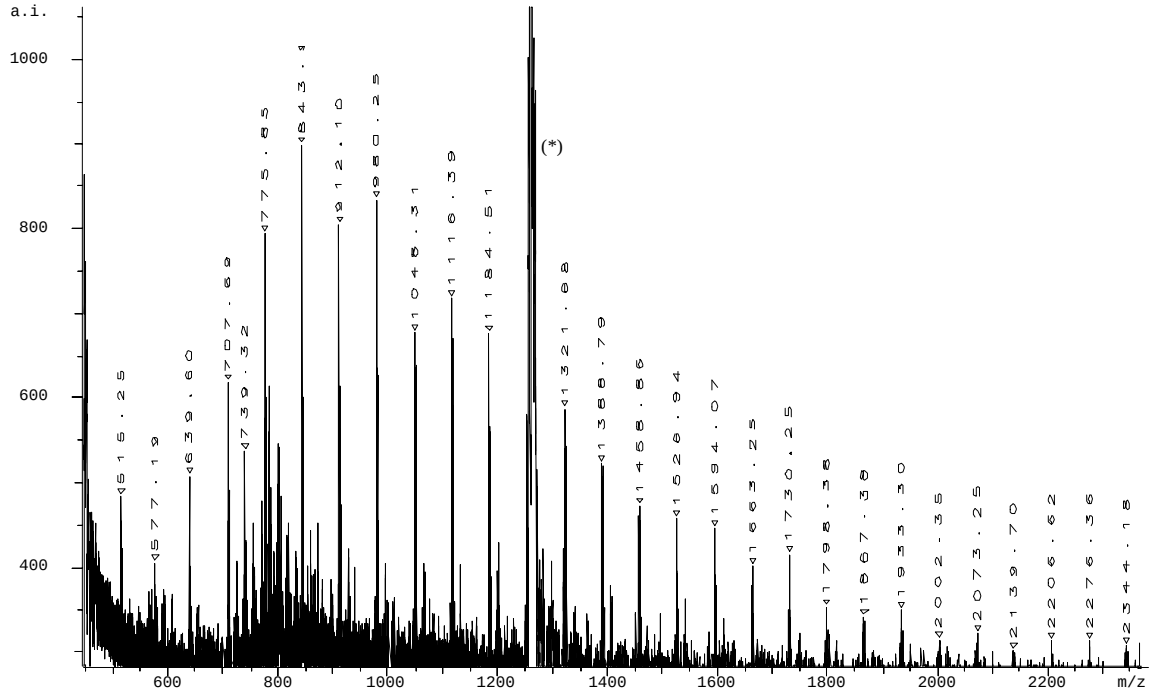


Figure II.30 Spectrogramme obtenu par MALDI-TOF MS d'un PICT.

(*) Bruit de commutation électronique.

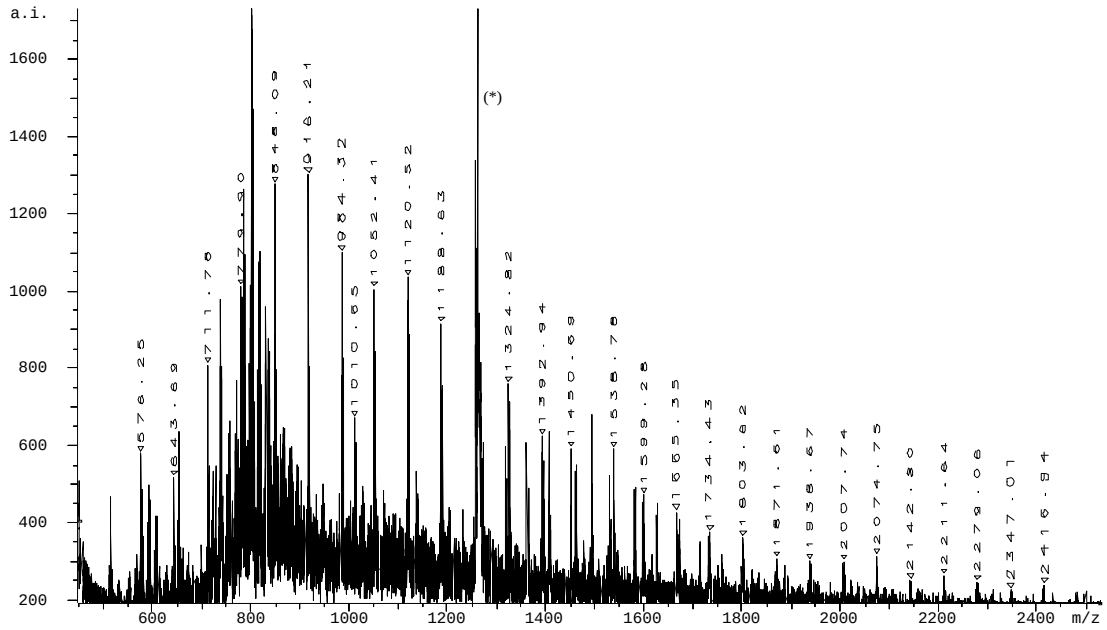


Figure II.31 Spectrogramme obtenu par MALDI-TOF MS d'un PIHT.

(*) Bruit de commutation électronique.

Par ailleurs, cette méthode d'analyse a permis de détecter la présence de chaînes à un motif époxydé et très rarement à deux motifs époxydés (pics à M + 16 et à M + 32 respectivement). La pureté des produits n'est donc pas égale à 100% comme le laissaient croire la RMN ^{1}H et la RMN ^{13}C.

Le calcul des $\overline{M_n}$, $\overline{M_w}$ et Ip donne des valeurs de l'ordre de 1100, 1200 et 1,1, respectivement, ce qui est en incohérence avec les valeurs de la CES et la RMN ^{1}H. Ceci est dû (hormis le fait que la CES ne soit pas une méthode absolue) à l'effet de discrimination des masses évoqué précédemment.

D'autre part, l'analyse du PIHT de plus haute masse molaire ($\overline{M_n}$ = 5000 Eq.PS, $\overline{M_n}$ = 3600 g/mol) ne donne pas de résultats confirmant ainsi la présence d'une discrimination.

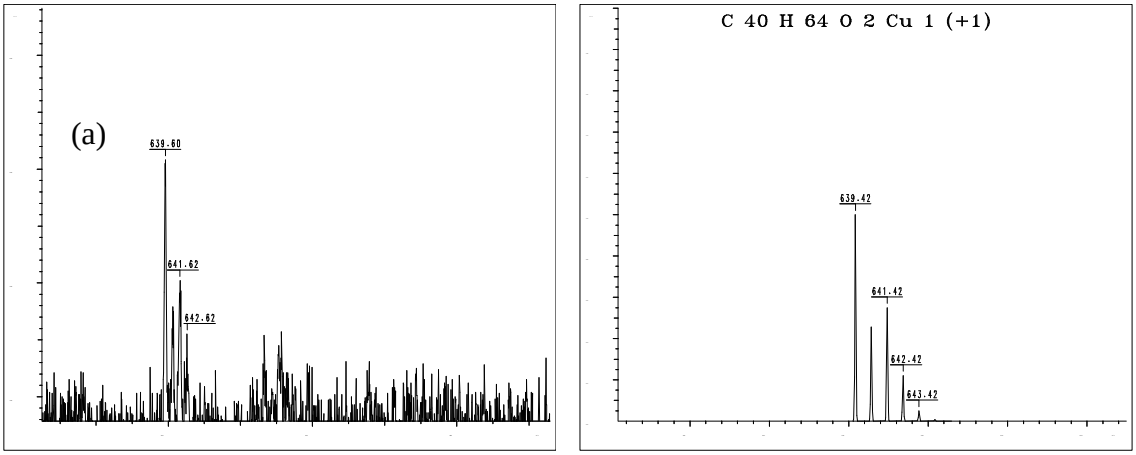


Figure II.32 Distribution isotopique observée (a) et simulée (b) d'une molécule de PICT de n = 7 ionisé par le cuivre.

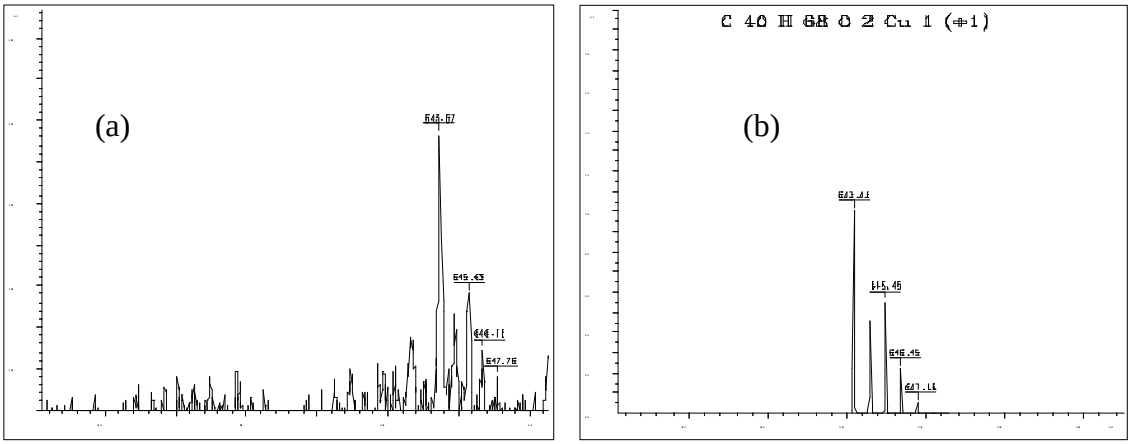


Figure II.33 Distribution isotopique observée (a) et simulée (b) d'une molécule de PIHT de n = 7 ionisé par le cuivre.

Le spectrogramme du PIHT modifié par un excès d'isocyanate de phényle présente, hormis les pics désirés, des pics à M + 16 et à M + 32 comme dans le cas des PICT et PIHT (Annexe II.2). Ceci nous permet de confirmer, d'une part, la structure chimique du PIHT et, d'autre part, que les pics à M + 16 et à M + 32 correspondent bien à des motifs époxydés et non pas à des extrémités différentes.

Le spectrogramme (Figure II.34) du PIHT époxydé à 10% présente un nombre plus important de pics, séparés par 16 unités de masse ; certains pics possèdent une distribution isotopique plus large et correspondent au chevauchement des pics à M + 64 (chaîne à quatre motifs époxydés) avec les pics à M + 68 (chaîne à un motif isoprène supplémentaire) (Annexe II.3).

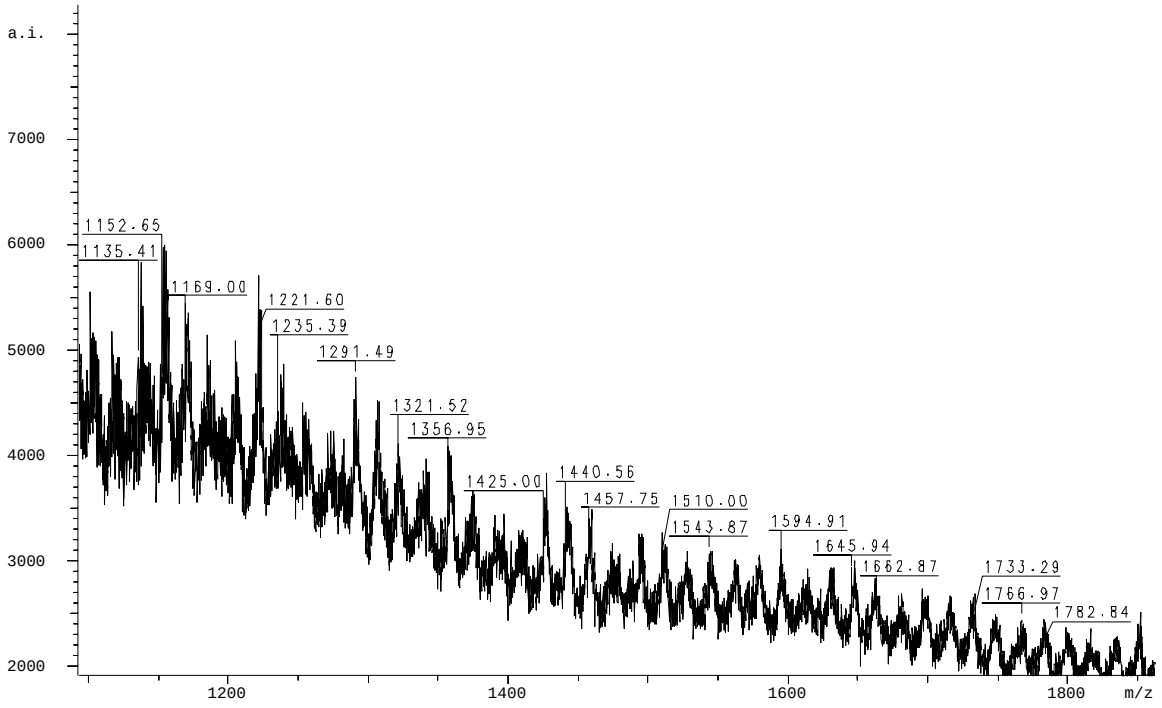


Figure II.34 Spectrogramme obtenu par MALDI-TOF MS d'un PIHT époxydé à 10%.

Le spectrogramme du PIHT hydrogéné à 90% (Figure II.35) est beaucoup plus complexe, la différence entre deux pics consécutifs varie entre 71 et 75. Cette variation s'explique par le fait que chaque signal est un massif contenant un ensemble de pics correspondant à des chaînes ayant le même nombre total de motifs mais un nombre différent de motifs hydrogénés. Le chevauchement de ces pics ainsi que leurs distributions isotopiques auraient pour effet de modifier l'emplacement du pic le plus intense (majoritaire) d'un massif

à un autre. Nous avons tenté de mettre en évidence ce phénomène en utilisant un programme de simulation que nous avons conçu. Ce programme repose sur deux hypothèses :

- une distribution en masse de type Poisson ou Gauss.
- pour un nombre I de chaînes ayant un nombre n de motifs, les chaînes à n-1 motifs hydrogénés sont les plus abondantes ; l'abondance des chaînes à n-j (avec j = 0, 2, 3, …, n) motifs hydrogénés est introduite par tâtonnement de manière à ce que le taux d'hydrogénation soit toujours voisin de 90%.

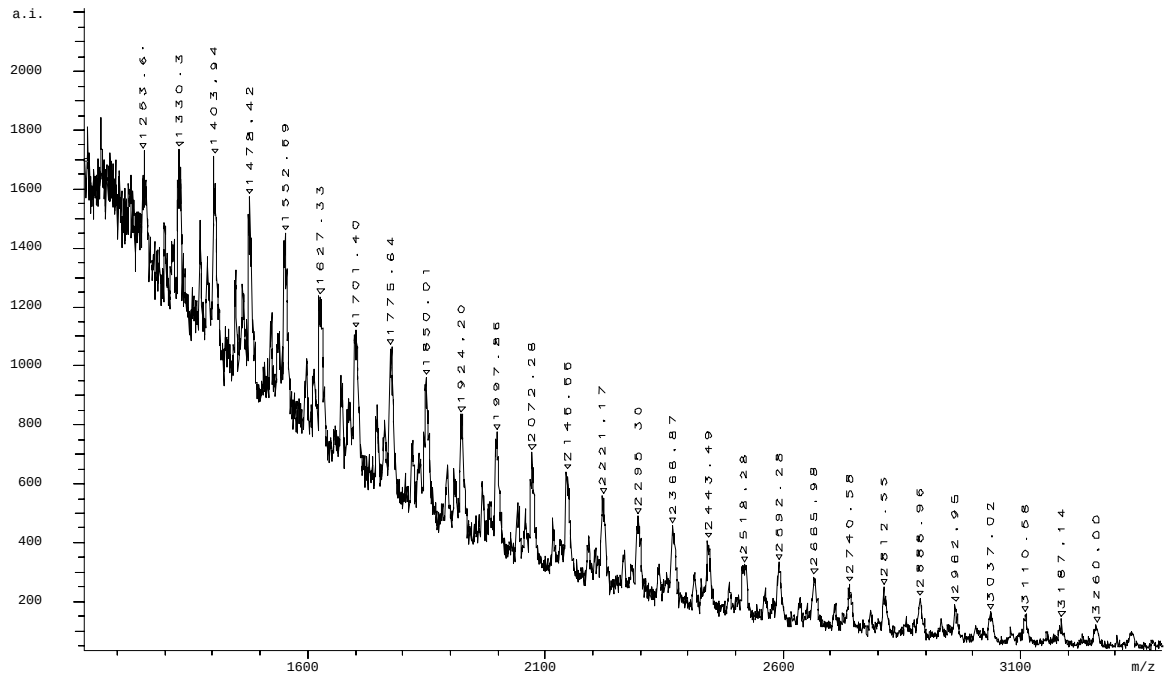


Figure II.35 Spectrogramme obtenu par MALDI-TOF MS du PIHT hydrogéné à 90%.

Le spectrogramme théorique d'un échantillon de PIHT hydrogéné à 90% ionisé par les ions cuivreux et n'incluant pas la distribution isotopique est représenté dans la figure de l'Annexe II.4. La différence entres deux pics homologues consécutifs est de 70, ceci est une conséquence directe de l'hypothèse n° 2 car cette différence variera si l'on modifie le choix de l'emplacement du pic le plus intense. Par ailleurs, nous constatons que chaque pic majoritaire observé correspond à l'un des pics des massifs théoriques ceci nous amène à dire que l'ionisation s'est bien faite par les ions cuivreux. Enfin, nous avons inclus la distribution isotopique de chaque pic du massif dans le spectre théorique, et nous avons remarqué qu'elle avait bien une influence sur l'emplacement du pic majoritaire (Annexe II.4 et II.5).

Par ailleurs, le PIHT hydrogéné à 70% (de masse supérieure) ne donne aucun résultat. Ceci est une conséquence logique du fait que cet oligomère possède à la fois une masse élevée et une structure hydrogénée.

IV.5.2. Analyse des cis-1,4-oligoisoprènes aminotéléchéliques précurseurs de polyurées

Contrairement à ses analogues dépourvus de fonctions amine, les composés aminotéléchéliques donnent de bons résultats avec les ions H^+ en raison de l'affinité accrue des fonctions amine envers ces ions. En effet, l'ionisation du cis-1,4-polyisoprène n-butylaminotéléchélique **13** s'effectue par les protons H^+ en présence et en absence de dopant (Figure II.36). D'autre part, nous pouvons observer que les pics à M + 16 correspondant aux chaînes à un motif époxydé ont des intensités très faibles.

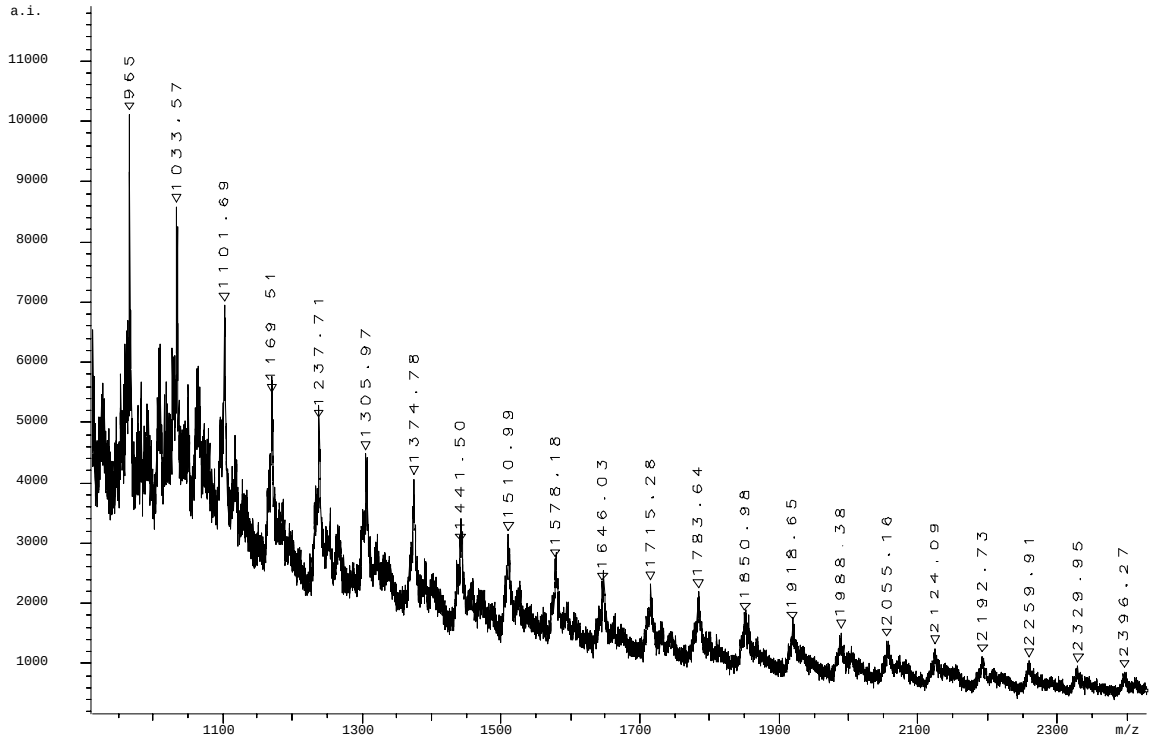


Figure II.36 Spectrogramme obtenu par MALDI-TOF MS du cis-1,4-polyisoprène n-butylaminotéléchélique.

Des résultats similaires sont obtenus dans le cas du cis-1,4-polyisoprène aminotéléchélique (Annexe II.6).

IV.5.3. Analyse des oligoisoprènes hydroxytéléchéliques précurseurs de polyuréthanes réticulés

Les oligoisoprènes hydroxytéléchéliques possédant une fonctionnalité en hydroxyle > 2 localisée en extrémité et le long des chaînes des oligomères ne donne pas de résultats par MALDI-TOF MS.

En revanche, les oligomères possédant une fonctionnalité en hydroxyle > 2 localisée uniquement en extrémité des chaînes sont détectés par MALDI-TOF MS en raison de la présence d'un atome d'azote. Le spectrogramme du composé **22** révèle la présence de deux séries de composés, la première correspondant à la structure escomptée ionisée par les protons de la matrice et la deuxième correspondant au précurseur PICT ionisé par le cuivre (Annexe II.7). Le même résultat est obtenu avec le complexe de bore formé lors de la réduction de **21** par le $NaBH_4$. Ceci indique que ce complexe se détruit dans les conditions d'analyse (Annexe II.7). D'autre part, la présence de la série de pics correspondant aux molécules de PICT, alors que les spectroscopies RMN et IRTF révèlent leur disparition totale, montre encore une fois le caractère qualitatif de la MALDI-TOF MS pour l'analyse de nos produits.

IV.5.4. Analyse des cationomères et de leurs précurseurs

Les cationomères présentent l'avantage d'être indépendants de l'utilisation de dopant de par leur nature ionique. Ainsi, les cationomères synthétisés précédemment et leurs précurseurs ont été analysés par MALDI-TOF MS.

IV.5.4.1. Cas des précurseurs de cationomères (pré-cationomères)

Dans le cas des oligomères possédant des fonctions amine secondaire (composés **37**, **39** et **42**) le résultat est similaire à celui obtenu pour les oligomères aminotéléchéliques (composés **13** et **16**). Effectivement, l'ionisation se fait par les protons de la matrice malgré la présence de $CuCl_2$ (Annexe II.8 et II.9). Les séries de pics obtenues correspondent bien aux structures escomptées ionisées par les protons de la matrice (Annexe II.8 et II.9).

En revanche, dans le cas des oligomères possédant exclusivement une fonction amine tertiaire (composé **28**, **29** et **34**), les spectrogrammes obtenus sont de qualité nettement supérieure (Figure II.37).

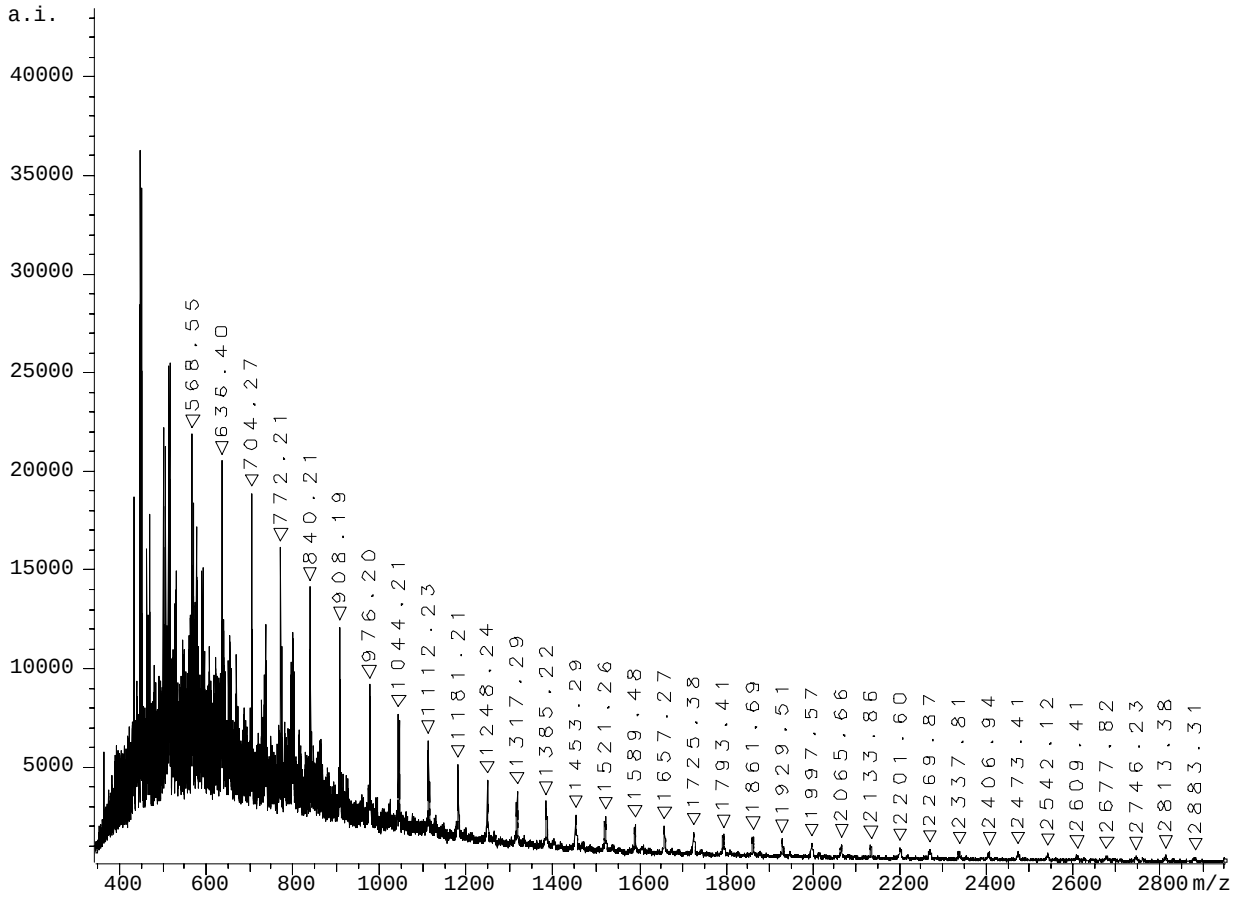


Figure II.37 Spectrogramme obtenu par MALDI-TOF MS du composé **29** ionisé par les protons de la matrice.

Par ailleurs, quel que soit le nombre d'atomes d'azote contenus dans les oligomères, seules des structures monochargées sont détectées (Annexe II.8).

IV.5.4.2. Cas des cationomères monochargés

Les spectrogrammes de ces produits sont obtenus avec une bonne reproductibilité et une bonne résolution (Figure II.38 et Annexe 9). En général, comme dans le cas des oligomères non ioniques, les spectrogrammes présentent un espacement inter-pic égal à la masse du motif isoprène (68 m/z) avec des masses au pic correspondant aux masses des

structures escomptées (Figure II.38 et Annexe 9). Des pics à M + 16 m/z correspondant aux chaînes à un motif époxydé sont parfois observés mais avec une très faible intensité.

Par ailleurs, dans un but de comparaison et en raison des difficultés rencontrées en termes d'ionisation des oligomères non ioniques, notamment dans le cas où la chaîne est modifiée, nous avons synthétisé de nouveaux oligoisoprènes téléchéliques possédant une extrémité ammonium avec des motifs hydrogénés ou époxydés (Schéma II.15).

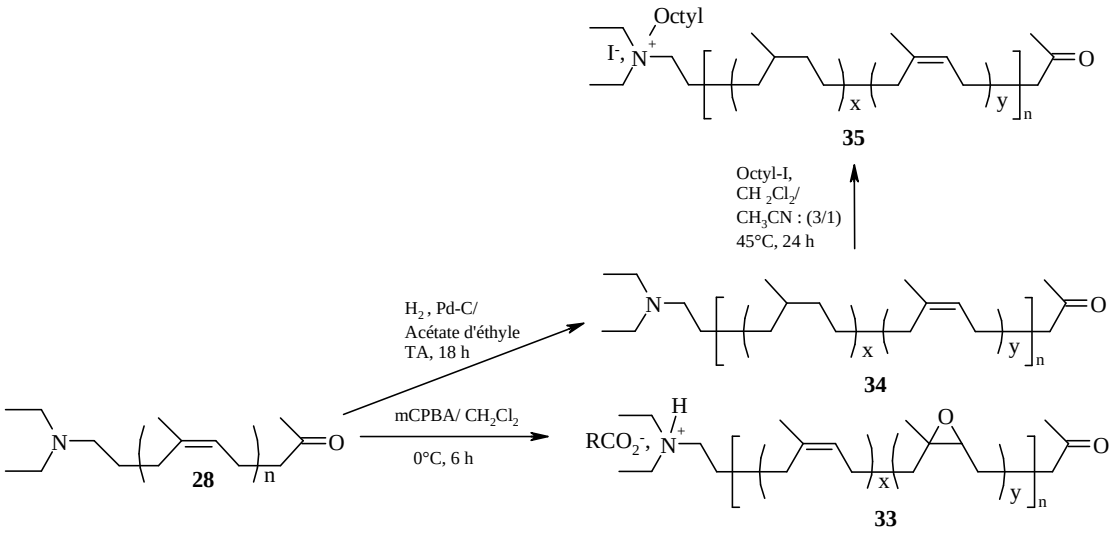


Schéma II.15 Réactions de synthèse de cationomères partiellement époxydés ou hydrogénés.

Ainsi, les doubles liaisons de l'α-diéthylamino, ω-méthyl cétone cis-1,4-polyisoprène **28** ont été hydrogénées à 34% (composé **34**) et époxydées à 10% (composé **33)** selon les modes opératoire utilisés précédemment. Lors de la réaction d'époxydation, l'acide méta-chloro benzoïque formé *in-situ* réagit avec la fonction amine tertiaire en extrémité de chaîne pour donner accès à un sel d'ammonium **33**. D'autre part, la réaction de l'α-diéthylamino, ω-méthyl cétone cis-1,4-polyisoprène hydrogéné avec l'iodure d'octyle permet la formation d'un sel d'ammonium quaternaire en extrémité de chaîne (composé **35**). Les spectres de RMN de ces produits sont représentés en Annexe II.10-II.11.

Comme pour les oligomères non ioniques, la modification chimique des doubles liaisons isopréniques a pour effet de modifier l'espacement inter-pics qui devient égal à 16 m/z dans le cas des oligomères époxydés (Annexe II.11) et à 70 m/z dans le cas des oligomères hydrogénés (Annexe II.12). Les pics observés dans le cas du produit époxydé correspondent à la superposition des chaînes à 1, 2, 3 et 4 motifs époxydés. Dans le cas du produit hydrogéné **35**, seules les populations correspondant à des chaînes totalement

hydrogénées et à leurs analogues avec un motif époxydé ont été observées. Des chaînes non ionisées par l'iodure d'octyle mais par les protons de la matrice ont également été observées (Annexe II.12).

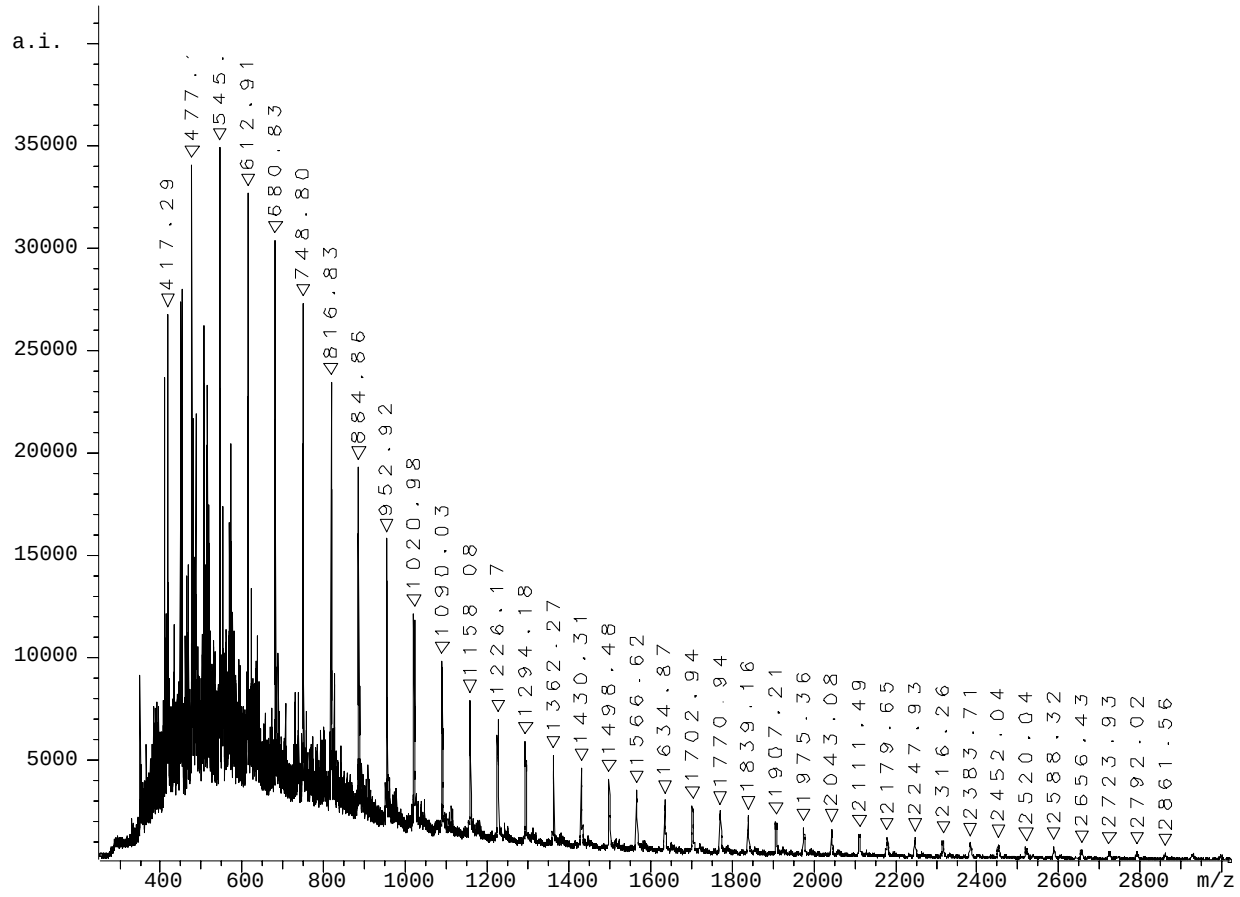


Figure II.38 Spectrogramme obtenu par MALDI-TOF MS du composé **30**.

IV.5.4.3. Cas des cationomères multichargés

Dans le cas des cationomères multichargés, les spectrogrammes obtenus sont plus compliqués à interpréter en raison de la présence de plusieurs séries de pics (Annexe II.14-II.15). Pour la plupart des séries observées, l'espacement entre les pics équivaut à la masse du motif isoprène, ce qui indique une structure monochargée. En effet, un phénomène flagrant de discrimination des structures multichargées est observé. Des exemples de spectrogrammes MALDI-TOF MS des cationomères bichargés (composés **40**) et trichargés (composé **43**) sont représentés en Annexe II.13.

V. Conclusion

Cette étude nous a permis de vérifier la reproductibilité de la réaction de dégradation contrôlée du cis-1,4-polyisoprène de haute masse molaire sur des prises d'essais variables. L'étude de la structure chimique des oligoisoprènes carbonyltéléchéliques (PICT) **3** a été complétée et approfondie. De plus, des PICT **3** de masse molaire de l'ordre de 5000 Eq. PS et d'indice de polymolécularité de 1,8 ont été obtenus en utilisant du cis-1,4-polyisoprène partiellement époxydé **2** à 2%.

La réduction des fonctions carbonyle en fonctions alcool par l'action du $NaBH_4$ donne accès à des oligoisoprènes hydroxytéléchéliques (PIHT) **4** possédant une fonctionnalité stricte de 2 et des masses molaire de 2000 et 5000 Eq. PS. Ces nouveaux oligomères ont été modifiés le long de la chaîne par des réactions d'hydrogénation catalytique ou d'époxydation à différents taux.

L'étude de la réactivité des deux groupements hydroxyle en extrémités de chaîne vis-à-vis des fonctions isocyanate a été menée. Un monoisocyanate (l'isocyanate de phényle) ainsi que des diisocyanates en défaut (MDI et H_{12}MDI) ont été utilisés à cet effet. Un suivi RMN ^{1}H de la réaction catalysée par un dérivé stannique (DBTL) a été réalisé pour différents rapports [NCO]/[OH]. Dans tous les cas, une hétéroréactivité des fonctions alcool en extrémités a été mise en évidence. Vis-à-vis des diisocyanates en défaut la différence de réactivité est telle que l'on obtient majoritairement, voire exclusivement dans le cas du H_{12}MDI, des oligomères PIHT-diisocyanate-PIHT à extrémités alcool secondaire. Ces oligomères présentent des masses quasiment doublées par rapport aux masses des précurseurs.

Des oligoisoprènes aminotéléchéliques précurseurs de polyurées ont été préparés selon deux voies de synthèse. La première consiste en une réaction d'amination réductrice donnant accès à des fonctions amine secondaire en extrémités de chaînes. La deuxième fait intervenir une réaction de substitution nucléophile par l'azoture des fonctions hydroxyle du PIHT après mésylation ; la réduction des fonctions azoture par l'eau en présence de la triphénylphosphine donne accès à des extrémités amine primaire.

Des cis-1,4-polyisoprènes multifonctionnels possédant des fonctionnalités en hydroxyle supérieures à 2 ont été élaborés. Deux catégories d'oligomères peuvent être

distinguées. Dans la première, les groupements hydroxyle se localisent le long et en extrémités de la chaîne alors que dans la deuxième ces groupement se localisent uniquement en extrémités de chaîne. L'incorporation des fonctions hydroxyle le long de la chaîne s'effectue par la transformation des fonctions époxyde du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique partiellement époxydé **5** en fonctions alcool tertiaire ou allylique dans des conditions appropriées. Les oligomères de la deuxième catégorie sont obtenus après des réactions d'amination réductrice de la fonction aldéhyde du PICT **3** avec des réactifs possédant à la fois des fonctions amine et hydroxyle ou bien des fonctions amine et ester. Les oligomères issus de cette étape subissent une réaction de réduction par $LiAlH_4$ pour donner accès à un oligomère possédant trois fonctions hydroxyle en extrémités. Si une réaction d'amination réductrice à l'aide de l'éthylène diamine est réalisée avant l'étape de réduction, un oligomère de masse doublée, possédant quatre fonctions hydroxyle en extrémités et deux fonctions amine secondaire au milieu de la chaîne **25** est obtenu.

Deux voies de synthèse de précurseurs de polyuréthanes bioactifs comportant des fonctions ammonium quaternaire ont été utilisées. La première fait intervenir sur les fonctions carbonyle du PICT **3** des réactions d'amination réductrice suivies parfois par des réactions de réduction. Des cationomères hydroxytéléchéliques sont obtenus à l'issue de ces réactions. La deuxième voie a consisté en l'introduction des fonctions ammonium quaternaire le long des chaînes des oligomères. Quelques méthodes, à savoir des réactions d'addition radicalaire sur les doubles liaisons carbone-carbone et des réactions d'addition nucléophile sur les motifs époxyde, ont été utilisées sans succès.

Enfin, l'utilisation de la spectrométrie MALDI-TOF MS en complément des méthodes classiques de caractérisation (RMN, IRTF, CES) a permis, outre la mise en évidence des structures escomptées, la détection de traces de produits secondaires. De plus, l'incorporation en extrémités de chaîne d'une seule fonction amine tertiaire ou de fonctions ammonium lui correspondant a permis une nette amélioration de la résolution spectrale et a donné des résultats plus concordant avec ceux obtenus par RMN et IRTF du point de vue quantitatif. Ceci ouvre des perspectives intéressantes quant à la caractérisation des polydiènes et spécialement ceux subissant des modifications chimiques le long de la chaîne.

Références bibliographiques

[1] S. Gillier- Ritoit, Réactions de coupure de chaînes pour la valorisation des polyisoprènes sous forme de cis-1,4-oligoisoprènes téléchéliques ; Application au latex de caoutchouc naturel, thèse de l'Université du Maine, Le Mans , 2001.

[2] S. Gillier-Ritoit, D. Reyx, A. Laguerre, I. Campistron, R.P. Singh, J. Appl. Polym. Sci., **87(1)**, 42, 2003.

[3] J.C. Brosse, I. Campistron, D. Derouet, A. El Hamdaoui, S. Houdayer, S. Ritoit-Gillier, J. Appl. Polym. Sci., **78**, 1461-1477, 2000.

[4] A. Trogé, DEA de l'Université du Maine, Le Mans, 2003.

[5] O. Lépine, DEA de l'Université du Maine, Le Mans, 2003.

[6] G. Morandi, DEA de l'Université du Maine, Le Mans, 2004.

[7] R. Jellali, DEA de l'Université du Maine, Le Mans, 2005.

[8] I.R. Gelling, M. Porter, Naturel Rubber Science and Technology, chap 10 (A.D. Roberts, Oxford Science, Publication, 1988).

[9] M.C.S Perera, J.A. Elix, J.H. Bradbury, J. Polym. Sci., Part A, **26 (2)**, 637, 1988.

[10] B. George, S.Abraham, N.M. Mathew, Ind. J. Nat. Rubb. Res., **5 (1,2)**, 179,1992.

[11] J.P. Busnel, Polymer, **23**, 139, 1982.

[12] V.P. Boiko, V.K. Grishchenko, Acta polymerica, **36 (9)**, 459-472, 1985.

[13] V.K. Grishchenko, V.P. Boiko, E.I. Svistova, T.S. Yatsimirskaya, V.I. Valuev, T. S. Dmitrieva, J. App. Polym. Sci., **46**, 2081-2087, 1992.

[14] R. S. Mauler, G. B. Gallard, D. Samios, S. Tokumoto, Eur. Polym. Sci., **31 (1)**, 51-55, 1995.

[15] B. Allard-Breton, M. Audenart, Q. T. Pham. Macromol. Chem. Phys., **197**, 1651-1660, 1996.

[16] P. B. Olson, J. G. Gagnon, A. Mendel, Anal. Chem., **44 (1)**, 182-184, 1972.

[17] F. F. –L. Ho, Anal. Chem. , **45 (3)**, 603-605, 1973.

[18] G. Le, Amélioration des propriétés choc d'une matrice polyamide -12 par dispersion réactive d'un élastomère liquide, thèse de l'Université de CAEN, 2001.

[19] G. Fages, Q. T. Pham, Makromol. Chem., **179**, 1011-1023, 1978.

[20] Q. T. Pham, Makromol. Chem., **180**, 397-409, 1979.

[21] Pham QT. Trends in Analytical Chemistry, **2(3)**, 67, 1983.

[22] G. Fages, Q. T. Pham, Macromol. Chem., **180**, 2435-2445, 1979.

[23] S. L. Manatt, J. A. C. S., **88 (6)**, 1323-1324, 1966.

[24] I. Deschères, O. Païssé, J.-N. Colonna-Ceccaldi, Q.-T.Pham, Makromol. Chem., **188**, 583-591, 1987.

[25] C. Pinazzi, G. Legeay, J.-C. Brosse, Makromol. Chem., **176**, 1307-1322, 1975.

[26] R.S. Mauler, G.B. Galland, D. Samios, S. Tokumoto, Eur. Polym. Sci., **31(1)**, 51-55, 1995.

[27] K.C. Ramey, M.W. Hayes, A.G. Altenau. Macromolecules, **6(5)**, 795, 1973.

[28] C.F. Lane. Synthesis, 135, 1975.

[29] V.A. Tarasevich, N.G. Koslov. Russ Chem Rev, **68**, 55, 1999.

[30] E.W. Baxter, A.B. Reitz, Org React : Wiley, 59, 1, 2002.

[31] F. Abdel-Magid, K.G. Carson, B.D. Harris, C.A. Maryanoff, R.D. Shah. J Org Chem, **61**, 3849, 1996.

[32] S. Zalipsky, R. Seltzer, S. Menon-Rudolph. Biotechnol Appl Biochem, **15**,100, 1992.

[33] A. Nathan, D. Bolika, N. Vyavahare, S. Zalipsky, J. Kohn. Macromolecules, 25, 4476, 1992.

[34] D. Derouet, J.C. Brosse, A. Challioui, Eur. Polm. J., **37(7)**, 1327-1337, 2001.

[35] T. W. Greene et P. G. M. Wuts protective groups in organic synthesis, seconde édition, John Wiley and sons, Inc, 1991.

[36] J.A. Grapski, S.L. Cooper, Biomaterials, **22**, 2239-2246, 2001.

[37] T.T. Wang, Q.L. Iou, Chemical Engineering Journal, **87**, 197-206, 2002.

[38] J. March. Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure, 4ème édition, John Wiley and sons, Inc, 1992.

[39] S. F. Macha, P. A. Limbach, Current Opinion in Solid State in Materials Science, **6**, 213-220, 2002.

[40] M. Karas, U. Bahr, F. Hillenkamp, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process, **32**, 231, 1989.

[41] M. Guilhaus, J. Mass Spectro., **30**, 1519, 1995.

[42] R. Kaufmann, B. Splenger, F. Lutzenkirchen, Rapid Commun. Mass Spectrom, **7**, 902, 1993.

[43] E. de Hoffmann, J. Charette, V. Stroobant, Spectrométrie de masse cours et exercices corrigés, 2ème Eddition, DUNOD, Paris, 1999.

[44] J. Zhang, V. Frankevich, R. Knochenmuss, S. D. Friess, R. Zenobi, J Am Soc Mass Spectrom, **14**, 42-50, 2003.

[45] C. N. McEwen, C. Jackson, B. S. Larsen, Int J Mass Spectrom Ion Processes, **160**, 94-387, 1997.

[46] H. C. M. Byrd, C.N. McEwen, Anal Chem, **72**, 76-4568, 2000.

[47] H. J. Räder, W. Schrepp, Acta Polymer., **49**, 272-293, 1998.

[48] D. C. Schriemer, L. Li, Sample preparation and desorption / ionization issues. Anal Chem, **69**, 75-4169, 1997.

[49] D. C. Schriemer, L. Li, Instrumental issues. Anal Chem, **69**, 83-4176, 1997.

[50] W. Yan, J. A. Gardella, Jr. Troy And D. Wood, J Am Soc Mass Spectrom, **13**, 914-920, 2002.

Chapitre III- Synthèses et propriétés de nouveaux polyuréthanes

I. Introduction

Après avoir décrit la synthèse et la caractérisation des différents oligoisoprènes téléchéliques issus de la modification chimique du cis-1,4-polyisoprène carbonyltéléchélique, nous présentons, dans ce chapitre, l'utilisation de ces composés dans la synthèse de nouveaux matériaux polymère. Ainsi, la réaction des fonctions alcool et/ou amine, portées par ces oligomères, avec des diisocyanates ou des polyisocyanates permet l'obtention de différents types de matériaux polyuréthane ou polyurée.

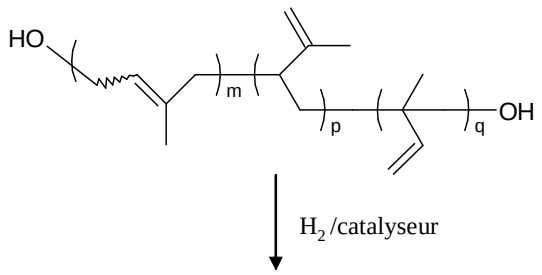
Les polyuréthanes élaborés dans le cadre de ce travail sont classés selon leurs architectures et leurs comportements thermo-mécaniques attendus en deux grandes catégories : les élastomères de polyuréthanes (linéaires ou réticulés, section I) et les élastomères de polyuréthanes thermoplastiques (section II). Les polyurées obtenues sont décrites dans la dernière partie de ce chapitre.

Les propriétés thermo-mécaniques de ces matériaux ont été évaluées par Analyse Dynamique Thermo-Mécanique (DMTA). Les propriétés thermiques ont été évaluées par analyse enthalpique différentielle (DSC) et par Analyse ThermoGravimétrique (ATG). La spectroscopie IRTF en mode ATR a été nécessaire pour vérifier la fin de la réaction de polyaddition, caractérisée par la disparition totale de la bande caractéristique des isocyanates.

II. Synthèses et propriétés des élastomères de polyuréthane

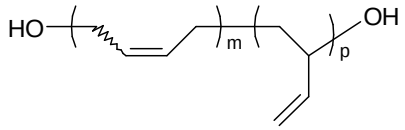
Pour cette catégorie de polyuréthanes, on a fait varier la partie souple des matériaux en utilisant des précurseurs possédant des chaînes de différentes natures, la partie rigide étant constituée de segments polyuréthane résultant de la réaction du TDI avec les fonctions alcool des précurseurs. L'influence de la nature chimique sur les propriétés thermo-mécaniques et thermiques a été étudiée.

De plus, dans le but d'une étude comparative, des polyuréthanes à base d'oligodiènes hydroxytéléchéliques commerciaux ont été synthétisés dans les mêmes conditions (Schéma III.1). D'autre part, afin de mieux comprendre les propriétés des nouveaux polyuréthanes réalisés, des études similaires de propriétés thermo-mécaniques et thermiques ont été menées sur les précurseurs.



Polyisoprène hydroxytéléchélique hydrogéné commercial

(EPOL®, $\overline{f_n}$ = 2,35)



Polybutadiène hydroxytéléchélique commercial

(PBHT R20 LM ®, $\overline{f_n}$ = 2,56)

Schéma III.1 Structures des polydiènes commerciaux utilisés.

Par ailleurs, selon la fonctionnalité en hydroxyle de ces précurseurs, les matériaux polyuréthane élaborés peuvent être linéaires ou réticulés.

II.1. Les élastomères de polyuréthane linéaire

Ce sont des polymères résultant de la réaction d'un oligomère possédant une fonctionnalité en hydroxyle égale à 2 avec un diisocyanate.

II.1.1. Etude des précurseurs

II.1.1.1. Grandeurs molaires moyennes des oligoisoprènes hydroxytéléchéliques utilisés dans la synthèse des PUs

Les valeurs des grandeurs molaires moyennes déterminées par CES des différents précurseurs utilisés dans cette étude sont reportées dans le Tableau III.1 et sont comparées avec celles obtenues par RMN ^{1}H en utilisant les formules suivantes :

$\overline{M_n}$ (PIHT) = $[I_{(C=CH)} / I_{(CH2OH)} / 2] \times 68 + 104$

$\overline{M_n}$ (PIHTE) = $[I_{(C=CH)} / I_{(CH2OH)} / 2] \times 68 + [I_{(CH\ époxyde)} / I_{(CH2OH)} / 2] \times 84 + 104$

$\overline{M_n}$ (PIHTH) = $[I_{(C=CH)} / I_{(CH2OH)} / 2] \times 68 + [2 \times I_{(CH3\ motifs\ hydrogénés)} / (I_{(CH2OH)} \times 3)] \times 70 + 104$

Avec :

$I_{(C=CH)}$: intensité du signal du proton éthylénique à 5,2 ppm.

$I_{(CH2OH)}$: intensité du signal des protons en α des fonctions alcool primaire à 3,68 ppm.

$I_{(CH\ époxyde)}$: intensité du signal des protons du groupement méthénylique du cycle oxirane à 2,69 ppm.

$I_{(CH3\ motifs\ hydrogénés)}$: intensité du signal du proton du groupement méthyle du motif isoprène hydrogéné à 0,84 ppm.

Le rapport moyen $\overline{M_n}$ (RMN) / $\overline{M_n}$ (CES) est de 0,67 dans le cas des oligomères époxydés et non époxydés. Ceci est en bonne cohérence avec le facteur de Benoît B = 0,67. D'autre part, dans le cas des oligomères hydrogénés, ce rapport est de 0,56 comme dans le cas de l'EPOL®.

Tableau III.1 Caractéristiques des oligomères hydroxytéléchéliques.

Oligomère N°	Oligomère code	$\overline{M_n}$ (CES)	Ip	$\overline{M_n}$ (RMN)	$\overline{f_n}$	Structure chimique (*)	T_α (°C)	$T_{Liq-Liq}$ (°C)
4	PIHT,1600	2400	1,80	1600	2,00	100% de motifs cis-1,4-PI	-54	-49
4	PIHT,3600	5000	1,90	3600	2,00	100% de motifs cis-1,4-PI	-43	-26
6	PIHTH,90%	2700	2,10	1500	2,00	90% de motifs cis-1,4-PI hydrogéné, 10% de motifs PI	-48	-38
5	PIHTE,10%	2400	1,90	1700	2,00	90% de motifs cis-1,4-PI, 10% de motifs cis-1,4-PI époxydés	-42	-34
5	PIHTE,15%	2700	1,96	1780	2,00	85% de motifs cis-1,4-PI, 15% de motifs cis-1,4-PI époxydés	-40	-27
5	PIHTE,20%	2600	1,90	1840	2,00	80% de motifs cis-1,4-PI, 20% de motifs cis-1,4-PI époxydés	-34	-24
/	PBHT R20 LM®	2400	2,49	1600 [a]	2,56 [a]	25% de motifs 1,2-PB ; 23% de motifs cis-1,4-PB ; 52% de motifs trans-1,4-[a]	-60	-51
/	EPOL®	4600	2,02	2600 [b]	2,35 [b]	6% de motifs 1,2-PI ; 6% de motifs 3,4-PI ; 32% de motifs cis-1,4-PI ; 56% de motifs trans-1,4-PI Taux d'hydrogénation : 90% [b]	-36	-25

[a] Références [1]-[6]
[b] Références [8]-[11]
(*) PI : polyisoprène ; PB : polybutadiène

II.1.1.2. Etude du comportement thermo-mécanique par DMTA

Les évolutions du module de conservation (E') et de la tangente delta (tan δ) en fonction de la température de quelques oligomères sont représentées dans les Figure III.1 et III.3. Les valeurs des températures de transition mécanique (T_α) et des températures de transition liquide-liquide ($T_{liq-liq}$) sont reportées dans le Tableau III.1.

Comme attendu, on observe une augmentation du plateau caoutchoutique (limité par la transition liquide-liquide à $T_{liq-liq}$) et de la température de transition mécanique T_α avec l'augmentation de la masse molaire des PIHT (Figure III.1).

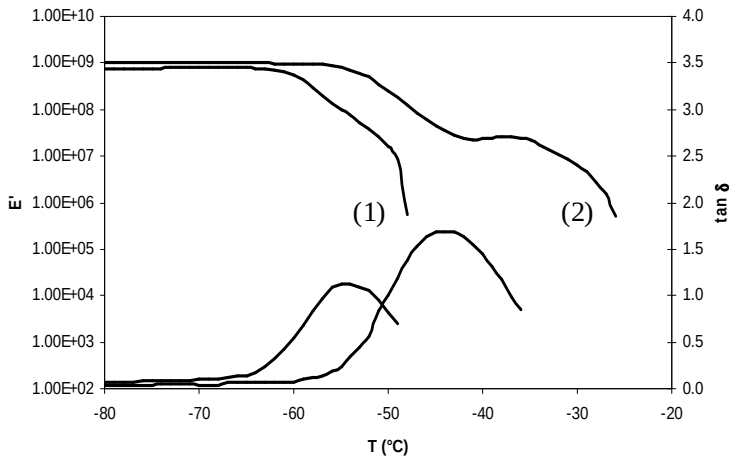


Figure III.1 Comportement thermo-mécanique du : (1) PIHT,1600 (2) PIHT,3600.

De même, la T_α augmente avec le taux d'époxydation pour la série des oligoisoprènes hydroxytéléchéliques partiellement époxydés (Annexe III.1), ceci est vraisemblablement dû à une augmentation des interactions inter-chaîne et de la rigidité des chaînes. De plus, une relation linéaire a été trouvée entre la T_α et le taux d'époxydation (Figure III.2).

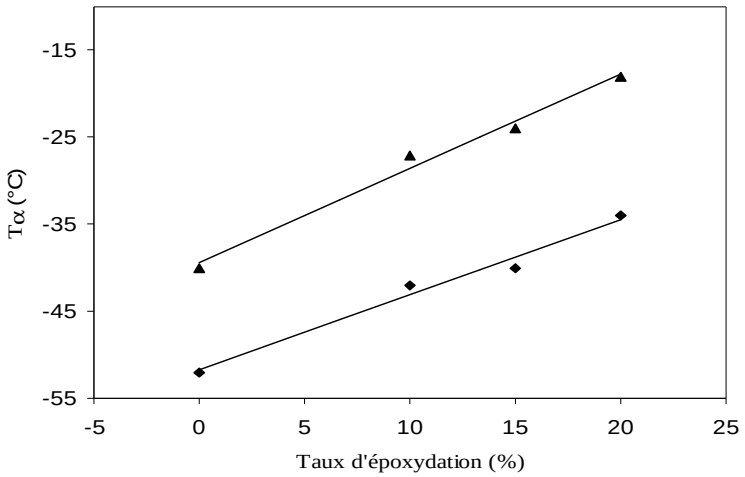


Figure III.2 T_α en fonction du taux d'époxydation (%) : (◆) PIHT époxydés ; (▲) polyuréthanes à base de PIHT époxydés.

Une augmentation de la T_α et de la longueur du plateau caoutchoutique est également observées dans le cas des cis-1,4-oligoisoprènes hydroxytéléchéliques hydrogénés (PIHTH,90% ; Figure III.3, courbe 3) en comparaison avec leurs analogues non hydrogénés (PIHT,1600, Figure III.3, courbe 1).

Par ailleurs, il est intéressant de noter que l'oligobutadiène hydroxytéléchélique à structure désordonnée, PBHTR20LM® (Figure III.3, courbe 7), présente une T_α inférieure à celle du PIHT. Le comportement thermo-mécanique de l'EPOL® (Figure III.3, courbe 8) s'explique par sa masse molaire plus élevée que celle du PIHTH,90% (Figure III.3, courbe 3) ; cet effet est observé précédemment pour la série des PIHT.

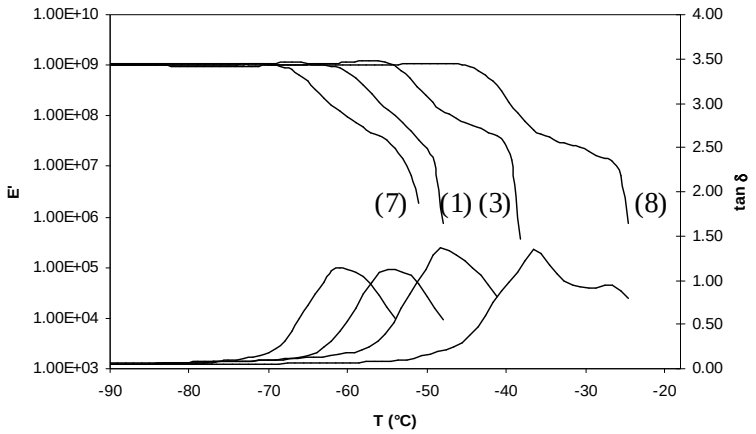


Figure III.3 Comportement thermo-mécanique du : (1) PIHT,1600 ; (3) PIHTH,90% ; (7) PBHT R20 LM® ; (8) EPOL®.

II.1.1.3. Etude de la stabilité thermique par ATG

Des exemples de courbes d'ATG de quelques précurseurs sont présentés dans la Figure III.4. Pour chaque perte en masse, une température caractéristique (T_{max}), correspondant à la vitesse maximum de dégradation, a été déterminée à partir du minimum du pic observé sur la courbe dérivée. Les principaux paramètres ATG sont reportés dans le Tableau III.2.

Pour la série des PIHT, les courbes d'ATG présentent deux étapes (Figure III.4, courbe 1). La première étape correspond à la dégradation des chaînes polyisoprène des oligomères. Il est difficile d'expliquer tous les phénomènes contribuant à la deuxième étape

de dégradation. Néanmoins, le plus probable est que les résidus des oligomères se décomposent lentement par oxydation, ce qui expliquerait la disparition de cette étape sous atmosphère d'azote.

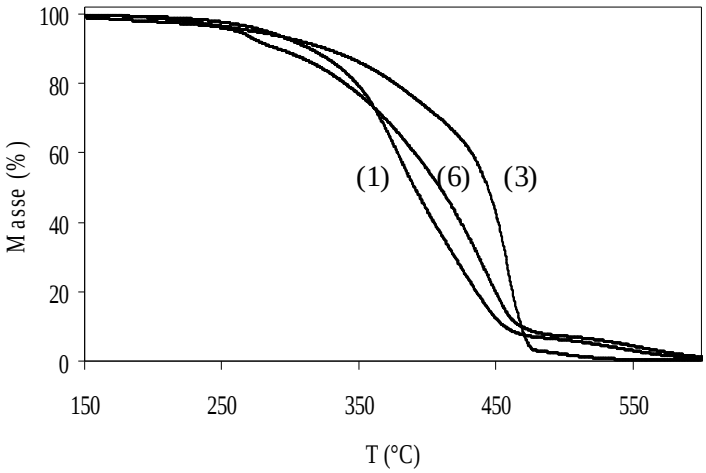


Figure III.4 Dégradation thermique sous air de : (1) PIHT,1600 ; (6) PIHTE,20% ; (3) PIHTH,90%.

Tableau III.2 Températures caractéristiques (T_{max}) et pertes en masse lors des étapes de dégradation des différents précurseurs.

Code de l'Oligomère	Etapes de dégradation thermique					
	1ère étape		2ème étape		3ème étape	
	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)
PIHT,1600	380	93,1	539	6,7	/	/
PIHT,3600	383	92,5	538	6,6	/	/
PIHT,90%	458	97,0	497	2,9	/	/
PIHTE,10%	305	5,8	390	80,4	588	8,1
PIHTE,15%	297	7,4	402	85,7	688	8,1
PIHTE,20%	270	9,9	441	82,6	556	6,7
PBHT R20 LM®	489	92,8	530	6,6	/	/
EPOL®	428	97,2	505	2,5	/	/

Par ailleurs, la masse molaire des PIHT n'a aucune influence sur la dégradation thermique. En effet, le PIHT,1600 et le PIHT,3600 présentent quasiment les mêmes courbes en ATG (Annexe III.1).

La dégradation thermique de l'oligomère hydrogéné PIHTH,90% s'effectue également en deux étapes (Figure III.4, courbe 3). Dans la première, la T_{max} est notablement supérieure à celle de son analogue non hydrogéné bien que les courbes ATG se superposent jusqu'à 300°C. La deuxième est une étape d'oxydation à l'oxygène de l'air ; la contribution de cette étape est inférieure à celle observée dans le cas des PIHT, ceci est vraisemblablement dû à la diminution de la concentration des doubles liaisons C=C.

Dans le cas des cis-1,4-oligoisoprènes hydroxytéléchéliques époxydés PIHTE, les courbes de dégradation thermique présentent une étape supplémentaire, c.à.d. trois étapes (ex : PIHTE,20% : Figure III.4, courbe 6). Cette étape, qui précède celle de la dégradation des chaînes polyisoprène, correspond probablement à l'évaporation de petites molécules résultant de la dégradation de motifs époxydés voisins ou localisés en extrémités de chaîne. Les réactions de réticulation, résultant de l'ouverture des époxydes à haute température, peuvent avoir lieu et engendrer une augmentation de la stabilité thermique observée dans la deuxième étape.

A 700°C, les oligomères sont complètement dégradés.

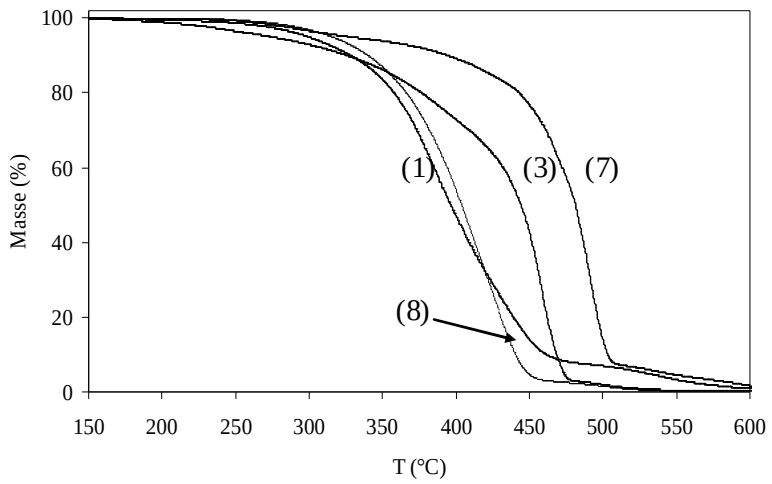


Figure III.5 Dégradation thermique sous air : (1) PIHT,1600 ; (3) PIHTH,90% ; (7) PBHT R20 LM® ; (8) EPOL®.

La Figure III.5 montre les courbes ATG des oligomères commerciaux l'EPOL® et le PBHTR 20 LM® comparées à celles des PIHT,1600 et PIHTH90%, respectivement. La stabilité thermique est fortement dépendante des structure chimiques des oligomères.

En effet, en raison de l'absence du groupement méthyle dans ses unités répétitives, le PBHT R20 LM® est le plus stable (Figure III.5, courbe 7). Inversement, la stabilité thermique de l'EPOL® est inférieure à celle du PIHTH,90% et est similaire à celle du PIHT,1600. Ce résultat s'explique par la présence dans la structure chimique de cet oligomère de groupements pendants (groupements alkyle et hydroxy alkyle) résultant des motifs 1,2 et 3,4 majoritairement hydrogénés.

II.1.2. Synthèse et propriétés des élastomères de polyuréthane linéaire

II.1.2.1. Synthèse

Les cis-1,4-oligoisoprènes hydroxytéléchéliques (PIHT,1600 et PIHT,3600) ainsi que leurs analogues hydrogénés (PIHTH,90%) et époxydés (PIHTE,10%, PIHTE15%, PIHTE20%) ont été mis en réaction avec le toluène 2,4-diisocyanate pour donner accès à des élastomères de polyuréthane. Ces matériaux ont été préparés par le procédé d'évaporation de solvant sous atmosphère d'argon à température ambiante. Les matériaux obtenus ont été ensuite étuvés à 60°C pendant 12 heures afin d'éliminer toute trace de solvant (Schéma III.2).

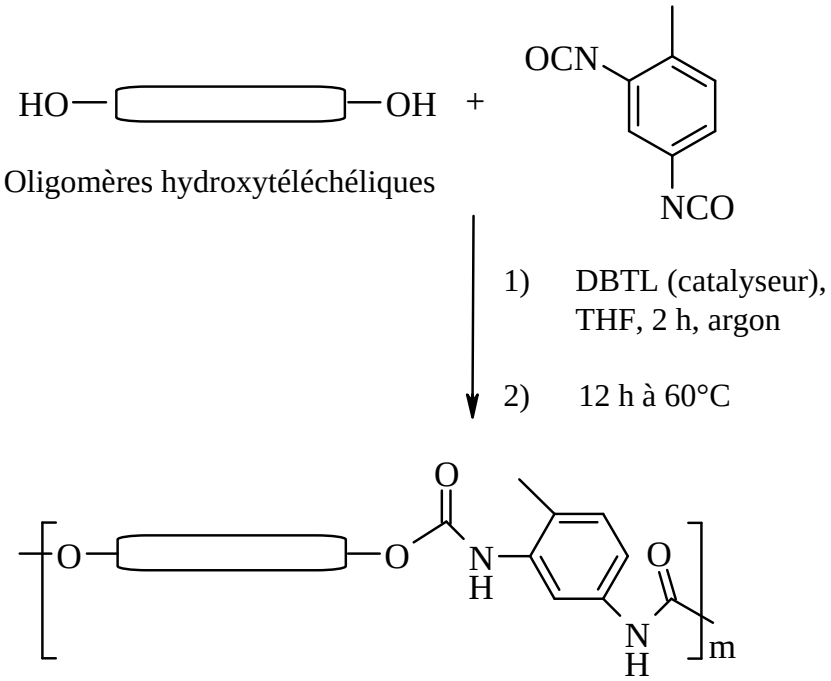


Schéma III.2 Réaction de synthèse des polyuréthanes linéaires.

Tableau III.3 Composition et propriétés physiques des polyuréthanes préparés.

Code du polymère	Code du précurseur	% segment dur (a)	% de catalyseur (b)	Apparence (c)	T_α (°C)	Tg (°C)	densité
PU1	PIHT,1600	12,6	2,9	J, S, T	-40	-58	0,994
PU2	PIHT,3600	5,7	1,4	J, S, T	-46	< -58	0,939
PU3	PIHTH,90%	13,7	3,3	J, S, T	-40	-58	0,945
PU4	PIHTE,10%	11,1	2,7	B, S, O	-27	-42	1,010
PU5	PIHTE,15%	10,7	2,6	B, S, O	-24	-39	1,013
PU6	PIHTE,20%	10,3	3,0	B, S, O	-18	-37	1,024
PU7	PBHT R20 LM®	19,4	3,7	B, S, T	-42	< -58	0,990
PU8	EPOL®	14,9	2,0	J, S, T	-32	-45	0.934

(a) % segment dur = [masse du TDI/masse totale] × 100
(b) % catalyseur = [masse du catalyseur/masse totale] × 100
(c) J : jaune ; B : brun ; S : souple ; T : transparent ; O : opaque

Le rapport [NCO]/[OH] optimum expérimental pour qu'une consommation quantitative des fonctions alcool soit obtenue est de 1,2.

Aucune mesure de masse molaire n'a pu être réalisée en raison d'une insolubilité partielle de ces polymères dans les meilleurs solvants de leurs précurseurs. Des réactions secondaires des isocyanates, telle que la formation des allophanates, ou une forte agrégation des segments durs en plus d'une masse molaire importante peuvent être les raisons de cette solubilité partielle. En effet, la présence de microgels dans le milieu, malgré les tentatives d'amélioration de la solubilité par l'ajout de LiCl afin de détruire les liaisons hydrogène, ne permet ni des mesures fiables en viscosimétrie ni la filtration du milieu pour les analyses par CES.

Néanmoins, les analyses RMN ^{1}H du milieu partiellement soluble met en évidence la disparition des signaux des protons en α et en β des fonctions alcool des précurseurs. Les signaux correspondant aux segments durs sont détectés entre 4 et 5 ppm avec des résolutions et des intensités inférieures à celles des signaux des extrémités du précurseur, ceci est dû à leur faible solubilité dans le $CDCl_3$ (Annexe III.2).

Par ailleurs, dans le but d'une étude comparative, des polyuréthanes à base d'EPOL® et de PBHT R20LM® ont été élaborés dans les mêmes conditions. Ces matériaux sont complètement insolubles dans les solvants de leurs précurseurs.

L'analyse IRTF en mode ATR des différents matériaux révèle l'existence de bandes d'absorption vers 3300 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence des groupements N-H et C=O des fonctions uréthane. La bande d'absorption des fonctions NCO qui apparaît initialement vers 2270 cm^{-1} n'est plus observée, ceci indique que la réaction de polyaddition donnant accès aux polyuréthanes est complète. D'autre part, lorsque la masse molaire du PIHT diminue, le pourcentage des fonctions uréthane (segments durs) augmente conduisant, comme attendu, à une augmentation des intensités des bandes caractéristiques de ces fonctions (Annexe III.3).

II.1.2.2. Etude du comportement thermo-mécanique par DMTA

Les courbes de DMTA montrant l'évolution du module de conservation (E') et de la tangente delta (tan δ) en fonction de la température de quelques polyuréthanes sont représentées dans les Figures III.6 à III.10. Dans tous les cas, une seule température de transition mécanique (T_α) est observée. Cette température est associée à la transition vitreuse des segments souples (cis-1,4-polyisoprène modifié ou non) des matériaux polyuréthane.

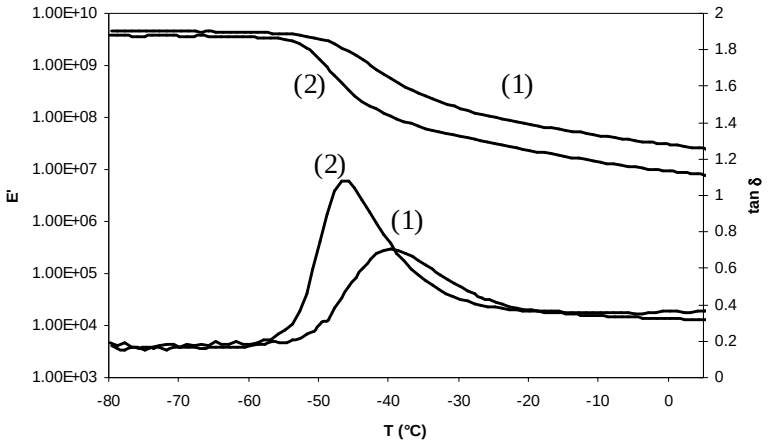


Figure III.6 Comportement thermo-mécanique de : (1) PU1 ; (2) PU2.

La Figure III.6 montre l'influence de la masse molaire des précurseurs (PIHT) sur le comportement thermo-mécanique des PUs. Le résultat est opposé à celui obtenu avec les précurseurs. En effet, lorsque cette masse molaire augmente la distance entre deux nœuds consécutifs du réseau physique augmente engendrant une diminution dans les valeurs du module E' au plateau caoutchoutique et de la T_α des segments souples. De plus, l'augmentation de la valeur de la tan δ_{max} témoigne d'une augmentation du pouvoir amortissant. Ces résultats sont en cohérence avec ceux des travaux de B. S. Lee *et al* [12] en termes d'augmentation du module élastique avec la proportion des segments durs dans le matériau.

Le comportement thermo-mécanique des polyuréthanes à base des oligomères époxydés (Figure III.7) est analogue à celui de leurs précurseurs. En effet, une relation linéaire entre la T_α des segments souples et le taux d'époxydation a été définie avec une augmentation moyenne de 16°C dans les valeurs de la T_α (Figure III.2). Cette augmentation est due à l'atténuation des mouvements moléculaires après polymérisation. Ces mouvements sont d'autant plus affaiblis que le taux d'époxydation augmente en raison de l'accentuation de la rigidité des chaînes et des interactions intermoléculaires (Figure III.2).

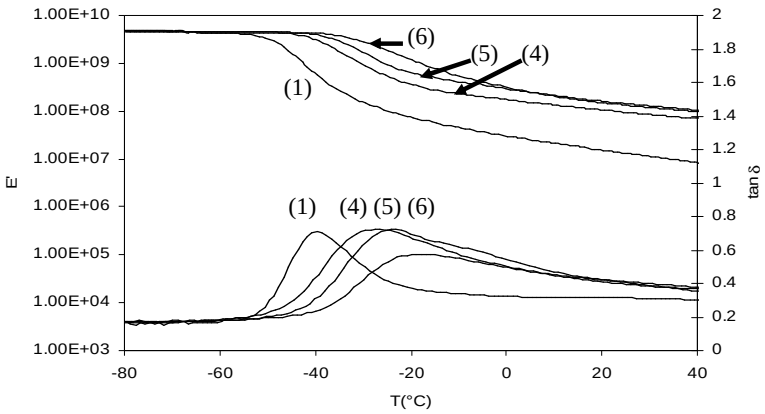


Figure III.7 Comportement thermo-mécanique de : (4) PU3 ; (5) PU8 ; (6) PU6 et (1) PU1.

Dans le cas du PU à base de PBHT R20 LM® (PU7), la fonctionnalité en hydroxyle de son précurseur étant supérieure à 2, on obtient un matériau réticulé. Les courbes obtenues par DMTA (Figure III.8) mettent en évidence des valeurs supérieures du module E' au plateau caoutchoutique et surtout de la température de percement du matériau (longueur du plateau caoutchoutique) par rapport à celle du PU à base de PIHT (PU1). Cependant, une valeur plus faible de la T_α est observée pour le PU7. En revanche, cette différence de T_α entre le PU1 et

PU7 est inférieure à celle observée dans le cas de leurs précurseurs. Par ailleurs, dans le cas du PU1, le pouvoir amortissant est plus élevé et le pic de tan δ est plus étroit en raison de la structure chimique bien définie du PIHT.

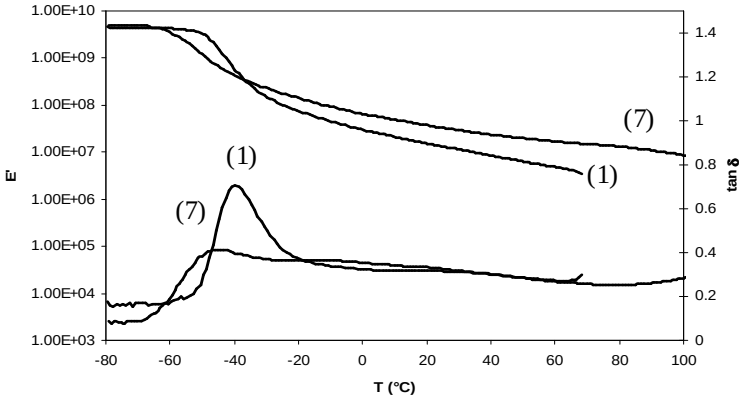


Figure III.8 Comportement thermo-mécanique de : (7) PU7 ; (1) PU1.

Comparé au PU1, le polyuréthane PU3 à base du précurseur hydrogéné (PIHTH90%) présente (Figure III.9) un module E' au plateau caoutchoutique supérieur et une tan δ_{max} légèrement inférieure, la T_α étant similaire.

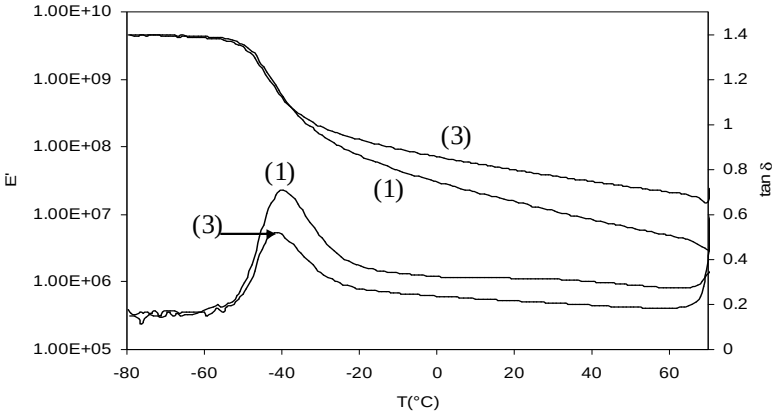


Figure III.9 Comportement thermo-mécanique de : (1) PU1 ; (3) PU3.

Pour le PU à base de l'EPOL® (PU8), le résultat est difficilement prévisible en raison de la compétition entre deux phénomènes antagonistes : la structure chimique désordonnée et réticulée, et la masse molaire plus élevée de son précurseur par rapport à celle du PIHTH,90% ou du PIHT. Néanmoins, comparé au PU3, le PU8 présente un module E' au plateau caoutchoutique identique malgré la masse molaire plus élevée de son précurseur. Cependant, en raison de sa structure réticulée, une T_α et une longueur de plateau caoutchoutique plus élevées sont observées.

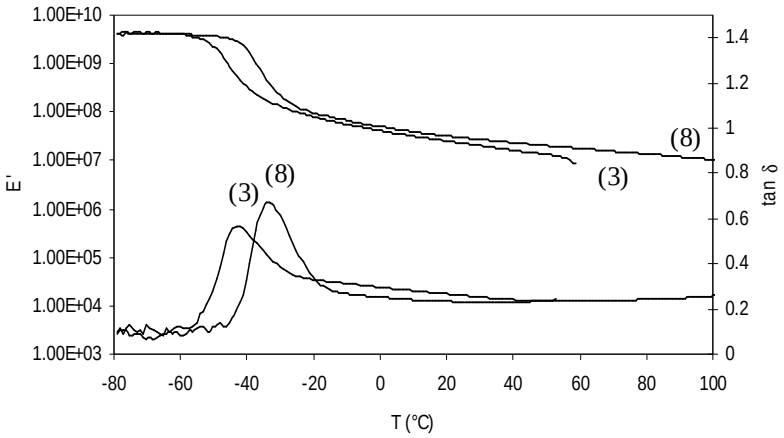


Figure III.10 Comportement thermo-mécanique de : (3) PU3 ; (8) PU8.

II.1.2.3. Etude des propriétés thermiques par DSC

L'analyse enthalpique différentielle des différents matériaux synthétisés ne révèle qu'une seule réponse thermique correspondant à la transition vitreuse des segments souples. Les valeurs des températures de transition vitreuse mesurées sont rapportées dans le Tableau III.3. Ces valeurs sont en cohérence avec celle des températures de transition mécanique T_α avec un écart moyen de 16°C.

II.1.2.4. Etude de la stabilité thermique par ATG

La dégradation thermique des polyuréthanes s'effectue en trois étapes (Annexe III.4). Les courbes indiquent que tous les matériaux sont stables jusqu'à 260°C, puis la première étape de dégradation débute. Cette étape, qui n'est pas présente dans le cas des précurseurs, correspond principalement à la dégradation des segments polyuréthanes. De plus, dans le cas des polyuréthanes à base des PIHT époxydés et comme pour leurs précurseurs, cette étape correspond également à la dégradation des motifs époxyde voisins ou localisés en extrémités de chaîne. La deuxième et la troisième étape correspondent parfaitement à la dégradation des segments souples. Comme observé pour les oligomères, la troisième étape n'a pas lieu sous atmosphère d'azote (ex : pour PU2, Figure III.11).

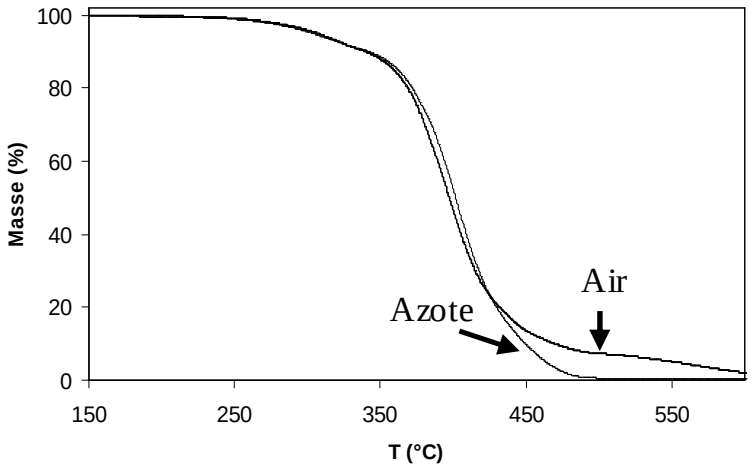


Figure III.11 Dégradation thermique du PU2 sous air et sous azote.

Tableau III.4 Températures caractéristiques (T_{max}) et pertes en masse lors des étapes de dégradation des différents polyuréthanes synthétisés.

Code du polymère	Étapes de dégradation thermique					
	1ère étape		2ème étape		3ème étape	
	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)
PU1	323	15,8	399	75,8	569	6,6
PU2	323	9,1	397	83,3	596	6,7
PU3	323	16,9	461	73,6	570	7,7
PU4	316	15,7	400	70,9	564	9,5
PU5	313	17,2	404	70,2	564	10,6
PU6	312	24,3	403	63,3	567	11,7
PU7	326	17,1	492	71,1	612	11,3
PU8	345	12,2	451	81,5	565	5.8

Dans le Tableau III.4 sont rassemblées les valeurs des pourcentages en perte en masse et les valeurs des températures caractéristiques (T_{max}) correspondant à la vitesse maximum de dégradation. Les (T_{max}) sont déterminées à partir du minimum de la courbe dérivée.

En supposant que les segments durs se dégradent complètement lors de la première étape, on devrait obtenir une relation linéaire entre les valeurs théoriques de perte en masse et le pourcentage de segments durs. De plus, si on tient compte des 6% de contribution de la dégradation des segments cis-1,4-polyisoprènes, déterminés à partir de la courbe ATG du PIHT (Figure III.4, courbe 1) dans cette zone de température, cette relation doit avoir une pente de 1 et une ordonnée à l'origine de 6 (Figure III.12, ligne discontinue).

Expérimentalement, dans le cas des polyuréthanes à base des PIHT et des PIHT hydrogénés (PU1, PU2 et PU3), les valeurs des pertes en masse observées sont inférieures aux valeurs théoriques (Figure III.12), ceci implique que la dégradation des segments durs (polyuréthanes) continue après la première étape.

D'autre part, pour les polyuréthanes à base des précurseurs commerciaux (PU7 et PU8), les valeurs des pertes en masse sont inférieures à la fois aux valeurs théoriques et aux valeurs correspondant aux polyuréthanes linéaires (PU1, PU2, PU3) (Figure III.12). Ceci peut s'expliquer par une stabilité supérieure des fonctions uréthane dans les réseaux tridimensionnels dans lesquels leur mobilité se trouve réduite et leur agrégation accentuée (plus de liaisons hydrogène). La différence microstructurale peut également être à l'origine de cette différence de stabilité thermique.

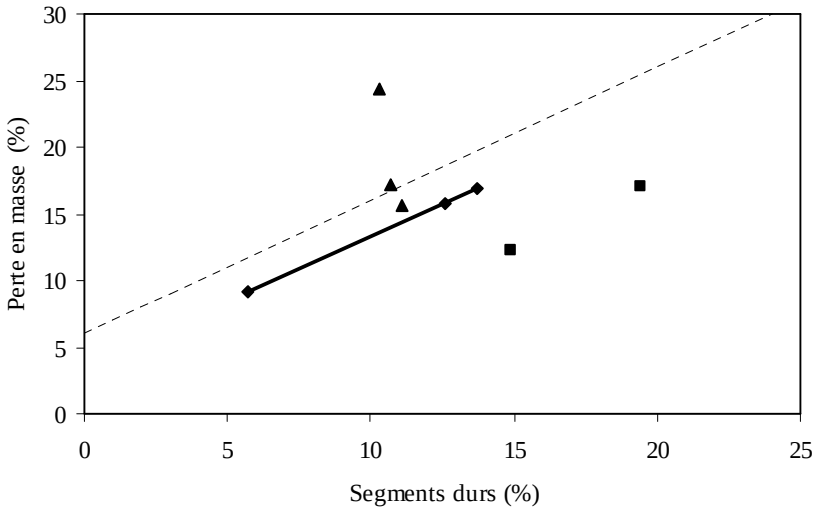


Figure III.12 Perte en masse lors de la première étape (%) en fonction du pourcentage des segments durs (%) : (◆) PU1, PU2, PU3 ; (▲) PU4, PU5, PU6 ; (■) PU7, PU8 ; (----) courbe théorique.

Dans le cas des polyuréthanes à base des précurseurs époxydés (PU4, PU5 et PU6) les valeurs des pertes en masse s'éloignent progressivement de celles des PUs linéaires lorsque le taux d'époxydation augmente (Figure III.12). Ce résultat est une conséquence directe de la contribution de la dégradation des motifs époxydés dans la première étape.

Par ailleurs, Flandrin *et al*. [8] ont étudié le vieillissement thermique à 150°C pendant un mois de l'EPOL® et du polyuréthane à base de ce précurseur. Ils ont trouvé que ces composés étaient plus stables que leurs analogues hydrocarbonés insaturés (PIHT, PBHT, et les polyuréthanes correspondants). Les résultats de cette étude peuvent être extrapolés au

polyuréthane à base de PIHTH,90% (PU3) qui serait plus stable au vieillissement thermique que les PUs à base de PIHT et de PBHT.

II.2. Les élastomères de polyuréthane réticulé

II.2.1. Etude des précurseurs

II.2.1.1. Grandeurs molaires moyennes comparées des oligoisoprènes hydroxytéléchéliques polyfonctionnels

Les valeurs des grandeurs molaires moyennes déterminées par CES des différents précurseurs utilisés dans cette étude sont rapportés dans le Tableau III.5 et sont comparées avec celles obtenues par RMN ^{1}H en utilisant les formules suivantes :

$\overline{M_n}$ (Oligo **22**) = $4 \times [I_{(C=CH)} / I_{(CH2OH)}] \times 68 + 177$

$\overline{M_n}$ (Oligo **25**) = $8 \times [I_{(C=CH)} / I_{(CH2OH)}] \times 68 + 406$

$\overline{M_n}$ (Oligo **18**) = $2 \times [I_{(C=CH)} / I_{(CH2OH)}] \times 68 + [(2 \times I_{(CH3\ alcool\ tertiaire)}) / (3 \times I_{(CH2OH)})] \times 86 + 104$

$\overline{M_n}$ (Oligo **19**) = $2 \times [I_{(C=CH)} / I_{(CH2OH)}] \times 68 + [2 \times I_{(CH3\ et\ \alpha\text{-}CH2\ de\ l'alcool\ allylique)} / (5 \times I_{(CH2OH)})]\ 84 + 104$

Avec :

68 : la masse du motif isoprène.

177, 406, 104 les masses des extrémités.

$I_{(C=CH)}$: intensité du signal du proton éthylénique à 5,2 ppm.

$I_{(CH2OH)}$: intensité des signaux des protons en α des fonctions alcool primaire à 3,63 ppm dans le cas de l'oligomère **22** et **25**, et à 3,68 ppm dans le cas des oligomères **18** et **19**.

$I_{(CH3\ et\ \alpha\text{-}CH2\ de\ l'alcool\ allylique)}$: intensité du signal correspondant aux groupements CH_3 et CH_2 en α de l'alcool allylique majoritaire à 1,59 ppm.

$I_{(CH3\ alcool\ tertiaire)}$: intensité du signal correspondant aux groupements CH_3 en α de l'alcool tertiaire à 1,15 ppm.

Le rapport moyen $\overline{M_n}$ (RMN)/ $\overline{M_n}$ (CES) varie entre 0,64 et 0,72 sauf dans le cas de l'oligomère **25** pour lequel ce rapport est supérieur à 1. Ce résultat est donc différent de celui obtenu dans le cas des cis-1,4-oligoisoprène hydroxytéléchélique non fonctionnalisé le long de la chaîne pour lesquels ce rapport est égal au facteur de Benoît B = 0,67. Cette différence est le fait des variations des volumes hydrodynamiques de ces oligomères après fonctionnalisation.

Tableau III.5 Caractéristiques des oligomères hydroxytéléchéliques fonctionnalisés utilisés.

Oligomère N°	Oligomère code	$\overline{M_n}$ (CES)	Ip	$\overline{M_n}$ (RMN)	$\overline{f_n}$	Structure chimique (*)	T_α (°C)	$T_{Liq-Liq}$ (°C)
22	Oligo**22**	2680	2,08	1929	3,0	100% de motifs cis-1,4-PI Une amine tertiaire	-49	-38
25	Oligo**25**	2400	1,99	3670	4,0	100% de motifs cis-1,4-PI Deux amines secondaires et deux amines tertiaires	-44	-32
18	Oligo**18**,10%	2570	1,87	1650	4,7	90% de motifs cis-1,4-PI 10% de motifs avec des alcools tertiaires	-28	-19
18	Oligo**18**,20%	2500	2,07	1750	7,0	80% de motifs cis-1,4-PI 20% de motifs fonctionnalisés (alcools tertiaires)	-19	-10
19	Oligo**19**	3150	1,95	2150	4,0	90% de motifs cis-1,4-PI ; 8% de motifs fonctionnalisés (alcools allyliques) ; 2% de motifs époxyde	-27	-19

II.2.1.2. Etudes des propriétés thermo-mécaniques

Les évolutions du module de conservation (E') et de la tangente delta (tan δ) en fonction de la température des oligomères hydroxytéléchéliques polyfonctionnels, comparées à celles du PIHT,1600, sont représentées dans les Figures III.13-III.14. Les valeurs des températures de transition mécanique T_α et des températures de transition liquide-liquide $T_{liq-liq}$ sont reportées dans le Tableau III.5.

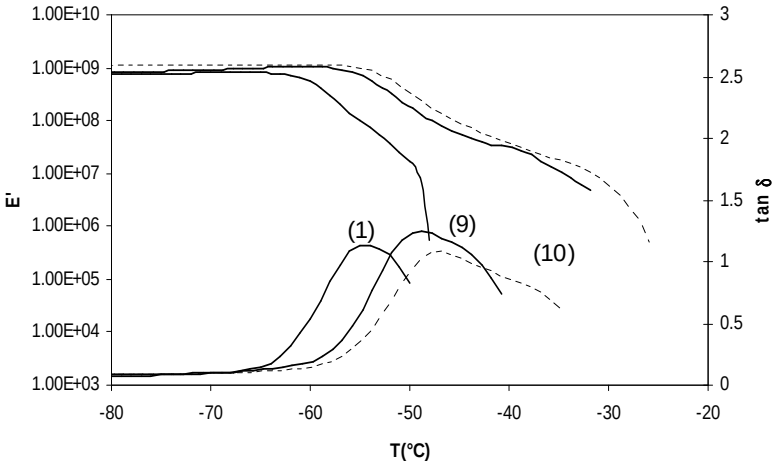


Figure III.13 Comportement thermo-mécanique du : (1) PIHT,1600 ; (9) Oligo**22** ; (10) Oligo**25**.

Comparés au PIHT,1600, les oligomères **22** et **25** présentent des T_α et des longueurs de plateau caoutchoutique (délimitées par la transition liquide-liquide) supérieures. Ceci est imputable, d'une part, à une masse molaire plus élevée dans le cas de l'oligomère **25**, et d'autre part, aux interactions hydrogène entre les fonctions amine et alcool de ces oligomères au niveau de leurs extrémités.

Les oligomères hydroxytéléchéliques fonctionnalisés le long de la chaîne (Oligo**18**,10%, Oligo**18**,20% et Oligo**19**) présentent un comportement thermo-mécanique similaire à celui des oligomères **22** et **25** mais avec une augmentation plus prononcée de la T_α qui est due à la diminution de la flexibilité des chaînes fonctionnalisées et à l'augmentation des interactions entre elles.

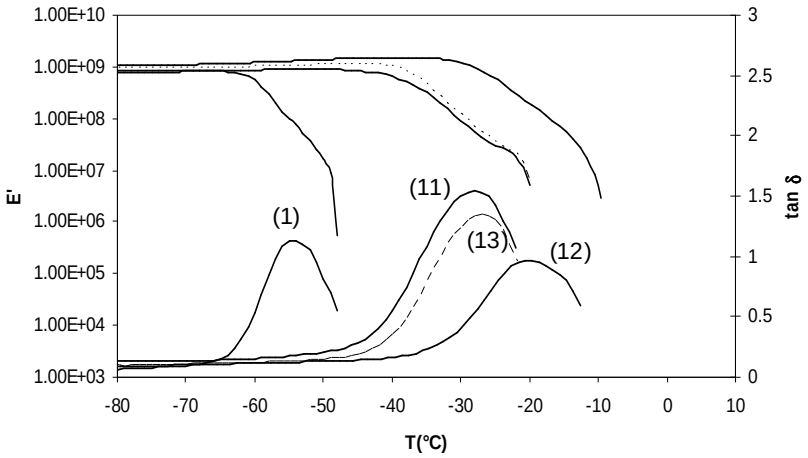


Figure III.14 Comportement thermo-mécanique du : (1) PIHT,1600 ; (11) Oligo18,10% ; (12) Oligo18,20% ; (13) Oligo19.

II.2.1.3. Etudes des propriétés thermiques

Les courbes obtenues en ATG des oligoisoprènes hydroxytéléchéliques fonctionnalisés sont présentées dans les Figures III.15 et III.16.

Comme pour les précurseurs hydroxytéléchéliques, les analogues multifonctionnalisés en extrémités de chaîne se dégradent en deux étapes Figure III.15. La première correspond à la dégradation de la chaîne cis-1,4-polyisoprène et la deuxième est une étape d'oxydation par l'oxygène de l'air.

Dans le cas des oligoisoprènes hydroxytéléchéliques fonctionnalisés le long de la chaîne, la stabilité thermique est inférieure. Une étape supplémentaire de dégradation précédant celle des chaînes polyisoprène apparaît comme dans le cas des cis-1,4-oligoisoprènes partiellement époxydés **5**. Cette étape correspond vraisemblablement à l'évaporation de petites molécules résultant de la dégradation des motifs fonctionnalisés voisins ou localisés en extrémités de chaîne.

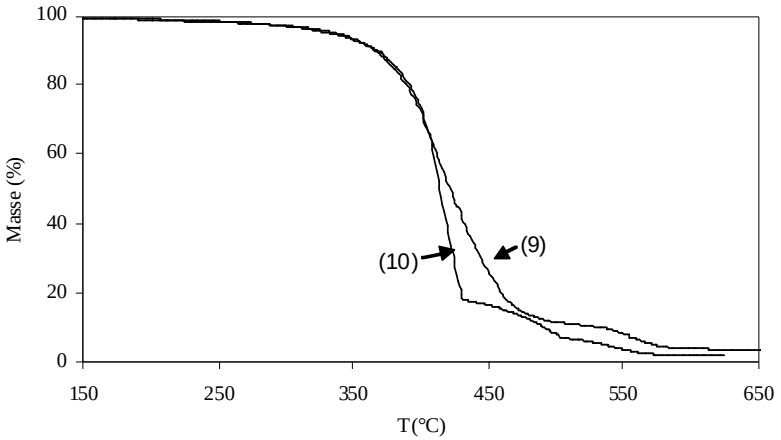


Figure III.15 Dégradation thermique sous air de : (9) Oligo22 ; (10) Oligo25.

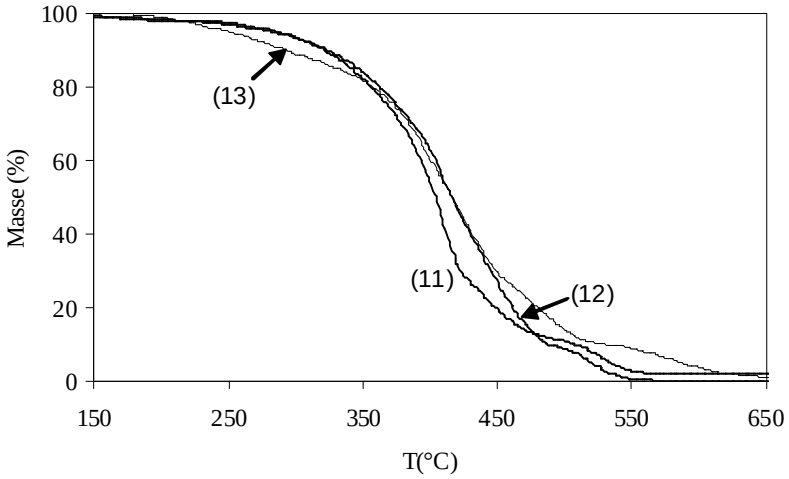


Figure III.16 Dégradation thermique sous air : (11) Oligo18,10% ; (12) Oligo18,20% ; (13) Oligo19.

II.2.2. Synthèse et propriétés des élastomères de polyuréthane réticulé

II.2.2.1. Synthèse

Les cis-1,4-oligoisoprènes hydroxytéléchéliques multifonctionnalisés (composés **22**, **25**, **18** et **19**) ont été mis en réaction avec le toluène 2,4-diisocyanate pour donner accès à des élastomères de polyuréthane réticulés (Tableau III.6). Ces matériaux ont été préparés par le procédé d'évaporation de solvant sous atmosphère d'argon à température ambiante. Les matériaux obtenus ont été ensuite étuvés à 60°C pendant 12 heures afin d'éliminer toute trace de solvant. Le rapport [NCO]/[OH] de 1,2 optimisé expérimentalement pour une fonctionnalité en hydroxyle des précurseurs déterminée par RMN a été utilisé.

Par ailleurs, il est important de noter que dans le cas du précurseur **25** la présence des deux fonctions amine secondaire au milieu de la chaîne n'a pas été prise en compte dans le calcul de la quantité requise de TDI. Les amines réagissant beaucoup plus rapidement que les fonctions alcool avec les isocyanates [13], il est donc inévitable que le matériau polyuréthane à base de cet oligomère contienne encore des fonctions alcool.

Tableau III.6 Composition et propriétés physiques des polyuréthanes préparés.

Code du polymère	Code du précurseur	% segment dur (a)	% de catalyseur (b)	Apparence (c)	T_α (°C)	Tg (°C)	densité
PU9	Oligo**22**	14,1	3,6	J, S, T	-42	-58	1,006
PU10	Oligo**25**	10,5	2,7	B, S, O	-42	-58	1,004
PU11	Oligo**18**,10%	23,4	6,0	J, D, O	-28	-42	1,030
PU12	Oligo**18**,20%	30,0	7,7	J, D, O	5	-25	1,139
PU13	Oligo**19**	16,4	4,1	B, D, O	-27	-41	1,059

(a) % segment dur = [masse du TDI/masse totale] × 100
(b) % catalyseur = [masse du catalyseur/masse totale] × 100
(c) J : jaune ; B : brun ; S : souple ; T : transparent ; O : opaque

L'analyse IRTF en mode ATR des différents matériaux révèle l'existence de bandes d'absorption vers 3300 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence des groupements N-H et C=O des fonctions uréthane. La bande d'absorption des fonctions NCO qui apparaît initialement vers 2270 cm^{-1} n'est plus observée, ceci indique que la réaction de polyaddition donnant accès aux polyuréthanes est complète. D'autre part, lorsque la

fonctionnalité des précurseurs augmente, le pourcentage de fonctions uréthane (segments durs) augmente conduisant, comme attendu, à une augmentation des intensités des bandes caractéristiques de ces fonctions.

II.2.2.2. Etudes des propriétés thermo-mécaniques

Les courbes de DMTA montrant l'évolution du module de conservation (E') et de la tangente delta (tan δ) en fonction de la température, correspondant aux polyuréthanes réticulés comparés au polyuréthane linéaire à base de PIHT,1600, sont représentées dans les Figures III.17 et III.18. Dans tous les cas, comme pour les polyuréthanes linéaires, seule la température de transition mécanique (T_α) des segments souples (Tableau III.6) est observée.

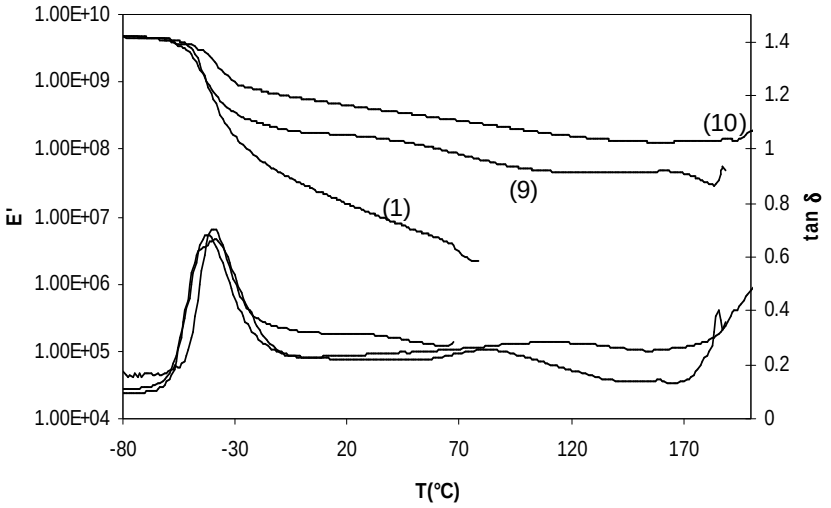


Figure III.17 Comportement thermo-mécanique du : (1) PU1 ; (9) PU9 ; (10) PU10.

Les polyuréthanes à base des précurseurs multifonctionnalisés en extrémités de chaîne présentent en DMTA des T_α similaires à celle du polyuréthane linéaire à base de PIHT,1600 (PU1) mais avec des valeurs beaucoup plus élevées de la longueur du plateau caoutchoutique et du module E' (Figure III.17). Ce comportement thermo-mécanique met en évidence la réticulation chimique de ces matériaux dans lesquels les nœuds se trouvent en extrémités des segments souples. Par ailleurs, le fait que les T_α de ces trois polyuréthanes soient similaires alors qu'elles sont différentes pour leurs précurseurs montre que l'augmentation de la T_α dans le cas de l'oligomère **22** est bien due uniquement aux interactions hydrogène et non pas à sa masse molaire légèrement supérieure à celle du PIHT,1600. D'autre part, cette similarité dans les valeurs des T_α de ces trois polyuréthanes confirme que les fonctions isocyanate réagissent

préférentiellement avec les fonctions amine secondaire de l'oligomère **25**, car dans le cas contraire la T_α du polyuréthane à base de cet oligomère, qui possède une masse molaire plus élevée que celle du PIHT,1600, aurait été bien inférieure (voir influence de la masse molaire dans la section II.1.2.2).

Dans le cas des oligoisoprènes hydroxytéléchéliques fonctionnalisés le long de la chaîne, les courbes de DMTA présentent des valeurs bien plus élevées de la longueur du plateau caoutchoutique et de son module par rapport au PU1. Les valeurs de la T_α sont également supérieures et sont proportionnelles au taux de modification des doubles liaisons des motifs isoprène du précurseur. Une évolution de la tan δ_{max} inversement proportionnelle à celle de la T_α est d'autre part observée, ce qui indique une diminution du pouvoir amortissant du matériau lorsque le taux de fonctionnalisation de son précurseur augmente.

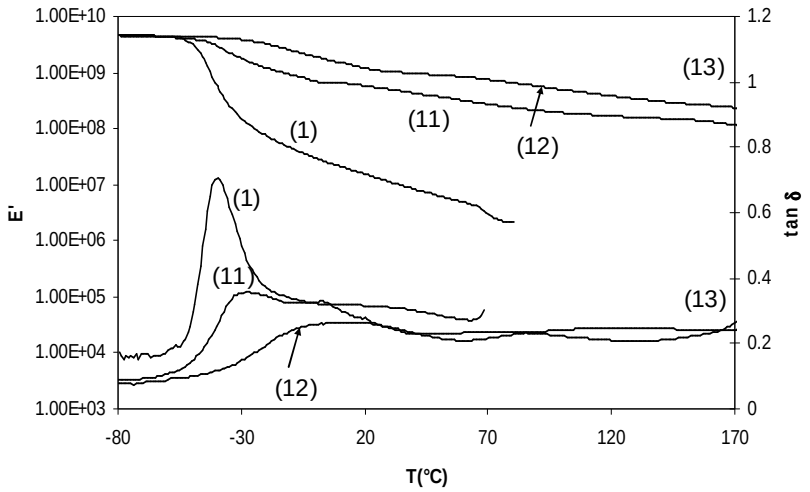


Figure III.18 Comportement thermo-mécanique du : (1) PU1 ; (11) PU11 ; (12) PU12 ; (13) PU13.

II.2.2.3. Etude des propriétés thermiques par DSC

L'analyse enthalpique différentielle des différents matériaux synthétisés ne révèle qu'une seule réponse thermique correspondant à la transition vitreuse des segments souples. Les valeurs des températures de transition vitreuse mesurées sont reportées dans le Tableau III.6. Ces valeurs sont en cohérence ave celles des températures de transition mécanique T_α avec un écart de 15°C.

II.2.2.4. Etude de la stabilité thermique par ATG

Les courbes obtenues par ATG des polyuréthanes réticulés sont représentées dans les Figures III.19 et III.20. Les pertes en masse ainsi que les températures caractéristiques (T_{max}) de chaque étape de dégradation et pour chaque matériau sont reportées dans le Tableau III.7.

Comme pour les PUs linéaires, la dégradation thermique des PUs réticulés s'effectue en trois étapes. Les courbes indiquent que tous les matériaux sont stables jusqu'à 260°C, puis la première étape de dégradation, correspondant principalement à la dégradation des segments polyuréthanes, débute. La deuxième et la troisième étape correspondent principalement à la dégradation des chaînes polyisoprène.

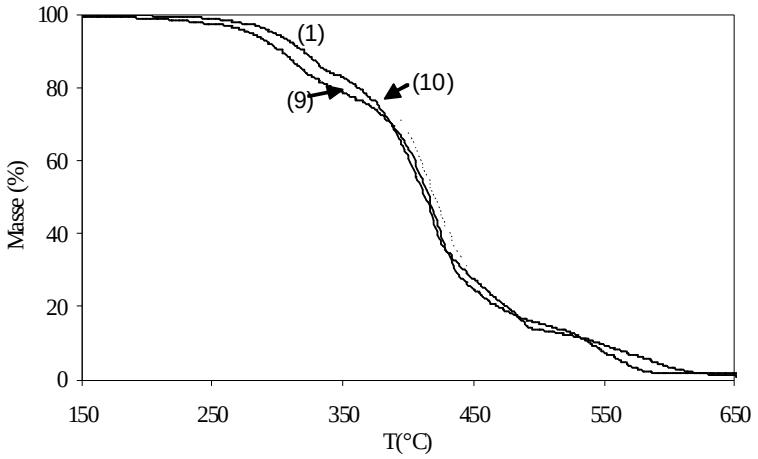


Figure III.19 Dégradation thermique sous air : (1) PU1 ; (9) PU9 ; (10) PU10.

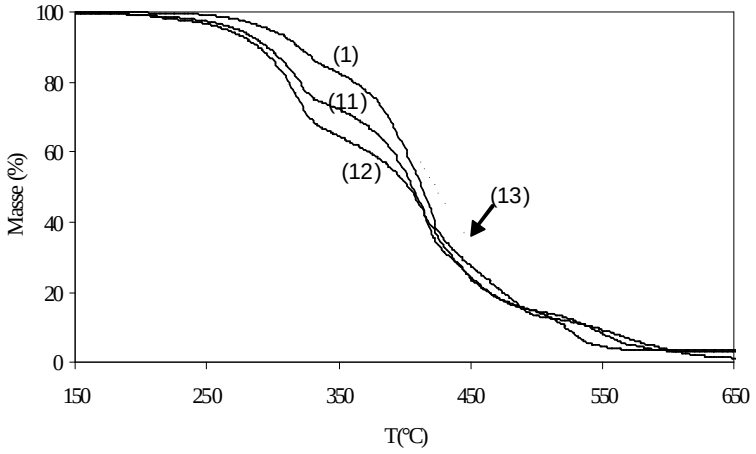


Figure III.20 Dégradation thermique sous air : (1) PU1 ; (11) PU11 ; (12) PU12 ; (13) PU13.

Tableau III.7 Températures caractéristiques (T_{max}) et pertes en masse lors des étapes de dégradation des différents polyuréthanes synthétisés.

Code du polymère	Étapes de dégradations thermiques					
	1ère étape		2ème étape		3ème étape	
	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)
PU9	320	19,5	417	64,3	552	13,6
PU10	285	14,0	420	66,4	580	13,4
PU11	322	26,2	410	58,4	549	12,3
PU12	321	34,43	413	48,1	520	12,5
PU13	302	25,7	441	51,4	574	18,7

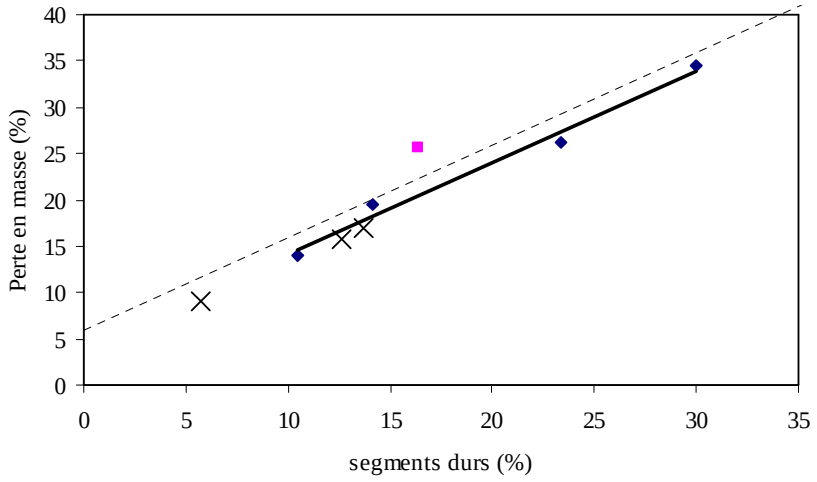


Figure III.21 Perte en masse lors de la première étape (%) en fonction du pourcentage de segments durs (%) : (◆) PU9, PU10, PU11, PU12 ; (×) PUs linéaire : PU1, PU2, PU3 ; (■) PU13 ; (----) courbe théorique.

Les valeurs des pertes en masse lors de la première étape de dégradation sont en cohérence avec les pourcentages de segments durs dans les différents matériaux (Figure III.21, Tableau III.7). En effet, une relation linéaire, quasiment identique à celle des PUs linéaires, entre ces deux variables a été trouvée (Figure III.21). La ligne discontinue dans cette figure correspond à la relation linéaire théorique évoquée précédemment qui est obtenue si l'on considère que les segments durs se dégradent complètement lors de la première étape et si l'on tient compte des 6% de contribution de la dégradation des chaînes cis-1,4-polyisoprènes dans cette zone de température. Par ailleurs, le point correspondant au PU13 se trouve bien au dessus de la droite correspondant aux autres matériaux, ceci implique

la contribution supplémentaire d'un autre phénomène de dégradation dans la première étape. Cette contribution peut correspondre à la décomposition ou à l'évaporation du nitrate d'ammonium cérique (CAN) résiduel ou à l'évaporation de petites molécules résultant de la dégradation des motifs fonctionnalisés dont les groupements hydroxyle allylique n'ont pas réagi avec les fonctions isocyanate du TDI.

II.2.2.5. Tests de gonflement

Les valeurs des taux de gonflement et des taux d'extraction dans le THF sont reportées dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 Taux de gonflement et taux d'extraction des matériaux dans le THF.

Code du polymère	Qm: Taux de gonflement (%) (a)	Taux d'extraction (%) (b)
PU9	470	5
PU10	370	4
PU11	500	7
PU12	350	12
PU13	420	21

(a) $Qm = 1 + (d_2/d_1) . ((m_g-m_s)/m_s) \times 100$
(b) Taux d'extraction = $((m_i-m_s)/m_i) \times 100$ Avec :
m_g : masse du PU gonflé ; m_s : masse du PU sec ; d_2 : densité du polymère et d_1 : densité du THF ; mi : masse initiale

On peut constater que les taux de gonflement de tous les matériaux sont supérieurs à 350%. Les fractions solubles des matériaux PU9, PU10 et PU11 sont inférieures ou égales à 7%, ce qui témoigne d'une bonne réticulation. Les PU12 et PU13 sont de moins bons réseaux car ils présentent des taux d'extraction supérieurs à 10%. Ce résultat est probablement dû, dans le cas du PU12 à l'inaccessibilité des fonctions alcool au delà de certains seuils de conversion et de densité de réticulation. Dans le cas du PU13, ce résultat serait dû, en plus des raisons évoquées pour le PU12, à la présence résiduel du CAN dans le matériau.

III. Les élastomères de polyuréthane thermoplastiques

Dans cette partie, seule la partie dure des matériaux polyuréthane a été modifiée, la partie souple étant le cis-1,4-polyisoprène. L'influence de ces modifications sur les propriétés thermo-mécaniques et thermiques a été étudiée.

III.1. Synthèse

Des élastomères de polyuréthane thermoplastique ont été élaborés en faisant réagir le cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique (PIHT,1600) avec un diisocyanate en présence d'un extenseur de chaîne selon le procédé à une seule étape (one-shot) (Schéma III.3). Différents isocyanates et extenseurs de chaîne ont été utilisés dans des rapports de concentration variés (Schéma III.4, Tableau III.9).

Dans le but d'une étude comparative, des matériaux polyuréthane ont été synthétisés en l'absence d'extenseur de chaîne. D'autres ont été synthétisés en présence d'un agent de réticulation (le glycérol) ou en utilisant un isocyanurate à la place du diisocyanate afin de provoquer la réticulation au niveau des phases rigides (Schéma III.4, Tableau III.9).

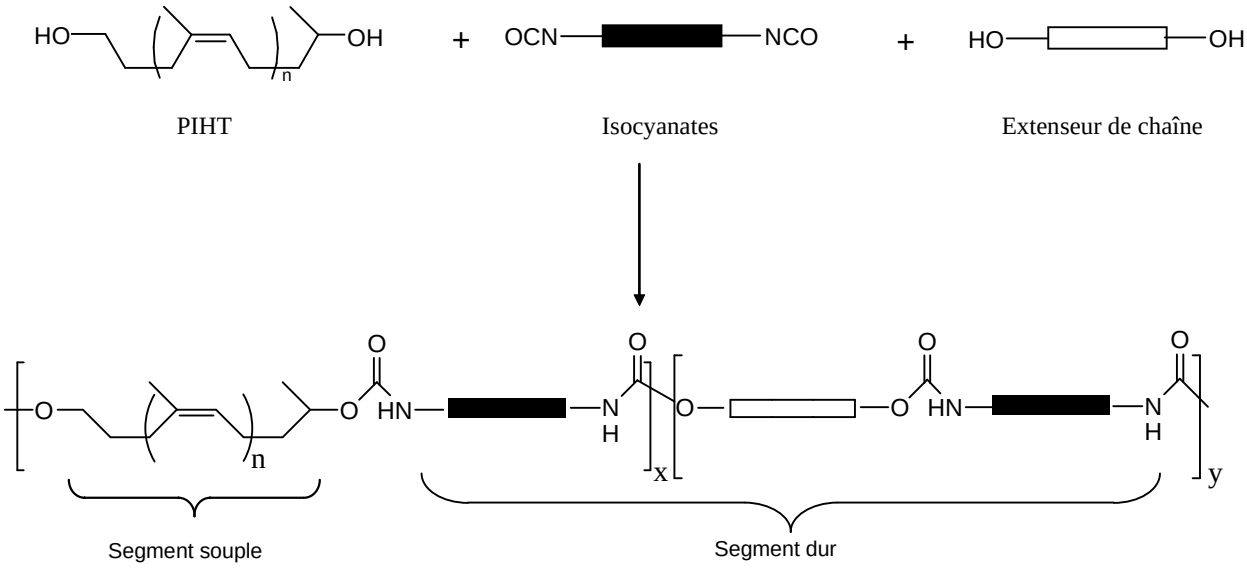
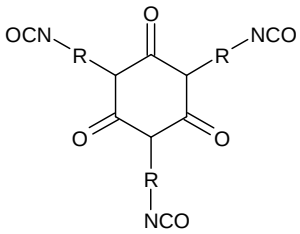


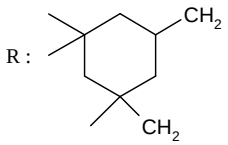
Schéma III.3 Réaction de synthèse des élastomères de polyuréthane thermoplastiques.

Comme évoqué précédemment pour les élastomères de polyuréthane linéaires, aucune mesure de masse molaire n'a pu être réalisée à cause d'une solubilité partielle (formation de

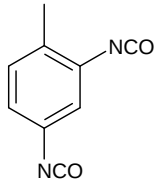
micro-gels) de ces polymères dans les meilleurs solvants de leurs précurseurs et ce, malgré l'amélioration apportée par l'ajout de LiCl.

Les analyses RMN ^{1}H du milieu partiellement soluble met en évidence la disparition des signaux des protons en α et en β des fonctions alcool des précurseurs. Les signaux correspondant aux segments durs sont détectés entre 4 et 5 ppm avec des résolutions et des intensités inférieures à celles des signaux des extrémités du précurseur, ceci est dû à leur faible solubilité dans le $CDCl_3$ (Annexe III.2).

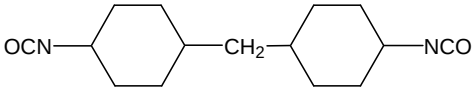




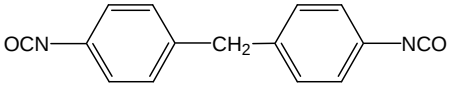
Isocyanurate du diisocyanate d'isophorone (I-IPDI)



Toluène 2,4-diisocyanate (TDI)



4,4'-méthylène bis(cyclohexylisocyanate) (H_{12}MDI)



4,4'-méthylène bis(phényl isocyanate) (MDI)

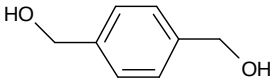
$HO-(CH_2)_n-OH$ 1,2-éthanediol (n = 2) 1,3-propanediol (n = 3) 1,4-butanediol (n = 4) 1,6-hexanediol (n = 6)

$HO(CH_2-CH_2-O-)_4H$

Tétraéthylèneglycol

$HO-CH_2-CHOH-CH_2-OH$

Glycérol



Phénylène 1,4-diméthanol

Schéma III.4 Structures chimiques des différents isocyanates et extenseurs de chaîne utilisés.

L'analyse IRTF en mode ATR des différents matériaux révèle l'existence de bandes d'absorption vers 3300 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence des groupements N-H et C=O des fonctions uréthane. La bande d'absorption des fonctions NCO qui apparaît initialement vers 2270 cm^{-1} n'est plus observée, ceci indique que la réaction de polyaddition donnant accès aux polyuréthanes est complète. D'autre part, lorsque la concentration en extenseur de chaîne augmente dans le matériau, le pourcentage de fonctions uréthane augmente conduisant, comme attendu, à une augmentation des intensités des bandes caractéristiques de ces fonctions (Annexe III.5).

Tableau III.9 Compositions et propriétés physiques des polyuréthanes préparés.

Code du polymère	Isocyanate	Extenseur de chaîne	$NCO/OH_{ext}/OH_p$	% segments dur (a)	% catalyseur (b)	Apparence (c)	densité
PU1	TDI	/	1,2/0/1	12,6	2,9	J, S, T	0,994
PU14	TDI	/	2/0/1	18,1	2,8	J, S, T	0,984
PU15	TDI	propanediol	1,8/0,5/1	18,1	4,0	J, S, T	1,035
PU16	TDI	propanediol	2,4/1/1	23,2	4,9	J, D, O	1,037
PU17	TDI	propanediol	3,6/2/1	31,4	6,7	J, D, O	1,056
PU18	MDI	/	1,2/0/1	15,2	2,9	J, S, T	1,034
PU19	MDI	/	2/0/1	23,2	2,6	J, S, T	0,995
PU20	MDI	propanediol	1,8/0,5/1	22,5	3,9	J, S, T	1,029
PU21	MDI	propanediol	2,4/1/1	28,3	4,8	J, D, O	1,071
PU22	MDI	propanediol	3,6/2/1	37,2	6,1	J, D, O	1,098
PU23	TDI	éthanediol	3,6/2/1	30,8	6,8	J, D, O	1,058
PU24	TDI	butanediol	3,6/2/1	32,4	6,6	J, D, O	1,054
PU25	TDI	hexanediol	3,6/2/1	33,7	6,5	J, D, O	1,035
PU26	TDI	glycérol	3,6/2/1	30,8	4,9	J, D, O	1,031
PU27	TDI	tétraéthylène glycol	3,6/2/1	34,6	6,3	J, S, T	1,078
PU28	$H_{12}MDI$	/	1,2/0/1	15,9	2,9	J, S, T	0,897
PU29	$H_{12}MDI$	/	2/0/1	24,0	2,7	J, S, T	0,840
PU30	$H_{12}MDI$	propanediol	2,4/1/1	29,1	4,6	J, S, T	1,008
PU31	$H_{12}MDI$	propanediol	3,6/2/1	38,2	5,7	J, S, T	1,015
PU32	$H_{12}MDI$	propanediol	4,8/3/1	41,0	6,3	J, D, T	1,010
PU33	I-IPDI	/	1,2/0/1	27,5	2,5	J, S, T	0,990
PU34	I-IPDI	/	2/0/1	38,7	2,1	J, S, T	1,015
PU35	TDI	1,4-phénylène diméthanol	1,8/0,5/1	19,2	4,1	J, S, T	1,011
PU36	TDI	1,4-phénylène diméthanol	2,4/1/1	25,2	5,0	J, D, O	1,021
PU37	TDI	1,4-phénylène diméthanol	3,6/2/1	34,6	6,3	J, D, O	1,060

(a) % segment dur = [masse du TDI/masse totale] $\times$ 100
(b) % catalyseur = [masse du catalyseur/masse totale] $\times$ 100
(c) J : jaune ; D : dur ; S : souple ; T : transparent ; O : opaque

III.2. Etudes des propriétés thermo-mécaniques par DMTA

Les courbes de DMTA montrant l'évolution du module de conservation (E') et de la tangente delta (tan δ) en fonction de la température de quelques polyuréthanes sont représentées dans les Figures III.22 à III.27 et dans l'Annexe III.6. Dans tous les cas, quelle que soit la nature du segment dur, les courbes de DMTA présentent la même T_α des segments souples à -42°C. Ce résultat indique une forte micro-segrégation de phase et l'absence d'interactions entre les phases souples et rigides. La T_α des segments durs n'est généralement pas observée notamment dans le cas des polyuréthanes linéaires, ceci est dû aux conditions

expérimentales de l'analyse dans lesquelles le ramollissement du polymère avec l'élévation de la température conduit au percement de ce matériau par la sonde de l'appareil de DMTA juste avant la T_α des segments durs. La température à laquelle le percement des matériaux a lieu est, en général, inférieure à 120°C.

La Figure III.22 montre les courbes d'évolution de E' et de la tan δ en fonction de la température pour des polyuréthanes à base de différents diisocyanates (TDI, MDI, H_{12}MDI) synthétisés en l'absence d'extenseur de chaîne. Ces courbes sont quasiment similaires et indiquent que la nature du diisocyanate n'a pas d'influence notable sur le comportement thermo-mécanique de ces matériaux.

En contre partie, lorsque un isocyanurate (I-IPDI) est utilisé dans les mêmes conditions, les courbes de DMTA révèlent une augmentation du module E' au plateau caoutchoutique et une diminution de la tan δ_{max}. Le percement du matériau par la sonde de l'appareil de DMTA s'effectue à une température supérieure à 170°C, donc bien après la T_α des segments durs qui apparaît à 65°C (Figure III.23, courbe a). Ce comportement thermo-mécanique, comparé à celui des PUs à base de diisocyanates, s'explique par la nature chimiquement réticulée des phases rigides et par une concentration en segments durs relativement plus élevée (Tableau III.9, PU1, PU18, PU28 et PU33) occasionnée par un indice d'isocyanate plus faible de l'I-IPDI par rapport à celui des diisocyanates.

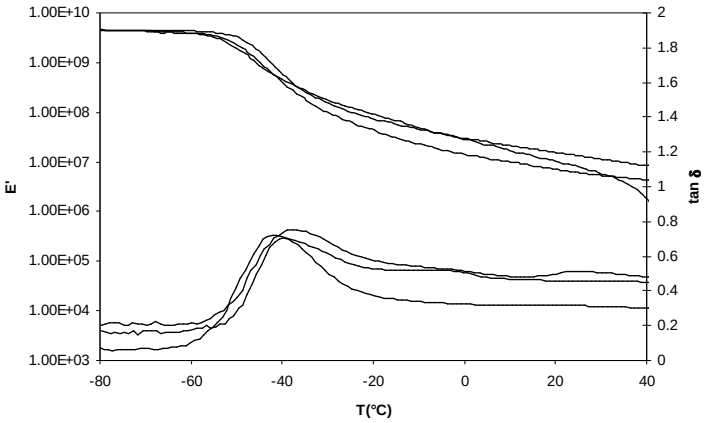


Figure III.22 Influence de la nature du diisocyanate sur le comportement thermo-mécanique de : PU1 (TDI), PU18 (MDI) et PU28 (H_{12}MDI), pour un rapport [NCO]/[OH] = 1,2.

D'autre part, l'augmentation de la concentration des fonctions isocyanate par rapport à celle des fonctions hydroxyle (rapport [NCO]/[OH]) conduit à une augmentation de la concentration des phases rigides des matériaux. De ce fait, les courbes de DMTA révèlent une

augmentation du module E' au plateau caoutchoutique et une diminution de la tan δ_{max} (Figures III.23 et III.24). De plus, dans le cas du I-IPDI, on observe également un augmentation de la T_{α} des segments durs qui devient égale à 94°C (Figure III.23, courbe b).

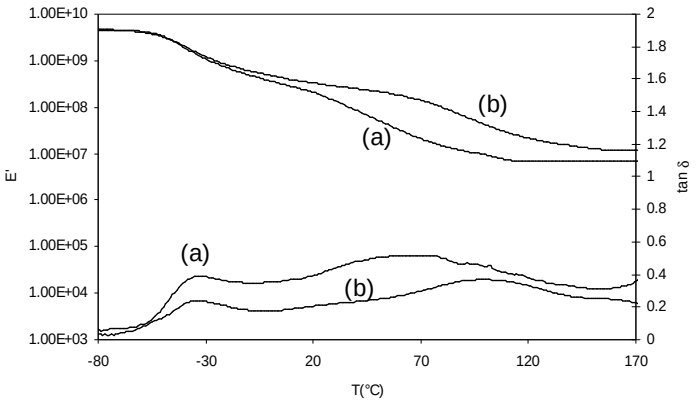


Figure III.23 Influence du rapport [NCO]/[OH] = r sur le comportement thermo-mécanique des polyuréthanes synthétisés : (a) PU33 (I-IPDI, r = 1,2) (b) PU34 (I-IPDI, r = 2).

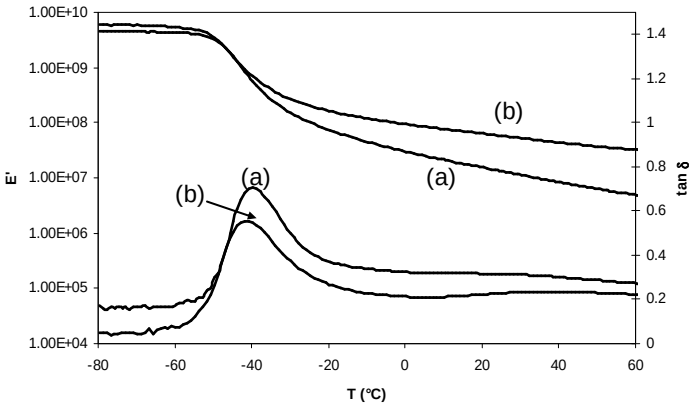


Figure III.24 Influence du rapport [NCO]/[OH] = r sur le comportement thermo-mécanique des polyuréthanes synthétisés : (a) PU1 (TDI, r = 1,2) (b) PU14 (TDI, r = 2).

En revanche, lorsque un extenseur de chaîne est utilisé dans un rapport $[NCO]/[OH]_{ex}/[OH]_p$ = 3,6/2/1 (avec $[OH]_{ex}$ et $[OH]_p$ les concentrations des fonctions hydroxyle de l'extenseur de chaîne et du précurseur, respectivement), le matériau à base de TDI présente un E' au plateau caoutchoutique inférieur et une tan δ_{max} supérieure, comparé aux matériaux à base de MDI ou de H_{12}MDI (Figure III.25). De plus, on peut constater que le matériau à base de MDI présente une résistance supérieure au percement en raison, probablement, d'une meilleure agrégation des segments durs occasionnée par la structure aromatique du MDI.

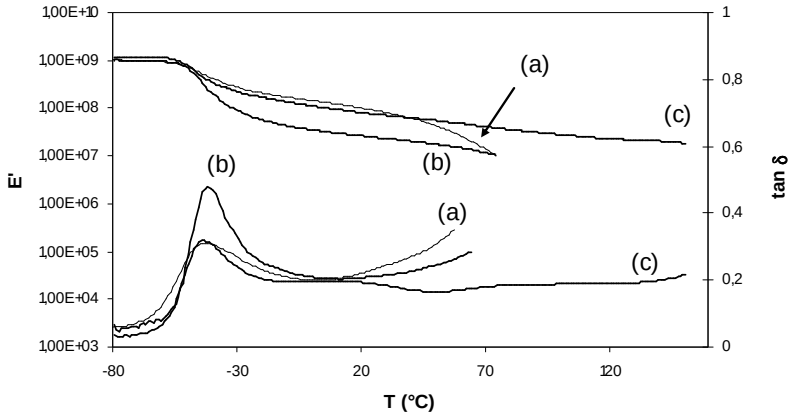


Figure III.25 Influence de la nature du diisocyanate, en présence du propanediol comme extenseur de chaîne dans un rapport $[NCO]/[OH]_{ex}/[OH]_p$ = 3,6/2/1, sur le comportement thermo-mécanique des polyuréthanes synthétisés : (a) PU31 (H12MDI) (b) PU17 (TDI) (c) PU22 (MDI).

Comme attendu, l'augmentation de la concentration en extenseur de chaîne conduit à une augmentation de la concentration en segments durs et de leur masse molaire moyenne. Cela engendre une augmentation de la longueur du plateau caoutchoutique et de son module E'. Une diminution de la tan δ_{max} est également observée (ex : Figure III.26 pour le TDI et le propanediol).

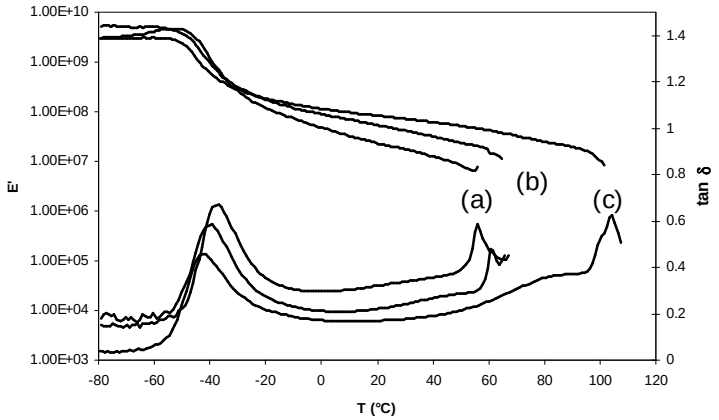


Figure III.26 Influence de la concentration en extenseur de chaîne ($[OH]_{ex}/[OH]_p$ = r') sur le comportement thermo-mécanique des polyuréthanes synthétisés, ex : pour les matériaux à base de TDI et de propanediol : (a) PU15 (r' = 0,5) ((b) PU16 (r' = 1) (c) PU17 (r' = 2).

Pour le rapport $[NCO]/[OH_{ex}]/[OH_p]$ utilisé (3,6/2/1), l'augmentation de la longueur (masse molaire) de l'extenseur de chaîne α,ω-dihydroxylé à chaîne alkyle n'a pas une

influence notable sur les propriétés thermo-mécaniques hormis une augmentation de la longueur du plateau caoutchoutique. Ce résultat serait dû à une élévation de la T_α des segments durs engendrée par l'augmentation de la masse molaire de ces segments (Figure III.27, courbes a, b et c).

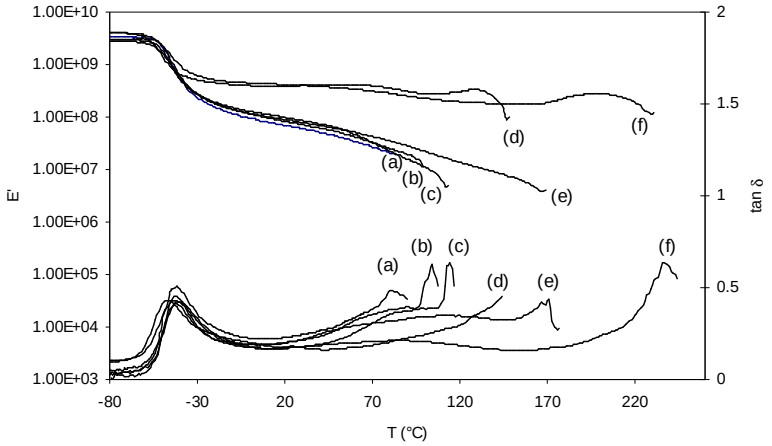


Figure III.27 Influence de la nature de l'extenseur de chaîne sur le comportement thermo-mécanique des polyuréthanes synthétisés, ex : pour les matériaux à base de TDI en utilisant le rapport $[NCO]/[OH]_{ex}/[OH]_p$ = 3,6/2/1 : (a) PU23 (éthanediol) (b) PU17 (propanediol) (c) PU25 (hexanediol) (d) PU37 (phénylènediméthanol) (e) PU26 (glycérol) (f) PU27 (tétraéthylèneglycol).

Comparativement aux extenseurs de chaîne dihydroxylés, l'utilisation d'analogues multihydroxylés (agents de réticulation) tel que le glycérol, aux mêmes concentrations (cas de l'éthanediol, Tableau III.9), conduit à une forte augmentation de longueur du plateau caoutchoutique (Figure III.27, courbes e). Ce résultat témoigne de la réticulation chimique du matériau. Par ailleurs, les valeurs de E' au plateau et de la tan δ_{max} restent inchangées car la réticulation se localise dans les phases rigides et la concentration de ces phases est quasiment la même dans les matériaux comparés (Figure III.27, courbes e et a).

La Figure III.27 montre également l'influence de la structure chimique de l'extenseur de chaîne sur les propriétés thermo-mécaniques des matériaux pour des concentrations voisines en segments durs (Figure III.27, courbes : (c) hexanediol ; (d) 1,4-phénylène diméthanol ; (f) tétraéthylène glycol). Comparativement au polyuréthane à base de l'hexanediol, des valeurs supérieures de la longueur du plateau caoutchoutique et de son module E' ont été obtenues dans le cas du matériau à base du 1,4-phénylène diméthanol et de

celui à base de tétraéthylène glycol. Ce résultat peut être expliqué par la diminution de la flexibilité (rigidité des cycles aromatiques et interactions π-π) dans le premiers cas et par la forte polarité (interactions hydrogène) dans le deuxième cas.

III.3. Etude des propriétés mécaniques par les tests de traction

Dans la Figure III.28 sont présentés des exemples de courbes obtenues en traction mécanique de matériaux synthétisés en l'absence (courbe a, ex : PU28) et en présence (courbe b, ex : PU31) d'un extenseur de chaîne (le propanediol).

En l'absence d'un extenseur de chaîne, la concentration du polymère en segments durs est faible, ce qui conduit à un comportement élastomère du matériau (Figure III.28, courbe a) caractérisé par une déformation à la rupture relativement élevée (70 ± 12%) et une contrainte à la rupture ainsi qu'un module de Young relativement faibles (0.7 ± 0.1 MPa, 2 ± 0.4 MPa, respectivement).

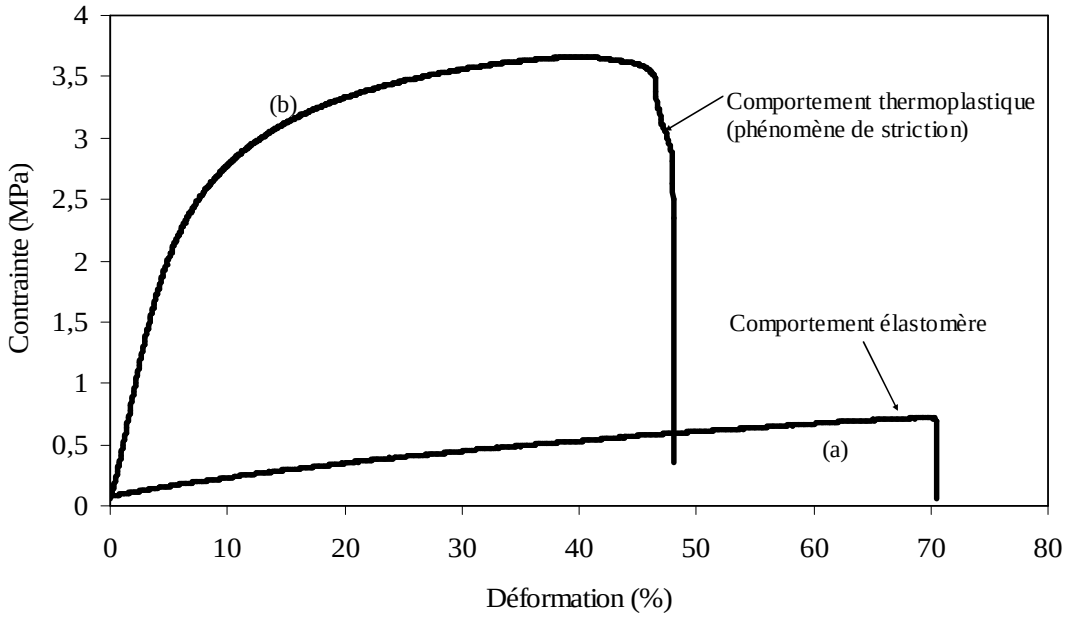


Figure III.28 Exemples de courbes des tests de traction mécanique : (a) PU28 (H_{12}MDI, sans extenseur de chaîne) (b) PU31 (H_{12}MDI et propanediol dans un rapport $[NCO]/[OH]_{ex}/[OH]_p$ = 3,6/2/1).

En présence du propanediol comme extenseur de chaîne, le matériau présente une déformation à la rupture inférieure (48 ± 7%) et une contrainte à la rupture ainsi qu'un

module de Young supérieure (3,7 ± 0.9 MPa, 40 ± 3 MPa). De plus, l'allure de la courbe juste avant la rupture reflète l'observation d'un phénomène de striction du matériau sous la sollicitation mécanique, ce qui est caractéristique d'un comportement thermoplastique (Figure III.28, courbe b).

III.4. Etude des propriétés thermiques par DSC

Les mesures par DSC donnent seulement la température de transition vitreuse des segments souples (Tg) qui est égale à -58°C pour tous les différents polyuréthanes ; ceci confirme les résultats de la DMTA en termes de micro-ségrégation de phases. Les Tg des segments durs ainsi que les éventuelles températures de fusion ne sont pas détectées dans les conditions d'analyse utilisées.

III.5. Etude de la stabilité thermique par ATG

Des exemples de courbes d'ATG de quelques polyuréthanes obtenus sont représentés dans les Figures III.29 et III.30. La dégradation thermique des polyuréthanes s'effectue en trois étapes. Les courbes indiquent que tous les matériaux sont stables jusqu'à 260°C, puis la première étape de dégradation débute. Comme évoqué précédemment, cette étape correspond principalement à la dégradation des segments polyuréthane. La deuxième et la troisième étapes correspondent principalement à la dégradation des segments souples.

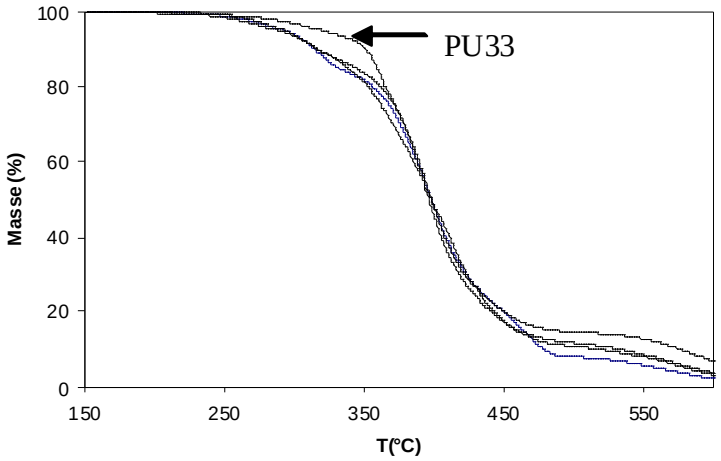


Figure III.29 Influence de la nature de l'isocyanate sur la dégradation thermique sous air des : PU1 (TDI), PU18 (MDI), PU28 (H_{12}MDI) et PU33 (I-IPDI).

Dans les conditions expérimentales utilisées, quelle que soit la nature du segment dur, la même température apparente de début de dégradation thermique a été observée vers 260°C.

Ainsi, seule une étude comparative de la stabilité thermique en termes de perte en masse peut être menée.

Tableau III.10 Températures caractéristiques (T_{max}) et pertes en masse lors des étapes de dégradation des différents polyuréthanes synthétisés.

Code du polymère	Etapes de dégradation thermique					
	1ère étape		2ème étape		3ème étape	
	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)
PU1	323	15,8	399	75,8	569	6,6
PU14	331	21,3	390	65,8	582	11,5
PU15	312	20,6	400	68,0	566	9,8
PU16	308	24,3	393	65,1	582	8,6
PU17	321	29,4	399	59,3	599	10,1
PU18	319	12,4	390	72,3	592	12,6
PU19	335	15,6	417	65,5	593	16,4
PU20	340	20,6	409	63,9	608	15,4
PU21	340	25,1	421	57,8	589	14,1
PU22	332	28,9	419	54,3	605	14,5
PU23	312	29,9	395	57,1	609	10,9
PU24	311	32,6	401	47,8	575	11,0
PU25	317	33,9	392	53,5	586	10,7
PU26	328	26,5	399	58,9	541	12,0
PU27	332	38,9	417	42,8	579	15,3
PU28	313	14,4	423	70,8	576	11,8
PU29	326	20,2	430	67,1	579	12,2
PU30	/ [a]	/ [a]	404	85,5	577	8,2
PU31	/ [a]	/ [a]	470	87,0	587	11,6
PU32	343	31,0	425	54,8	589	12,5
PU33	333	6,5	392	82,5	571	10,3
PU34	335	6,7	389	83,0	573	10,1
PU35	324	18,3	412	67,1	575	12,4
PU36	321	21,4	416	60,7	589	14,1
PU37	326	24,1	410	55,8	613	16,2

(a) Difficilement dissociables de la deuxième étape

Dans le Tableau III.10 sont rassemblées les valeurs des pertes en masse et les températures caractéristiques (T_{max}) déterminées à partir du minimum du pic de la courbe dérivée pour chaque étape et pour chaque polyuréthane.

Généralement, on peut constater que les valeurs de la perte en masse lors de la première étape de dégradation sont en cohérence avec les pourcentages de segments durs dans les différents matériaux (Tableau III.10, Figure III.30). En effet, des relations linéaires entre ces deux variables dépendant de la nature des isocyanates (Figure III.31) et des extenseurs de

chaîne (Figure III.32) ont été trouvées. La ligne discontinue dans ces deux figures correspond à la relation linéaire théorique évoquée précédemment.

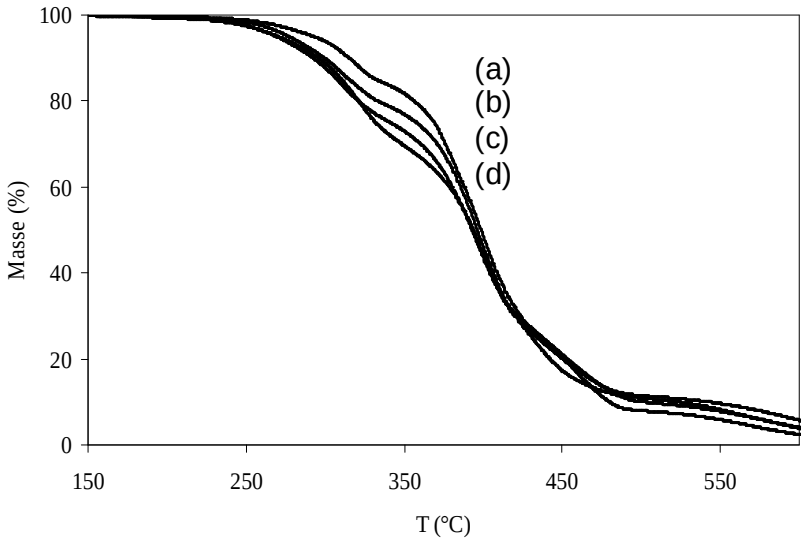


Figure III.30 Influence de la concentration en extenseur de chaîne ($[OH]_{ex}/[OH]_p$ = r') sur la dégradation thermique sous air, ex : pour les matériaux à base de TDI: (a) PU1 (r'= 0) (b) PU15 (r' = 0,5) (c) PU16 (r' = 1) (d) PU17 (r' = 2).

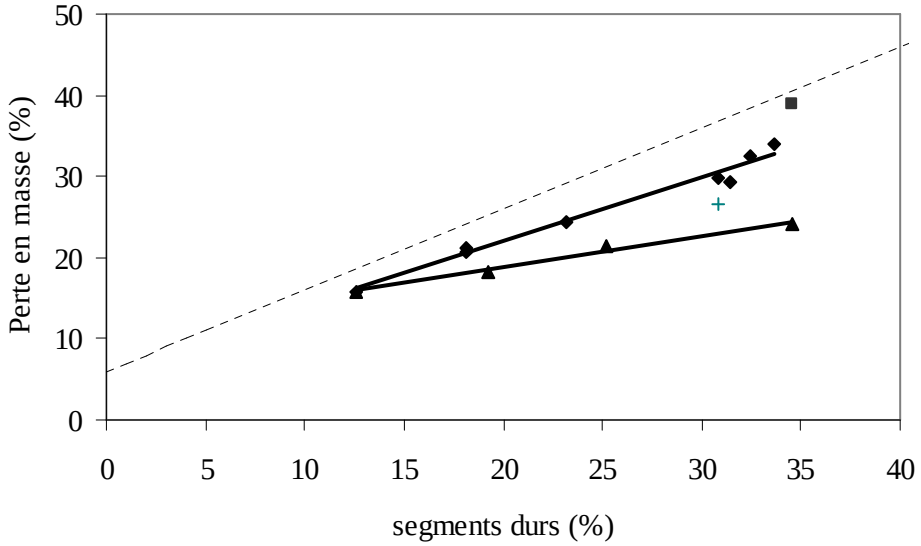


Figure III.31 Influence de la nature de l'extenseur de chaîne sur la stabilité thermique en termes de perte en masse : (◆) n-alcanediol (▲) phénylène diméthanol (■) tétraéthylène glycol (+) glycérol (-----) courbe théorique.

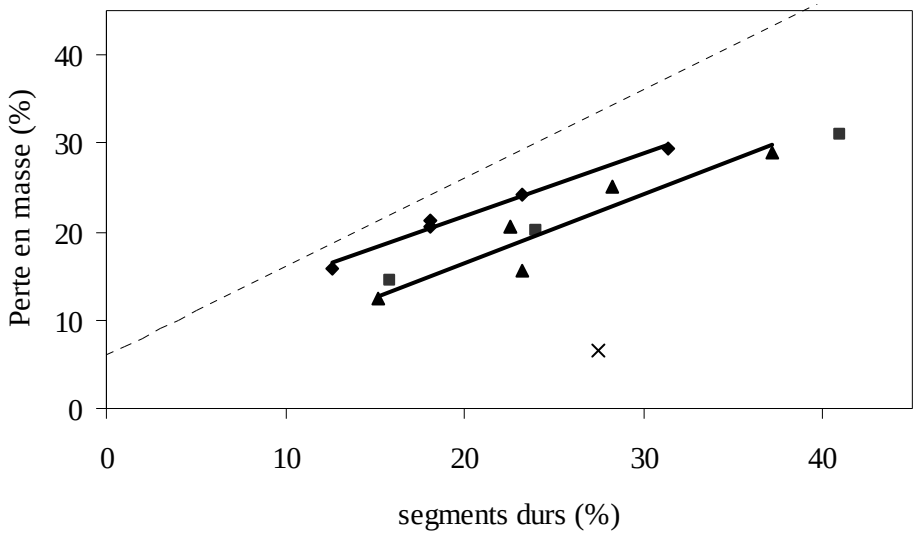


Figure III.32 Influence de la nature du diisocyanate sur la stabilité thermique en termes de perte en masse: (◆) TDI (▲) MDI (■) H_{12}MDI (×) I-IPDI.

Les Figures III.31 et III.32 montrent que les relations linéaires obtenues possèdent des pentes positives mais inférieures à 1. Ce résultat signifie que l'augmentation de la teneur en segments durs conduit à une diminution de la stabilité thermique en termes de perte en masse associée à la diminution de la contribution réelle des segments durs dans cette première étape de dégradation (augmentation de la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales des pertes en masse).

Les courbes linéaires dépendant de la nature de l'extenseur de chaîne utilisé (Figure III.31) montrent clairement l'ordre de stabilité en termes de perte en masse suivant : PUs (tétraéthylène glycol) < PUs (n-alcanediol) < PUs (glycérol) < PUs (1,4-phénylène diméthanol). De manière similaire, les courbes linéaires dépendant de la nature de l'isocyanate utilisé (Figure III.32) montrent l'ordre suivant : PUs (TDI) < PUs (H12MDI), PUs (MDI) < PUs (I-IPDI).

III.6. Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

Dans les Figures III.33 et III.34 sont représentées les images obtenues par AFM dans les modes topographie et phase (tapping) pour les matériaux PU1 (12,6% de segments durs) et PU17 (31,4% de segments durs), respectivement.

Les images obtenues dans le mode topographie (Figure III.33, image a ; Figure III.34, image a) permettent les mesures des rugosités surfaciques. Les valeurs obtenues sont inférieures ou égales à 5 Å, les surfaces peuvent être considérées comme très lisses. Les images obtenues en mode mécanique (phase ou tapping) montrent clairement une morphologie biphasique dans le cas du PU17 (Figure III.34, image b). Dans le cas du PU1, la micro-segrégation de phase est moins accentuée. Cette différence est due à la présence d'extenseur de chaîne et une concentration supérieure en phases rigides dans le cas du PU17. Par ailleurs, ces résultats confirment ceux obtenus par DMTA et par DSC en termes de micro-ségrégation de phases.

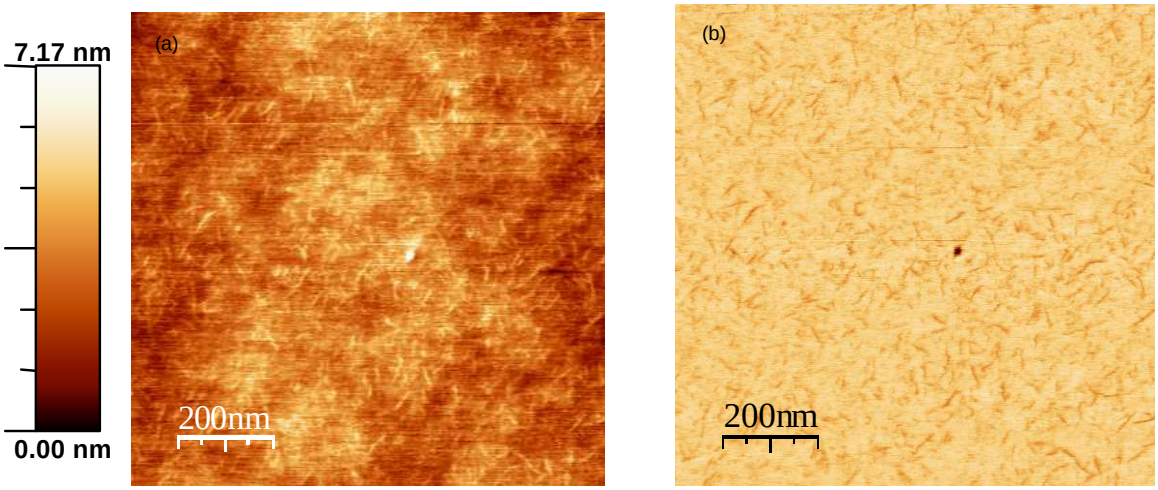


Figure III.33 Images obtenues en AFM (a) topographie (b) phase pour le PU1 (TDI), rugosité : 3,7 Å.

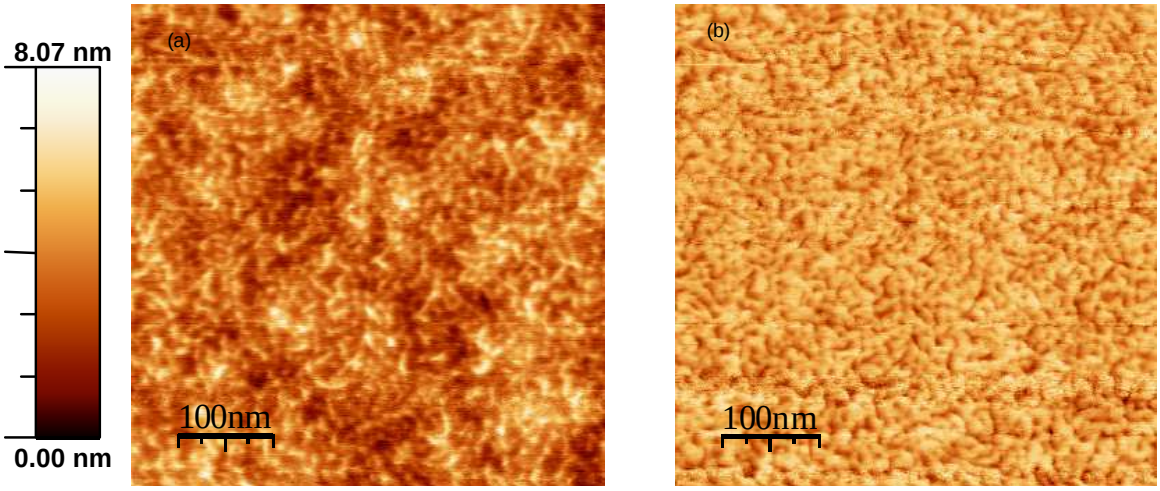


Figure III.34 Images obtenues en AFM (a) topographie (b) phase pour le PU17 (TDI, propanediol), rugosité : 5 Å.

IV. Les élastomères de polyurée

IV.1. Synthèse

Des élastomères de polyurée ont été élaborés en faisant réagir les fonctions amine primaire du cis-1,4-oligoisoprène aminotéléchélique **16** et les fonctions amine secondaire du cis-1,4-oligoisoprène n-butylaminotéléchélique **13** avec les fonctions isocyanate du TDI (Schéma III.5). La réaction de formation des polyurées est quasi-instantanée même en l'absence du catalyseur (DBTL). Ces matériaux ont été préparés par le procédé d'évaporation de solvant sous atmosphère d'argon à température ambiante. Les matériaux obtenus ont été ensuite étuvés à 60°C pendant 12 heures afin d'éliminer toute trace de solvant. Les principales caractéristiques physico-chimiques des deux polyurées synthétisées sont rassemblées dans le Tableau III.11.

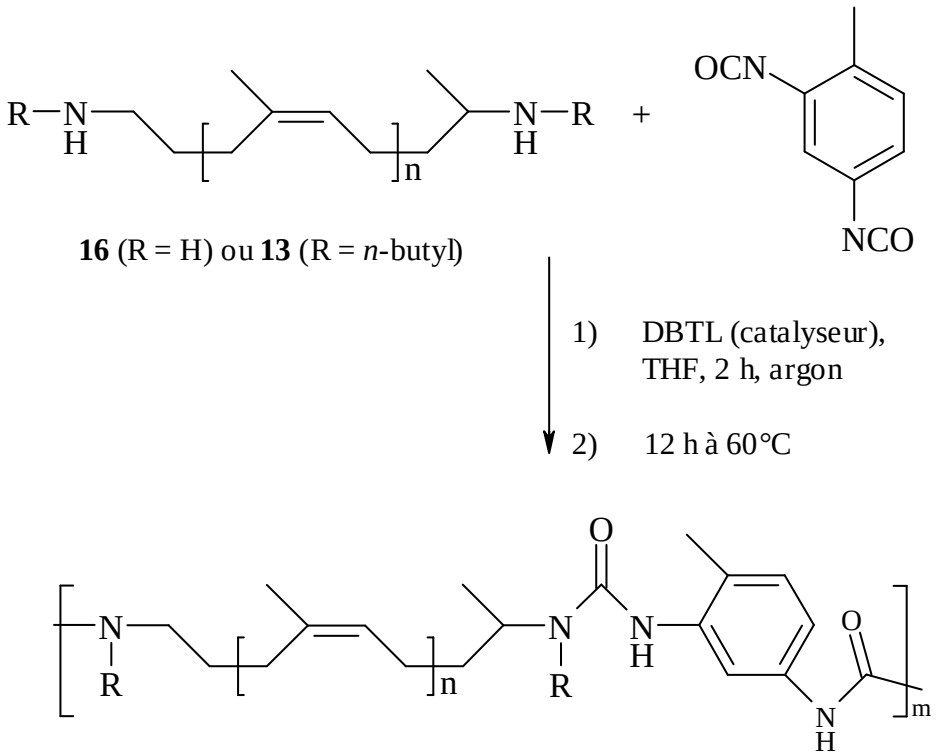


Schéma III.5 Réaction de synthèse des élastomères de polyurée.

L'analyse par IRTF en mode ATR des différents matériaux révèle l'existence de bandes d'absorption vers 3320 et 1640 cm^{-1} correspondant, respectivement, aux vibrations de valence des groupements NH et C=O des fonctions urée (Annexe III.7). La bande d'absorption des fonctions NCO qui apparaît initialement vers 2270 cm^{-1} n'est plus observée, ceci indique que la réaction de polyaddition donnant accès aux polyurées est complète.

Tableau III.11 Principales caractéristiques des matériaux polyurée synthétisés.

Code du polyurée	Précurseur	Apparence	T_α (°C)	Tg (°C)	Densité
PUR16	Cis-1,4-oligoisoprène aminotéléchélique **16**	Brun, souple, transparent	-38	-54	0,989
PUR13	Cis-1,4-oligoisoprène nButylaminotéléchélique **13**	Brun, souple, transparent	-40	-54	0,879

IV.2. Propriétés

IV.2.1. Etude des propriétés thermo-mécaniques

Les courbes obtenues par DMTA montrant l'évolution du module de conservation (E') et de la tangente delta (tan δ) en fonction de la température des deux polyurées synthétisées (PUR16 et PUR13), comparées avec celle de leur analogue polyuréthane (PU1), sont représentés dans la Figure III.35. Dans tous les cas, les courbes de DMTA présentent sensiblement la même température de transition mécanique T_α des segments souples vers -40°C.

Comparées à l'analogue polyuréthane, les polyurées présentent une meilleure tenue mécanique et une meilleure résistance à la pénétration de la sonde de l'appareil de DMTA, ce qui se traduit par des valeurs supérieures de la longueur du plateau caoutchoutique et de son module.

D'autre part, la polyurée à base du précurseur à extrémités n-butylamino (PUR13) présente un module au plateau caoutchoutique plus faible et une tan δ_{max} plus élevée par rapport à la polyurée à base du précurseur à extrémité amino (PUR16). Cette différence est vraisemblablement due à des interactions hydrogène plus intenses dans le cas du PUR16 qui possède deux fois plus de groupement NH. En outre, le groupement n-butyle présent dans la structure chimique du PUR13 doit augmenter localement le volume libre et limiter les interactions. Par ailleurs, la présence résiduelle de triphénylphosphine dans le PUR16,

présente en tant qu'impureté, pourrait également participer au renforcement observé des propriétés mécaniques de ce matériau.

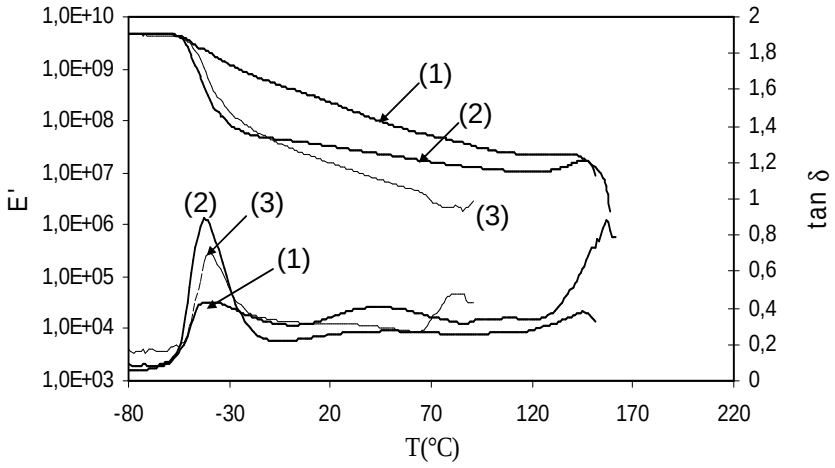


Figure III.35 Comportement thermo-mécanique de : (1) Polyurée à base du précurseur **16** ; (2) Polyurée à base du précurseur **13** ; (3) PU1.

IV.2.2. Etude des propriétés thermiques par DSC

Comme pour tous les autres matériaux étudiés précédemment, les mesures par DSC révèlent uniquement la température de transition vitreuse des segments souples (Tg) qui est égale à -54°C. Les Tg des segments durs ainsi que les éventuelles températures de fusion de ces segments ne sont pas détectées dans les conditions d'analyse utilisées.

IV.2.3. Etude de la stabilité thermique par ATG

Les courbes obtenues par ATG des polyurées élaborées, comparées à celle de leur analogue polyuréthane (PU1), sont représentées dans la Figure III.36. Comme pour les polyuréthanes, la dégradation thermique des polyurées s'effectue en trois étapes. Les courbes indiquent que les polyurées sont stables jusqu'à 200°C pour le PUR16 et jusqu'à 260°C pour le PUR13, puis la première étape de dégradation débute. Par analogie avec les études effectuées sur les polyuréthanes, cette étape correspond principalement à la dégradation des segments polyurée.

D'autre part, les courbes ATG montrent clairement que le PUR16 est moins stable que le PUR13 du point de vue thermique et du point de vue perte en masse. Ceci pourrait s'expliquer par la différence de structure chimique des segments durs dans ces deux matériaux en plus de la présence résiduelle de la triphénylphosphine dans le PUR16.

Par ailleurs, les deuxième et troisième étapes correspondent principalement à la dégradation des segments souples.

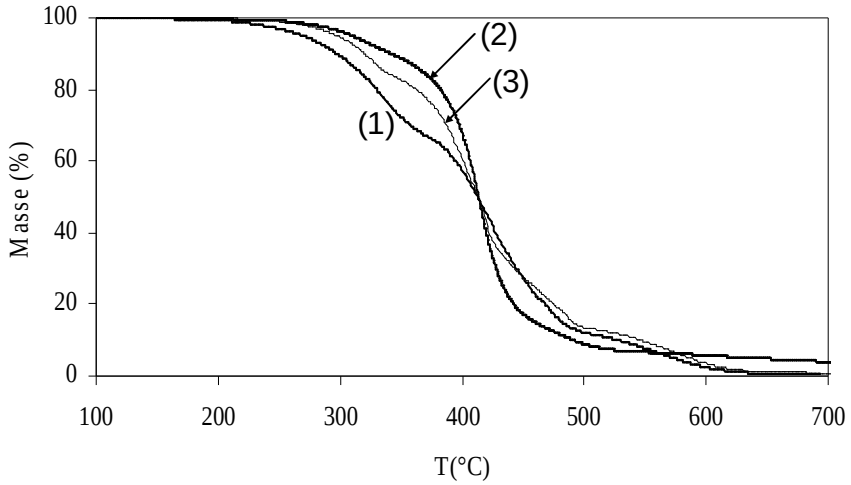


Figure III.36 Dégradation thermique sous air : (1) Polyurée à base du précurseur **16** ; (2) Polyurée à base du précurseur **13** ; (3) PU1.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'utilisation des oligoisoprènes hydroxytéléchéliques (PIHT) dans la synthèse de nouveaux matériaux polyuréthane. L'influence de la nature des phases souples (cis-1,4-polyisoprène modifié ou non) et celle des phases rigides (polyuréthane) de ces matériaux sur leurs propriétés thermo-mécaniques et thermiques a été étudiée.

Ainsi, afin de faire varier la nature des phases souples de ces polyuréthanes, des oligoisoprènes hydroxytéléchéliques possédant des taux d'époxydation et d'hydrogénation, des masses molaires et des fonctionnalités en hydroxyle variés ont été utilisés comme précurseurs de ces matériaux. En faisant réagir ces précurseurs avec le TDI, des élastomères de polyuréthanes linéaires ou réticulés ont été obtenus. Dans le cas des élastomères de polyuréthane linéaires, l'étude des propriétés thermo-mécaniques montre, essentiellement, que la diminution de la masse molaire des segments souples ou bien l'augmentation du taux d'époxydation a pour effet de diminuer la souplesse des matériaux. Cette diminution de la souplesse est mise en évidence par une augmentation des valeurs de la T_α (ou la Tg) et du module E' au plateau caoutchoutique, et une diminution de celles des tan δ_{max}. Les mêmes variation de E' et de la tan δ_{max} sont observées dans le cas des PUs hydrogénés mais sans évolution de la T_α. Dans le cas des élastomères de polyuréthane réticulés, le comportement thermo-mécanique, comparé à celui des analogues linéaires, diffère selon la localisation des fonctions hydroxyle dans le précurseur. Lorsque ces fonctions hydroxyle sont localisées uniquement en extrémités de chaîne, seule une augmentation de la longueur du plateau caoutchoutique et de son module est observée. Ce comportement met en évidence la présence d'une réticulation chimique en extrémités des segments souples. En revanche, lorsque ces fonctions hydroxyle sont localisées à la fois en extrémités et le long de la chaîne, les matériaux présentent des valeurs du module E' au plateau caoutchoutique ainsi qu'une T_α (ou la Tg) en augmentation et des valeurs des tan δ_{max} en diminution. Ce comportement est le résultat de la formation de nœuds de réticulation le long des segments souples.

Des matériaux à base de PBHT R20 LM® et d'EPOL® ont été élaborés dans les mêmes conditions en vue d'une étude comparative. Celle-ci démontre, essentiellement, que la fonctionnalité non maîtrisée (supérieure à 2) des précurseurs commerciaux conduit, comme

attendu, à des matériaux réticulés. En outre, cette étude démontre qu'en faisant varier uniquement les taux d'époxydation et d'hydrogénation ainsi que la masse molaire et la fonctionnalité des précurseurs, on peut contrôler et moduler la structure des polyuréthanes de manière à obtenir une large gamme de propriétés qui va au-delà et en deçà de celle de leurs analogues commerciaux.

Par ailleurs, l'influence de la nature des segments durs sur les propriétés des PUs a été étudiée en faisant réagir le cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique (PIHT) avec différents disocyanates et extenseurs de chaîne dans des rapports de concentration variés. Ainsi, de nouveaux polyuréthanes segmentés (ou thermoplastiques) ont, d'une part, été élaborés. Les matériaux obtenus ne présentent aucune interaction entre les phases souples et rigides. Le ramollissement de ces matériaux thermoplastiques a été trouvé dépendant de la nature de l'extenseur de chaîne utilisé. D'autre part, des réseaux tridimentionnels ont été obtenus lorsque la fonctionnalité de l'extenseur de chaîne ou de l'isocyanate est supérieure à 2.

Quel que soit le matériau, la stabilité thermique est toujours contrôlée par la dégradation des fonctions uréthane qui débute vers 260°C. La perte en masse dans la première étape de dégradation est proportionnelle à la concentration des segments durs dans le matériau sauf dans le cas des PUs à base des PIHT époxydés pour lesquels la dégradation des époxydes est concomitante à celle des uréthanes. D'autre part, un ordre de stabilité en termes de perte en masse dépendant de la nature de l'extenseur de chaîne et du diisocyanate utilisés a été établi.

Des élastomères de polyurée ont été synthétisés en faisant réagir les oligoisoprènes amino et n-butyl amino téléchélique avec le TDI. Comparées aux analogues polyuréthane, les polyurées présentent une tenue mécanique nettement supérieure.

Ainsi, le choix à la fois de la nature des segments durs et des segments souples des nouveaux polyuréthanes à base des dérivés du cis-1,4-polyisoprène carbonyltéléchélique offre une très large gamme de propriétés pour ces matériaux conduisant à un important potentiel d'applications.

[1] ATOFINA, hydroxyl terminated polybd using. Technical data, 1990.

[2] S. Poletto, Q.T. Pham, Macromol. Chem. Phys, **195**, 3901-3913, 1994.

[3] Q.T. Pham, Macromol. Chem, **182**, 1167-1176, 1981.

[4] G. Fages, Q. T. Pham, Macromol. Chem, **180**, 2435-2445, 1979.

[5] G. Fages, Q. T. Pham, Macromol. Chem, **179**, 1011-1023, 1978.

[6] W. D. Vilar, S. M. C. Menezes, Polymer Bulletin, **33**, 557-561, 1994.

[7] W. D. Vilar, S. M. C. Menezes, Polymer Bulletin, **33**, 563-570, 1994.

[8] F. R. Flandrin, J. M. Widmaier, J. J. Flat, Polymer Degradation and Stability, **57,** 59-67, 1997.

[9] A. Blanche-Feldman, Caractérisation de nouveaux polyuréthanes à segments souples polyisoprène hydrogéné. Ph.D. Thesis, INSA Rouen, France, 2000.

[10] F. Burel, A. Feldman , C. Bunel, Polymer, **46**, 15-25, 2005.

[11] F. Burel, A. Feldman, C. Bunel, Polymer, **46**, 483-489, 2005.

[12] B.S. Lee, B.C. Chun, Y.C. Chung, K.I. Sul, J.W. Cho. Macromolecules, **34**, 6431-6437, 2001.

[13] G. Woods, The ICI Polyurethanes book, 2nd ed.; ICI polyurethane and John Wiley and Sons: Netherlands, 1990.

Chapitre IV- Synthèses et propriétés de polyuréthanes et copolyuréthanes ioniques

I. Introduction

Ce chapitre commence par une étude bibliographique portant sur le phénomène de formation des biofilms, les problèmes qu'il engendre et les moyens développés à son encontre notamment dans le domaine des polymères.

Le greffage d'agents chimiques biocides sur les chaînes polymère est l'une des stratégies les plus intéressantes en matière de lutte contre la contamination bactérienne. Ceci est dû au fait qu'il ne conduit pas à une libération de l'agent biocide qui est néfaste du point de vue économique et écologique.

Dans cette optique, les groupements ammonium étant très réputés pour leurs propriétés détergentes, de nouveaux polyuréthanes et copolyuréthanes porteurs de ces groupements ont été synthétisés à partir des cationomères étudiés précédemment (Chapitre II). Une étude des propriétés thermo-mécaniques et thermiques de ces matériaux, similaire à celle développée dans le chapitre III et suivie d'une étude des propriétés surfaciques et antibactériennes, a été menée. Les résultats obtenus sont décrits dans la deuxième partie de ce chapitre.

II. Etude bibliographique

II.1. Introduction

Dans leur environnement naturel, les micro-organismes sont attachés à une surface, organisés en communautés structurées, et enrobés dans une matrice d'exopolysaccharide. Cette forme de vie, appelée biofilm [1], a pris une importance toute particulière lorsqu'il a été établi qu'elle était impliquée dans un grand nombre d'infections bactériennes [1].

L'adhésion des bactéries sur une surface (état sessile) est une stratégie de survie qui leur permet de s'installer et de coloniser un environnement. L'état planctonique, où les bactéries se trouvent libres et isolées dans le milieu environnemental, pourrait être considéré comme un état transitoire.

Jusqu'à récemment, les biofilms, et l'activité bactérienne qui en résulte, étaient connus pour les problèmes inhérents à leur capacité à recouvrir et à corroder les canalisations ou encore les coques de bateaux. Depuis quelques années, il est apparu que leur implication dans le milieu hospitalier est importante, puisque 65% des infections bactériennes chez l'Homme impliquent des biofilms [1], [2]. Les biofilms peuvent se former au niveau de cathéters ou d'implants (valves cardiaques, hanches artificielles), et attaquer des tissus corporels comme les dents, les yeux, les poumons, les oreilles ou le tractus urogénital [1].

II.2. Les biofilms bactériens

II.2.1. Définition

La littérature mentionne plusieurs définitions concernant le biofilm, preuve des nombreuses formes que ce mode de vie peut présenter. De façon schématique, un biofilm bactérien se définit comme un ensemble de micro-colonies bactériennes engluées dans leurs propres exopolymères hydratés (formant la matrice) et adhérant à une surface inerte ou vivante (Figure IV.1). L'unité structurale du biofilm est donc la micro-colonie [1]. La composante bactérienne représente 10 à 25% du biofilm, les 75 à 90% restants étant principalement composés par la matrice. Les bactéries de la micro-colonie sont caractérisées par l'absence de mouvements browniens.

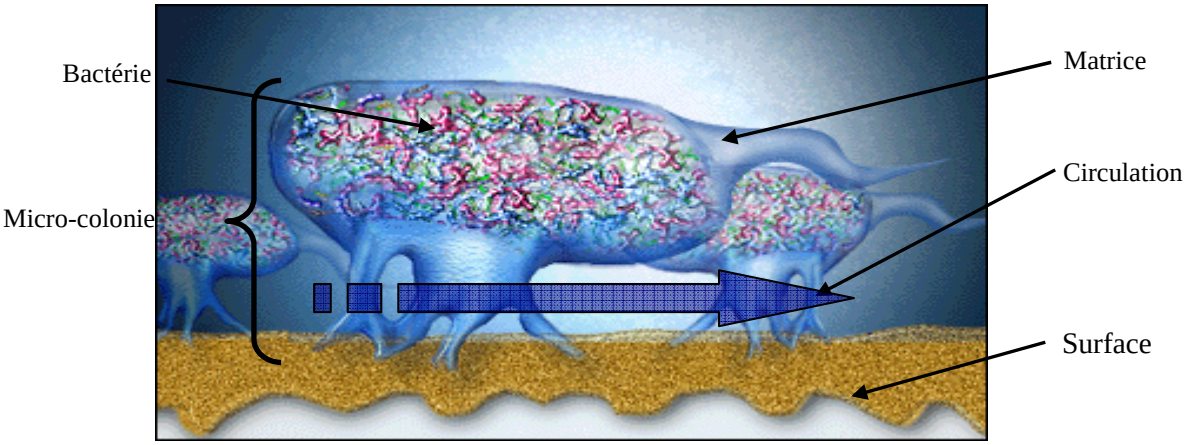


Figure IV.I Eléments caractéristiques d'un biofilm bactérien [3].

Le biofilm est parcouru par des canaux aqueux qui constituent un système circulatoire primaire, assurant ainsi l'acheminement des nutriments jusqu'aux bactéries et l'évacuation des produits de dégradations.

II.2.2. Localisation des biofilms

Bien que les bactéries aient été isolées pour la première fois à partir de leur état planctonique, Zobell, en 1943, montra que la plupart des bactéries vivent fixées sur des surfaces [4]. Les microbiologistes admettent, désormais, que plus de 99% des bactéries présentes dans l'environnement, le milieu industriel ou médical vivent sous la forme de biofilms.

La formation des biofilms est un phénomène qui se produit à la fois dans l'environnement naturel et artificiel. En effet, les biofilms sont principalement pluri-espèces et sont trouvés dans les ruisseaux, les lacs et autres milieux aquatiques [5]-[8]. On les retrouve même dans des failles océaniques à 3500 mètres de profondeur [9] mais aussi, selon certains chercheurs de la NASA, sur Mars [10].

Dans les domaines industriels et biomédicaux, les biofilms sont responsables des phénomènes de biodétérioration engendrant des dégâts économiques et sanitaires importants. A titre d'exemple, en France, une enquête nationale, commandée par le Ministère de la Santé en 1996, montre qu'environ 7% des personnes hospitalisées contractent une infection nosocomiale. Parmi les infections, 36% sont urinaires, 13% pulmonaires et 11% sont localisées sur la zone opérée. Les maladies nosocomiales deviennent de plus en plus une

priorité de santé publique, du fait de leur fort taux de mortalité (50% des pneumopathies nosocomiales sont létales) et leur coût (45000 lits sur 550000, problème juridique…), sans parler de l'utilisation des antibiotiques qu'elles entraînent. Quelques autres exemples de problèmes associés à la formation des biofilms sont résumés dans le Tableau IV.1 [11], [12].

Tableau IV.1 Exemples de problèmes associés à la formation des biofilms.

Circonstances	Problèmes/effets
Biofouling de la coque des navires	Augmentation de la consommation en carburant [13]-[15]
Les systèmes à flux liquides	Perte d'énergie et percement du matériel, réduction de la capacité d'échange thermique [16]-[18]
Distribution des eaux	Contamination à potentiel pathogène, diminution de la capacité des canalisations, corrosion [19]-[24]
Attachement au matériel médical	Résistance au traitement par les antibiotiques et augmentation du risque d'infections secondaires [25]-[30]
Industrie du pétrole	Corrosion par les bactéries sulfo-réductrices et blocage des canalisations [31], [32]
Attachement aux dents	Formation de caries et plaques dentaires [33], [34]
Nourriture, papier et industrie des peintures	Détérioration et diminution de la qualité de production [35], [36]

Compte tenu de son ubiquité et de ses propriétés extraordinaires, la compréhension du biofilm, de sa mise en place, de son maintien et de son évolution, représente donc un enjeu considérable dans tous les domaines où il est présent, qu'il soit nuisible ou utile.

II.2.3. Facteurs influençant la formation du biofilm

La croissance du biofilm adhérant sur la surface d'un matériau est fortement conditionnée par les interactions physico-chimiques entre les bactéries et la surface du biomatériau. Chacun de ces deux partenaires doit présenter un certain nombre de caractéristiques pour que la colonisation ait lieu.

L'étude des mécanismes de la formation des biofilms est une discipline récente. Cependant, de nombreux auteurs évoquent des étapes clés dans cette formation mais leur nombre reste encore variable et est en perpétuelle discussion [8].

Néanmoins, on pourra distinguer 3 phases majeures dans la formation du biofilm : le conditionnement et l'approche de la surface, la fixation à la surface et la maturation du biofilm, chacune de ces phases étant subdivisée en différentes étapes. A la fin de l'étape de maturation, les rassemblements de bactéries conduisent à la formation de micro-colonies engendrant l'élaboration du biofilm.

Du point de vue physico-chimique, plusieurs forces sont impliquées dans l'approche et la fixation de la bactérie sur la surface : les forces hydrodynamiques, le chimiotactisme, les interactions de van der Waals, les interactions électrostatiques et les interactions hydrophobes [37].

Les forces hydrodynamiques regroupent l'attraction, la friction, l'écoulement, la convection, la sédimentation et les mouvements browniens. Ces forces vont permettre à la bactérie de s'approcher du support de façon aléatoire. La convection et la sédimentation, quant à elles, permettent le déplacement des bactéries sur de longues distances.

Un chimiotactisme est induit lorsqu'un gradient de nutriments s'instaure entre le support et le milieu environnant. Des forces physiques sont impliquées dans l'attraction ou la répulsion électrostatique de la bactérie vers ou envers la surface. La nature chargée des surfaces attire les polymères solubles formant le film de conditionnement [38].

D'autre part, outre la charge surfacique et le caractère hydrophile ou hydrophobe des cellules bactériennes, l'énergie de surface des supports est également un paramètre très important conditionnant et influençant leur adhésion [39]-[42]. En effet, plusieurs auteurs illustrent l'adhésion bactérienne par ce paramètre thermodynamique et par l'utilisation de la théorie étendue de DLVO (**D**erjaguin **L**andau **V**erwey **O**verbeek) pour calculer les interactions d'énergie entre les cellules bactériennes et le substrat (séparés d'une distance D) afin de prédire l'adhésion bactérienne [43], [44]. Ces méthodes incluent les interactions de Lifshitz van der Waals, les interactions de London, les interactions électrostatiques et les interactions hydrophobes. Toutefois, d'autres auteurs [45], [46] estiment que l'énergie de surface seule ne peut expliquer ce phénomène car ils n'ont pu établir aucune corrélation entre l'énergie de surface de plusieurs polymères et l'adhésion de diverses bactéries.

La rugosité des surfaces est également un paramètre important influençant l'adhésion bactérienne. Ceci serait dû au fait que les substrats rugueux possèdent une surface de contact supérieure, et au fait que les creux dans les surfaces rugueuses fournissent plus de sites favorables à l'adhésion bactérienne [47]-[50].

Par ailleurs, la formation du biofilm après l'ancrage des bactéries sur les surfaces, signant la colonisation totale du substrat, est conditionnée par plusieurs facteurs physico-chimiques (température, pH, pression…), mécaniques (forces de cisaillement), climatiques et biologiques (génotype du microorganisme, taux de croissance, affinité pour le substrat...) [51].

II.3. Moyens de lutte contre la formation des biofilms

Les moyens de lutte sont nombreux. Le but proposé est quelquefois d'inhiber le développement des microorganismes nuisibles mais le plus souvent de les détruire totalement (stérilisation). La mort ou l'inactivation pour une bactérie est bien une perte irréversible de son pouvoir de reproduction (croissance et division). Les agents utilisés pour assurer la stérilisation sont physiques ou chimiques.

II.3.1. Les agents physiques

Dans des conditions défavorables, la multiplication des microorganismes est arrêtée et leur survie compromise. Afin d'assurer la destruction des germes, il est possible de provoquer artificiellement ces conditions défavorables. Les moyens physiques les plus utilisés sont les températures élevées ou les radiations [52].

L'action de la température dépend de trois facteurs : l'environnement, l'état physico-chimique des cellules et de leur nombre. En solution aqueuse, la plupart des germes sous leurs formes végétatives sont rapidement tués à la température de 100°C. En revanche, en milieu déshydraté, ils sont beaucoup plus résistants. Les formes végétatives des bactéries sont très sensibles à la chaleur. La grande majorité d'entre elles peuvent être inactivées par un chauffage de 50 à 60°C durant 30 minutes. Les formes sporulées sont au contraire et par nature extrêmement thermorésistantes. Le troisième facteur est le nombre de cellules présentes dans le milieu à stériliser. Les conditions permettant la stérilisation d'une véritable

culture microbienne ne peuvent être identiques à celles qui assurent la stérilisation d'un soluté injectable renfermant quelques bactéries seulement [52].

Le rayonnement solaire ou plus précisément les radiations ultraviolettes, sont de précieux agents naturels de stérilisation. En effet, l'absence de microorganismes à la surface des eaux est due précisément à l'irradiation solaire. Les principaux types de radiations sont électromagnétiques, électroniques et soniques [52].

Par ailleurs, il existe deux procédés mécaniques permettant d'éliminer les microorganismes d'un milieu liquide où ils sont en suspension, à savoir la filtration et la centrifugation [52].

II.3.2. Les agents chimiques

II.3.2.1. Définitions

Les agents chimiques sont classés en trois catégories, à savoir les désinfectants, les antiseptiques, les sulfamides et antibiotiques.

Les désinfectants : ce sont des agents chimiques capables de détruire les germes pathogènes dans les milieux extérieurs à l'Homme ou à l'animal : l'eau, l'air, le sol ou encore les objets et les matériaux les plus divers [52].

Les antiseptiques : ce sont des agents chimiques capables de détruire les microorganismes ou d'arrêter leur développement ou leur action. Leur signification est très générale. On réserve pourtant l'usage de ce terme pour désigner les agents qui exercent une action locale chez les êtres vivants, au niveau d'une plaie, sur une muqueuse, sur un tégument…[52].

Les sulfamides et antibiotiques : ce sont des agents chimiques exerçant un pouvoir destructeur sur la bactérie, et sont dépourvus de toxicité pour les autres cellules animales. Les sulfamides sont des produits de synthèse alors que les antibiotiques sont élaborés par les microorganismes vivants (champignons, bactéries) [52].

Les unes ou les autres de ces substances ont une action plus ou moins totale. On dit qu'elles sont **bactériostatiques** ou **fongistatiques** lorsqu'elles empêchent la multiplication

d'une bactérie ou d'un champignon. Elles sont **bactéricides** ou **fongicides** ou **virucides** lorsqu'elles détruisent totalement les bactéries, les champignons ou les virus [52].

II.3.2.2. Modes d'action et classifications des agents chimiques

II.3.2.2.1. Les antiseptiques et désinfectants

L'activité des agents chimiques vis-à-vis des microorganismes peut s'exercer selon des modalités extrêmement diverses. Cependant, il est possible de généraliser et d'établir un certain nombre de schémas qui rassemblent à peu près tous les mécanismes actuellement connus. Certains ont une activité drastique en oxydant ou en dénaturant les protéines bactériennes. D'autres ont un pouvoir plus spécifique en altérant les structures membranaires ou en inactivant des composés ou des fonctions essentielles de la cellule [52].

II.3.2.2.1.1. Oxydation et dénaturation des protéines

Le métabolisme cellulaire est régi par une infinité de réactions contrôlées par des protéines enzymatiques. Elles agissent pour la plupart dans le cytoplasme où elles se trouvent localisées dans un état finement dispersé (colloïdal).

Les agents oxydants comme l'eau oxygénée, les dérivés halogénés oxydent les groupements thiol (SH) libres des enzymes et les altèrent irréversiblement.

Les sels de métaux lourds, comme le mercure et ses dérivés organiques ou inorganiques, se combinent avec ces mêmes groupements SH et les inactivent.

Les alcools agissent d'une façon comparable à celle de la chaleur en coagulant les protéines.

Les mécanismes intimes de ces inactivations et les modifications chimiques qui les précèdent demeurent dans l'état actuel des connaissances, assez obscures [52].

II.3.2.2.1.2. Altération de la membrane cytoplasmique

Un grand nombre d'agents bactéricides, agissent directement sur la membrane cytoplasmique. Celle-ci, joue un rôle important dans la perméation sélective des nutriments. L'altération de sa structure entraîne une fuite de substances, une désorganisation du métabolisme, la dégénérescence de la cellule et finalement sa mort. Les agents liposolubles

sont les plus directement actifs puisque la membrane n'est autre qu'une barrière lipoprotéinique. Tels sont les composés phénoliques, les savons et surtout les détergents anioniques et cationiques (notamment les ammoniums quaternaires) chez lesquels le groupement ionique est actif. Ces détergents, grâce à leurs groupements hydrosolubles et liposolubles se fixent sur la membrane lipidique de la bactérie. Ils modifient et dénaturent la structure de la membrane, la privant de ses fonctions vitales de perméation [52].

II.3.2.2.1.3.Action sur le métabolisme

Certaines substances, telles que les cyanures, les fluorures sont de véritables poisons respiratoires, inutilisables comme agents antiseptiques. Les colorants ne présentent pas cette toxicité qui en interdit l'emploi. Les colorants basiques (bleu de méthylène, violet de gentiane) réagissent au contact des acides ribonucléiques présents en abondance dans le cytoplasme. Ces combinaisons inactivent toutes les fonctions de la bactérie. D'autres sont des agents mutagènes (acridine et dérivés) ou des agents chélateurs (dérivés de la quinoléine) [52].

II.3.2.2.2. Les sulfamides et les antibiotiques

Ces deux familles de substances ont des modes d'action différents.

II.3.2.2.2.1.Inhibition compétitive : les sulfamides

L'inhibition compétitive est le mode d'action antibactérien de certaines substances appelées antimétabolites ou analogues structuraux parce qu'ils interfèrent avec les métabolites normaux de la cellule. On peut distinguer trois types principaux d'antimétabolites :

1. Les analogues de vitamines comme les sulfamides, l'aminoptérine et beaucoup d'autres moins connus.
2. Les analogues d'acides aminés et principalement ceux qui s'incorporent dans les protéines à la place de l'acide aminé normal.
3. Les analogues de bases puriques et pyrimidiques comme le 5-bromo-uracile, la 8 aza-guanine et le 5 fluoro-uracile, respectivement, analogues de la thymine, la guanine et l'uracile. L'incorporation de ces antimétabolites dans l'ARN ou les ADN conduit à des modifications génétiques (mutations).

La plupart des antimétabolites ont une valeur antibiotique médiocre ou nulle. Seuls les sulfamides font exception à cette règle. En effet, en leur présence, les bactéries s'appauvrissent rapidement en acide folique et cessent de produire des bases azotées ou des acides aminés. Le sulfamide arrête la croissance des bactéries sans les détruire : son action est bactériostatique [52].

II.3.2.2.2.2.Les antibiotiques

Ils agissent au niveau du métabolisme cellulaire sur des cibles très variées [52]. Une liste des principaux antibiotiques classés en fonction de leur mode d'action est mentionnée dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 Exemples d'antibiotiques et de leurs modes d'action.

Mode d'action	Antibiotique
Inhibition de la synthèse de la paroi	Pénicillines, Bacitracine, Novobiocine, Cyclosérine, Vancomycine, Résistocétine, Griséofulvine, Fosfomycine
Action sur la membrane	Polypeptides basiques : Polymyxines, Bacitracine, Thyrothricine
Réplication de l'ADN	Mitomycine, Quinolones
Transcription de l'ADN	Actinomycine, Novobiocine
Traduction de l'ARNm (synthèse des protéines) a. Inhibition de la synthèse b. Anomalie dans la lecture du code	 Macrolides, Synergistines, Lincomycine, Chloramphénicol, Fucidine, Nitroimidazols Aminosides

II.4. Les matériaux polymères et les biofilms bactériens

Les polymères sont largement utilisés dans les différents domaines de la vie quotidienne (biomatériaux, peintures, revêtements…). Ils sont, eux aussi, sujets aux

phénomènes de contamination bactérienne dont les dégâts sont considérables, notamment dans le milieu biomédical.

La formation des biofilms implique une étape initiale d'adhésion de la bactérie sur la surface suivie d'une étape d'accroissement et de colonisation finalisée par la formation du biofilm. Ainsi, si l'adhésion initiale de la bactérie sur la surface d'un substrat est inhibée, la formation du biofilm sera évitée.

Dans cette optique, plusieurs travaux de recherche se sont développés dans la synthèse de polymères à propriétés antibactériennes ou antisalissures (antifouling). L'approche générale consiste en l'incorporation d'agents chimiques antibactériens au sein du polymère soit par traitement de surface, soit via les réactifs de synthèse du polymère (lien chimique) ou bien par dispersion de ces agents dans la matrice polymère.

II.4.1. Traitements de surface

Les polymères sont souvent utilisés comme biomatériaux en tant que matériel médical et implants. Cependant, ces matériaux sont sujets à des infections opportunistes altérant leur fonctionnement. La modification de leurs surfaces afin d'éviter la formation des biofilms sans altération des propriétés requises pour la fonction du matériel permettrait d'augmenter le confort des patients et de leur éviter des soins annexes très coûteux. Pour ce faire, plusieurs stratégies sont possibles, à savoir le revêtement de la surface polymère par les métaux ou par des ions ou par d'autres polymères possédant des propriétés antibactériennes.

II.4.1.1. Revêtement de la surface polymère par les métaux

Le revêtement du matériel avec des métaux tels que le cuivre, l'étain, le bronze, l'argent et l'or est une stratégie utilisée dès le 3ème siècle avant JC par les Grecs [53], [54]. L'argent est l'un des métaux les plus utilisés. Ce métal a été reconnu pour son pouvoir désinfectant pendant plusieurs années et est toujours utilisé dans le traitement des maladies infectieuses de par son large spectre d'activité antibactérienne et sa faible toxicité notamment à l'égard des cellules mammaliennes [55]. Un grand nombre de méthodes de déposition de ce métal sur les surfaces polymère ont été tentées. Elles incluent la déposition assistée par

faisceaux d'ions, la déposition assistée par plasma, la déposition par les vapeurs chimiques ou physiques et la déposition par électrolytes [56].

Malgré la forte utilisation des polymères revêtus en argent, notamment dans le domaine biomédical (cathéters), et leur activité antibactérienne prouvée, quelques auteurs ont conclu que le potentiel bénéfique de ces matériaux pourrait être limité et devrait être examiné avec précaution. En outre, d'autres travaux ont prouvé que dans certains cas la diminution de l'adhésion bactérienne sur de tels matériaux peut s'avérer non significative [57].

Ainsi, l'argent est parfois utilisé en conjonction avec d'autres substances chimiques. A titre d'exemples, McLean *et al* [58] ont mesuré l'activité antibactérienne contre des souches cliniques de *staphylococcus aureus* et de *S. epidermidis* sur différents types de cathéters préalablement revêtus de couches d'argent, de cuivre, ou du mélange argent-cuivre. Cette étude a montré un fort effet antibactérien en moins de 24 heures sur les surfaces traitées par le mélange Ag-Cu ou Cu comparé à celui des surfaces non-traitées ou traitées avec l'argent. Par ailleurs, les surfaces traitées par le mélange Ag-Cu ont également présenté une activité antibactérienne contre le *P. aeruginosa*. Zhao *et al* [59] ont élaboré un revêtement composite de type argent-polytétrafluoroéthylène (Ag-PTFE) par la méthode de déposition d'électrolyte et ont mis en évidence une diminution de 94-98% de l'adhésion d'*E. Coli* en comparaison avec des surfaces en argent, en titane (Ti) ou en acier.

II.4.1.2. Revêtement par des ions

L'utilisation des ions Ag^+ a été testée et a donné des résultats prometteurs quant aux effets biocides [60], [61]. Ces ions ont été utilisés avec succès comme agents inhibiteurs de la croissance bactérienne dans le recyclage des eaux lors des missions spatiales afin d'éviter la formation de biofilms et de limiter la survie des germes pathogènes opportunistes sous les conditions de microgravité [62]. Ces ions sont parfois utilisés dans le revêtement de polymères en vue de limiter l'adhésion bactérienne sur leur surface.

Par ailleurs, le greffage d'ions tels que les ammoniums N^+ et les silaniums Si^+ en surface de biomatériaux (ex : polyuréthanes et silicones) par le procédé d'implantation d'ions a été utilisé avec succès afin d'améliorer la mouillabilité, les propriétés d'anticoagulation et d'anticalcification, et les propriétés antifouling [63].

II.4.2. Revêtement de la surface polymère par d'autres polymères possédant des propriétés réduisant l'adhésion bactérienne

Un développement majeur dans le domaine des cathéters en latex (les cathéters Foley) a été celui du revêtement des surfaces par des polymères tels que les hydrogels, le Téflon (PTFE) et les silicones. Le choix du revêtement dépend du matériel et de son application. Dans chaque cas, ce revêtement polymère doit présenter un certain nombre de caractéristiques essentielles. Il doit être biocompatible et stable, relativement simple à appliquer, bien adhérer au substrat, posséder une flexibilité adéquate et une bonne durabilité, et doit résister à tout post-traitement (séchage, stérilisation…) lors des étapes de production [57].

II.4.2.1. Le Téflon (PTFE)

Le polytétrafluoroéthylène est l'un des matériaux biocompatible le plus utilisé. Son très faible coefficient de friction le rend très approprié pour le revêtement des cathéters. Sa nature hydrophobe permet d'éviter l'absorption des liquides aqueux corporels et d'éviter de ce fait les dégradations potentielles [57].

Quelques travaux ont été menés pour étudier leur capacité à inhiber les infections ou les incrustations bactériennes. Il a été suggéré initialement que la nature lisse de la surface du PTFE diminuerait l'incidence de l'incrustation [64]. Cependant, d'autres travaux sont venus contredire ces résultats et suggèrent que les rides présentes en surface des PTFE peuvent prédisposer ces surfaces aux infections et aux incrustations en fournissant des sites propices à l'attachement bactérien [65]-[67]. De plus, le nombre et la taille des fissures présentes sur des surfaces de PTFE ont été corrélés à la toxicité du cathéter [68]-[70].

II.4.2.2. Les hydrogels

Ce sont des polymères hydrophiles réticulés possédant un pouvoir d'absorption relativement élevé [71], [72]. Lorsque cette absorption est comprise entre 10 à 98% en masse d'eau, le gonflement à l'équilibre n'affecte pas la forme initiale de l'hydrogel [73] mais engendre la formation d'une couche mince d'eau à la surface qui devient plus lisse et lubrifiée. Ceci est particulièrement intéressant dans le cas des cathéters afin de faciliter leur insertion. Dans ce cadre, le 2-hydroxyéthyl méthacrylate est l'hydrogel le plus utilisé [74].

Une autre propriété commune à tous les hydrogels est leur insolubilité dans l'eau leur permettant de rester intact dans les environnements physiologiques [73].

Des résultats positifs ont été rapportés concernant l'utilisation des hydrogels seuls ou avec l'Ag dans la limitation de l'adhésion bactérienne sur les surfaces de cathéters en latex [75]. D'autre part, les liposomes, constituant des systèmes idéaux pour la libération de médicament en raison de leur grande capacité de stockage et leur biocompatibilité, contenant l'antibiotique ciprofloxacine ont été incorporés dans un revêtement hydrogel d'un cathéter en silicone et ont donné des résultats positifs quant à la limitation de l'adhésion bactérienne [67]. Les recherches dans cette voie ont été poursuivies avec l'utilisation d'autres substances antibactériennes incluant les nitrofurozones, qui inhibent de manière significative l'adhésion bactérienne [76].

Par ailleurs, plusieurs travaux ont porté sur l'incorporation d'hydrogel par modification chimique ou par traitement plasma à la surface de PU. Une augmentation de la résistance à l'adhésion bactérienne en fonction de l'incorporation croissante de polyoxyéthylène (POE) a été mise en évidence [77]-[80]. En comparant l'incorporation du POE à celle du polyoxypropylène (POP), Park a conclu que le POP n'est pas suffisamment hydrophile pour limiter l'adhésion bactérienne [78].

II.4.2.3. Les silicones

Les revêtements silicone sont, comme les hydrogels, utilisés pour augmenter la lubrification des surfaces de cathéters et permettre une réduction de l'inflammation des tissus [74].

Les revêtements silicone ainsi que le matériel en silicone ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche en vue de les tester comme solutions potentielles aux complications relatives aux cathéters. Une fois encore, les résultats obtenus sont divergents. Différents tests [81], [82] n'ont montré aucune différence significative entre le développement des bactéries sur du matériel revêtu de silicone comparé à celui testé sur des cathéters revêtus d'hydrogels ou d'Argent, alors que d'autres investigations [65], [75], [83] ont montré que ces matériaux figurent parmi les plus résistants à l'adhésion bactérienne. Toutefois, de nombreux travaux ont montré que ce matériel, comme tout le matériel actuellement disponible, n'est pas capable de résister aux infections et aux incrustations à long terme [57], [84].

II.4.2.4. Les films de carbone

Les propriétés physico-chimiques des films de carbone diamant déposés sur différentes substances, en particulier les matériaux plastiques, sont avantageuses pour un grand nombre de nouvelles applications. Ces revêtements présentent les caractéristiques mécaniques nécessaires pour une forte adhésion sur des matériaux plastiques, une inertie chimique, une biocompatibilité et des propriétés hypoallergéniques, ce qui les rend très appropriés pour la protection des surfaces de matériel médical à base de polymères [85].

A titre d'exemple, Elison *et al* [85] ont utilisé différentes techniques de formation de films de carbone diamant assistés par des ions afin de revêtir différentes sondes biomédicales, des cathéters, des tubes de drainage, ainsi que des lentilles de contact et leurs boîtes. L'activité antibactérienne de ce matériel traité a été évaluée à l'égard de l'*Escherischia coli* et du *Staphylococcus Aureus*. Une réduction significative de l'adhésion bactérienne, notamment dans le cas des lentilles de contact et de leurs boîtes, a été mise en évidence.

D'autre part, Huang *et al* [86] ont étudié l'activité antibactérienne d'un implant biomédical à base de polyéthylène téréphtalate (PET) sur lequel a été déposée une couche de carbone diamant [86] ou amorphe [87] via une méthode d'immersion et d'implantation d'ion par plasma d'acétylène. Une diminution significative de la croissance bactérienne de différentes souches a été vérifiée.

II.4.3. Synthèse de polymères comportant des agents antibactériens

Usuellement, afin d'obtenir des propriétés antibactériennes, le substrat est imprégné d'un agent antibactérien (additif). Cependant, ces technologies requièrent de larges quantités de l'agent antibactérien qui, non immobilisé sur la surface, diffuse graduellement vers l'environnement. A titre d'exemple, dans le domaine biomédical quelques technologies conventionnelles utilisent des agents susceptibles de causer l'irritation de la peau [88].

Afin de pallier ces inconvénients, les nouvelles tendances visent à lier chimiquement ces agents antibactériens aux chaînes polymère. A cet effet, des réactifs de polymérisation comportant des groupements antibactériens sont utilisés. Ces groupements peuvent être de nature cationique [89]-[94] (ammonium quaternaire, phosphonium), anionique [78], [95]-[98]

(sulfonium, phosphonate, carboxylate), alcoolique [99], phénolique [100] ou furanonique [101]-[103]. Les groupements ioniques sont les plus fréquemment employés. Les ammoniums quaternaires semblent efficaces pour limiter l'adhésion bactérienne du fait de leur cytotoxicité impliquant une destruction des bactéries, mais n'empêchent pas totalement le phénomène d'adhésion [104]. Les fonctions anioniques quant à elles induisent une répulsion des bactéries dont les parois sont dans la plupart des cas chargées négativement [105].

II.5. Conclusion

La formation des biofilms est un phénomène engendrant des dégâts considérables sur les plans écologiques et économiques. Les moyens de lutte développés à l'encontre des biofilms sont nombreux et en perpétuel développement. Comme tous les matériaux, les polymères, utilisés dans les divers domaines de la vie quotidienne, sont sujets à l'envahissement bactérien. Afin de contrer ce phénomène, plusieurs stratégies ont été mises en œuvre mais aucune d'elles n'est efficace à long terme à l'heure actuelle. Ces stratégies consistent soit en des traitements ou revêtements de surface soit en l'incorporation d'un agent antibactérien au sein des matériaux. Cet agent antibactérien est ajouté soit par imprégnation ou via les réactifs de synthèse du polymère (lien chimique). Cette dernière méthode, du fait de ses avantages économiques et écologiques, est la plus utilisée actuellement.

Dans cette optique, on se propose, dans cette partie de notre travail, d'engager les nouveaux oligoisoprènes porteurs de groupements ammonium (cationomères), précédemment décrits (chapitreII), dans l'élaboration de nouvelles structures de polymères antibactériens. Outre l'effet bactéricide, ces polymères, de par la présence de segments polyisoprène, devraient présenter des propriétés thermo-mécaniques leur permettant d'être utilisés dans des applications bien spécifiques nécessitant du matériel souple (les cathéters, prothèses de dialyse…).

III. Résultats expérimentaux

Après avoir décrit la synthèse et la caractérisation des différents cationomères issus de la modification chimique du cis-1,4-polyisoprène carbonyltéléchélique (chapitre II), nous présentons, dans cette partie, l'utilisation de ces composés dans la synthèse de nouveaux matériaux polymères ioniques. Ainsi, la réaction des fonctions alcool portées par ces oligomères avec des polyisocyanates permet l'obtention de différents polyuréthanes et copolyuréthanes ioniques.

Par analogie avec les études menées dans le chapitre III et dans le but d'une étude comparative, les propriétés thermo-mécaniques et thermiques des nouveaux polymères ioniques ont été déterminées par DMTA, DSC et ATG dans les mêmes conditions d'analyse. La spectroscopie IRTF en mode ATR a été nécessaire pour vérifier la fin de la réaction de polyaddition, qui est caractérisée par la disparition totale de la bande caractéristique des isocyanates. Les mesures des angles de contact ainsi que les analyses microscopiques en AFM permettent d'évaluer quelques propriétés surfaciques de ces matériaux. Enfin, les évaluations des propriétés antibactériennes ont été établies en utilisant la méthode de la numération bactérienne et la méthode de la zone d'inhibition.

D'autre part, afin de mieux comprendre les propriétés des nouveaux matériaux réalisés, des études similaires des propriétés thermo-mécaniques et thermiques ont été menées sur les cationomères (composés **30**, **38**, **40** et **43**) et sur leurs précurseurs qu'on appellera pré-cationomères (composés **29**, **37**, **39** et **42**).

III.1. Caractéristiques physico-chimiques des cationomères et de leurs précurseurs (pré-cationomères) :

III.1.1. Grandeurs molaires moyennes :

Les masses molaires moyennes et leurs distributions ont été déterminées par CES en utilisant un étalonnage polystyrène. Les valeurs sont reportées dans le Tableau IV.3 et sont comparées avec celles obtenues par RMN ^{1}H en utilisant les formules suivantes :

$\overline{M_n}$ (pré-cationomère 1A) = $[I_{(C=CH)} / I_{(CHOH)}] \times 68 + 158$

$\overline{M_n}$ (pré-cationomère 1B) = $3 \times [I_{(C=CH)} / (I_{(CH2OH)} + I_{(CHOH)})] \times 68 + 161$

$\overline{M_n}$ (pré-cationomère 2) = $4 \times [I_{(C=CH)} / I_{(CH2OH)}] \times 68 + 190$

$\overline{M_n}$ (pré-cationomère 3) = $4 \times [I_{(C=CH)} / I_{(CH2OH)}] \times 68 + 303$

Avec :

68 : la masse du motif isoprène.

158, 161, 190 et 303 : les masses des extrémités.

$I_{(C=CH)}$: intensité du signal du proton éthylénique à 5,2 ppm.

$I_{(CHOH)}$: intensité du signal du proton en α de la fonction alcool secondaire à 3,80 ppm.

$I_{(CH2OH)}$: intensité des signaux des protons en α des fonctions alcool primaire à 3,82 ppm dans le cas du pré-cationomère 1B, à 3,61 ppm dans le cas du pré-cationomère 2 et à 3,63 ppm dans le cas du pré-cationomère 3.

La résolution et les intensités des signaux par RMN ^{1}H correspondant aux extrémités de chaîne des cationomères étant faibles et ne permettant pas une détermination exacte des degrés de polymérisation ($\overline{X_n}$), le calcul des masses molaires s'est effectué en introduisant les valeurs du $\overline{X_n}$ des pré-cationomères dans la formule suivante :

$\overline{M_n}$ (cationomère) = [$\overline{X_n}$ (pré-cationomère)] $\times$ 68 + Masse des extrémités du cationomère

Tableau IV.3 Caractéristiques physico-chimiques des cationomères et de leurs précurseurs (pré-cationomères).

Oligomère		$\overline{M_n}$ (SEC)	Ip	$\overline{M_n}$ (RMN)	$\overline{f_n}$ (OH)	Ammonium /chaîne	T_α (°C)	$T_{Liq-Liq}$ (°C)	$T_{Liq-Liq}$-T_α (°C)
N°	Code								
29	Pré-cationomère 1A	2000	1,81	1700	1,0	/	-40	-26	14
30	Cationomère 1A	1650	1,45	1940	1,0	1,0	-46	-26	20
37	Pré-cationomère 1B	2600	1,99	1990	2,0	/	-51	-44	7
38	Cationomère 1B	2150	2,02	2345	2,0	1,0	-48	-37	11
39	Pré-cationomère 2	2450	2,20	1780	2,0	/	-34	-12	22
40	Cationomère 2	2000	2,12	2370	2,0	2,0	-51	-11	40
42	Pré-cationomère 3	1600	1,75	1990	2,0	/	-48	-31	17
43	Cationomère 3	1360	1,69	2710	2,0	3,0	-45	-6	39

Le rapport moyen $\overline{M_n}$ (RMN)/ $\overline{M_n}$ (CES) est inférieur à 1 dans le cas des pré-cationomères et varie entre 0,72 et 0,85. Dans le cas du pré-cationomère 3 et celui des cationomères ce rapport est supérieur à 1. Ce résultat est donc différent de celui obtenu dans le cas des cis-1,4-oligoisoprènes hydroxytéléchéliques pour lesquels ce rapport est égal au facteur de Benoît B = 0,67. Cette différence s'explique par des variations des volumes hydrodynamiques de ces oligomères après fonctionnalisation des extrémités.

III.1.2. Propriétés thermo-mécaniques et thermiques des cationomères

III.1.2.1. Analyse par DMTA :

Les évolutions des modules de conservation (E') et des tangentes delta (tan δ) en fonction de la température des différents oligomères sont représentées dans les Figures IV.2-IV.5. Les valeurs des températures de transition mécanique (T_α) ainsi que celles des températures de transition liquide-liquide ($T_{liq-liq}$) délimitant le plateau caoutchoutique sont reportées dans leTableau IV.3.

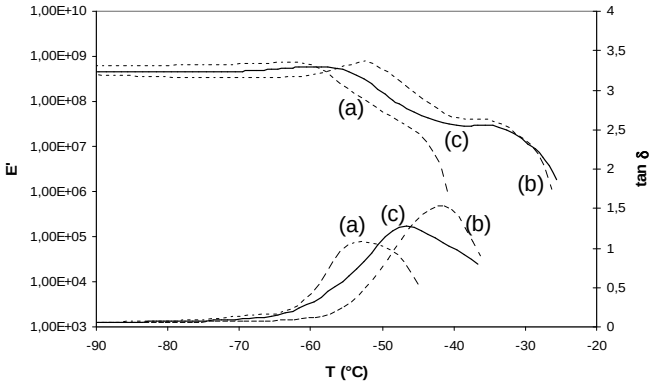


Figure IV.2 propriétés thermo-mécaniques de : (a) CTPI ; (b) pré-cationomère 1A ; (c) cationomère 1A.

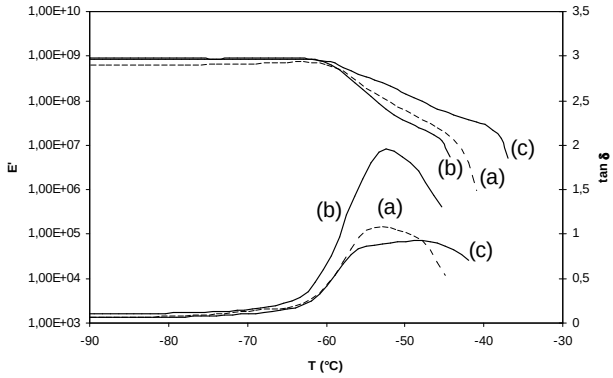


Figure IV.3 propriétés thermo-mécaniques de : (a) CTPI ; (b) pré-cationomère 1B ; (c) cationomère 1B.

L'effet de la quaternisation des fonctions amine des pré-cationomères sur les propriétés thermo-mécaniques a été étudié. Comme attendu, une augmentation de la longueur du plateau caoutchoutique ($T_{liq-liq}$ - T_α) due à une augmentation de la masse molaire et de l'enchevêtrement des chaînes de ces oligomères après quaternisation a été observée. Cependant, l'effet plastifiant des chaînes octyle rend les valeurs de la T_α des cationomères difficilement prévisibles.

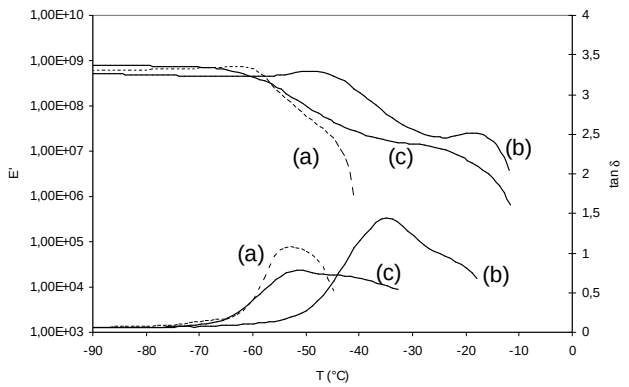


Figure IV.4 propriétés thermo-mécaniques de: (a) CTPI ; (b) pré-cationomère 2 ; (c) cationomère 2.

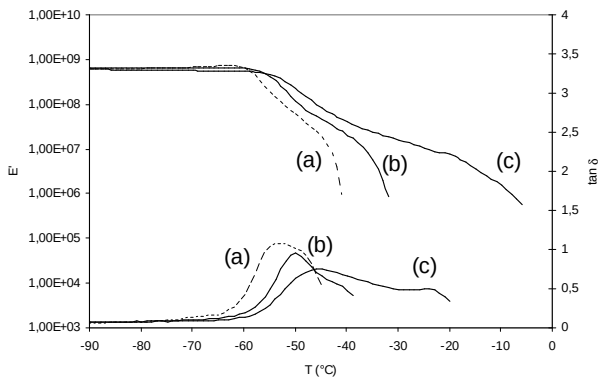


Figure IV.5 propriétés thermo-mécaniques de: (a) CTPI ; (b) pré-cationomère 3 ; (c) cationomère 3.

III.1.2.2. Etude de la stabilité thermique des cationomères par ATG

La stabilité thermique des cationomères a été étudiée par l'Analyse ThermoGravimétrique (ATG) sous atmosphère d'azote avec une vitesse de chauffage de 20°C/ min. Les courbes obtenues sont représentées dans l'Annexe IV.1. Pour chaque perte en masse, la température caractéristique (T_{max}), qui correspond à la vitesse maximum de dégradation, a été déterminée à partir du minimum de la courbe dérivée. Les paramètres principaux sont reportés dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4 Températures caractéristiques (T_{max}) et pertes en masse lors des étapes de dégradation des cationomères.

Oligomère	Etapes de dégradation thermique								Pourcentage massique des extrémités de chaîne (*)
	1ère étape		2ème étape		3ème étape		4ème étape		
	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)	
Cationomère 1A	183	6,9	236	11,0	405	81,6	/	/	20,5
Cationomère 1B	166	5,0	370	45,1	455	45,4	/	/	21,9
Cationomère 2	188	9,6	230	7,0	352	29,6	473	52,0	33,0
Cationomère 3	186	5,6	243	9,7	345	25,3	455	53,6	37,7

(*) Calculé par le rapport de la masse molaire des extrémités sur la masse molaire du cationomère.

Contrairement aux oligomères non-ioniques, les cationomères se dégradent en plusieurs étapes. La dernière étape correspond principalement à la dégradation de la chaîne polyisoprène, les autres étapes correspondent à la dégradation des extrémités ammonium et une partie des chaînes polyisoprène en vertu des études réalisées précédemment relatives à la

stabilité des oligomères non-ioniques (Chapitre-III). Lors des toutes premières étapes, une contribution de l'évaporation de l'iodure d'octyle résiduel s'ajoute aux pertes en masse observées.

III.2. Synthèse et caractérisation de polyuréthanes et copolyuréthanes ioniques

III.2.1.Synthèse et étude microstructurale

Ces nouveaux cationomères ont été utilisés dans la synthèse de polyuréthanes ioniques (Schéma IV.1). Des copolyuréthanes ioniques ont été élaborés à partir de combinaisons binaires de cationomères ou de cationomère et de PIHT dans un rapport de concentration égal à 1 (Schéma IV.2). Ces synthèses font intervenir la réaction classique de polyaddition entre les fonctions alcool des cationomères et les fonctions isocyanate de l'isocyanurate de diisocyanate d'isophorone (I-IPDI) en présence du DBTL comme catalyseur. Le procédé d'évaporation de solvant a été retenu pour la mise en œuvre des matériaux. Parallèlement, des matériaux à base de PBHT R20 LM®, de PIHT et de PIHT époxydé ont été élaborés dans les mêmes conditions en vue d'une étude comparative.

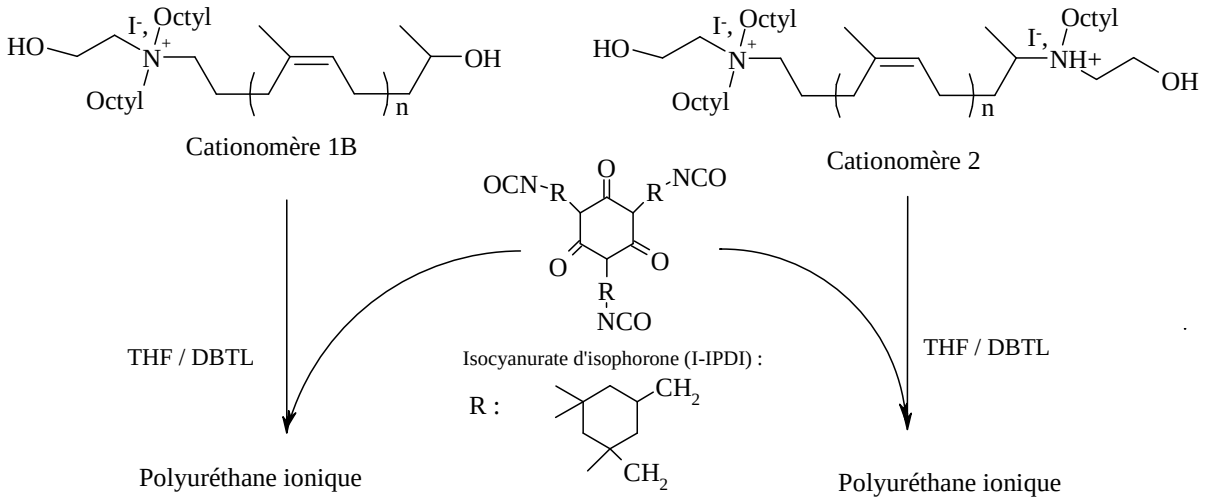


Schéma IV.1 Réactions de synthèse des polyuréthanes ioniques.

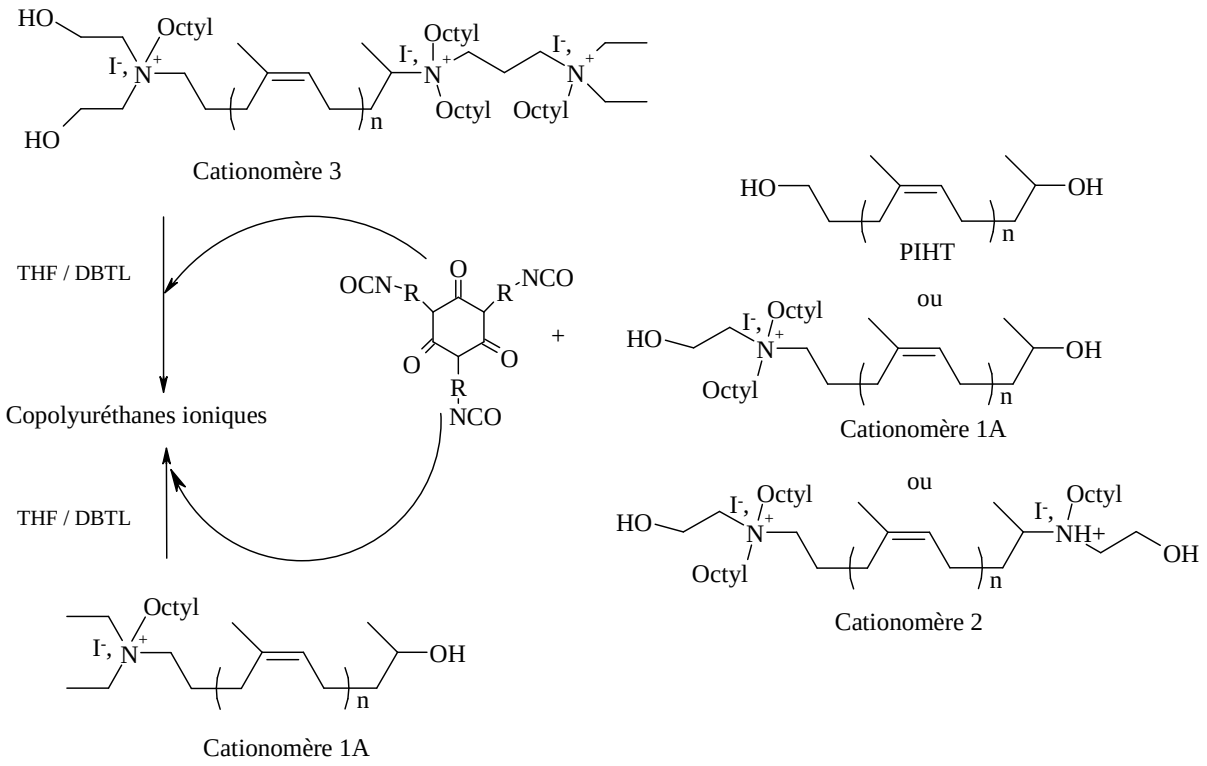


Schéma IV.2 Réaction de synthèse des copolyuréthanes ioniques.

Lors de ces synthèses, un effet catalytique des ammoniums a été observé en concordance avec les résultats de la littérature [93]. Ceci nous a amené à réaliser un copolyuréthane ionique (Copo 0-3 sans DBTL, Tableau IV.5) en absence de DBTL comme catalyseur afin d'examiner son influence sur les propriétés du matériaux.

Les principales caractéristiques physico-chimiques des différents matériaux réalisés sont reportées dans le Tableau IV.5. L'aspect physique de quelques matériaux obtenus est montré sur les photos de l'Annexe IV.2.

Les matériaux obtenus ont été analysés par IRFT-ATR qui met en évidence la disparition totale des bandes caractéristiques des fonctions isocyanate et l'apparition de celles caractéristiques des fonctions uréthane. Cette analyse est indispensable avant toute autre car elle permet de mettre en évidence la fin de la polyaddition à l'issue de laquelle le polymère acquiert ses propriétés finales.

Tableau IV.5 Composition et propriétés des différents matériaux réalisés.

Code du matériau	précurseur	Apparence (*)	T_α (°C)		Polarité Surfacique (%)	Nombre moyen de charge/ chaîne	densité
			Segment souple	Segment dur			
PU(PIHT)	PIHT	T-S-J	-34	64	13,6	0	1,015
PU(PBHT)	PBHTR20LM®	T-S-J	-25	69	23,5	0	1,030
PU(PIHTE)	PIHT époxydé à 10%	T-S-J	-13	42	50,8	0	1,017
PU(CAT1B)	Cationomère 1B	T-S-B	-38	97	23,5	1	1,016
PU(CAT2)	Cationomère 2	T-S-B	-38	117	28,8	2	1,074
Copo 0-3	PIHT-Cationomère3	T-S-B	-44	97	20,0	1,5	0,994
Copo 0-3 sans DBTL	PIHT-Cationomère3	T-S-B	-47	101	27,0	1,5	1,022
Copo 1B-3	Cationomères 1B et 3	T-S-B	-55	60	23,3	2	1,030
Copo 2-3	Cationomères 2 et 3	T-S-B	-55	117	41,8	2,5	1,046
Copo 0-1A	PIHT-Cationomère 1A	T-S-J	-47	63	15,4	0,5	0,996
Copo 1B-1A	Cationomères 1B et 1A	T-S-B	-55	21	17,9	1	1,011
Copo 2-1A	Cationomères 2 et 1A	T-S-B	-55	74	27,3	1,5	1,039

(*) T : transparent ; S : souple ; J : jaunâtre ; B : brun

L'analyse élémentaire des matériaux a été réalisée en complément pour, d'une part, confirmer les structure chimiques des polymères et d'autre part, pour s'assurer de l'évaporation totale de l'iodure d'octyle résiduel lors du processus d'évaporation de solvant. Une bonne corrélation a été trouvée entre le pourcentage en masse d'iode (*I(%)*) théorique et celui obtenu par l'analyse élémentaire (Figure IV.6).

$$I(\%)\ théorique = \frac{m_I}{m_{cationomère} + m_{I-IPDI} + m_{catalyseur}} \times 100$$

avec :

m_I : masse de l'iode dans le cationomère ;

$m_{cationomère}$: masse du cationomère ;

$m_{I\text{-}IPDI}$: masse de l'isocyanurate du diisocyanate d'isophorone ;

$m_{catalyseur}$: masse du catalyseur.

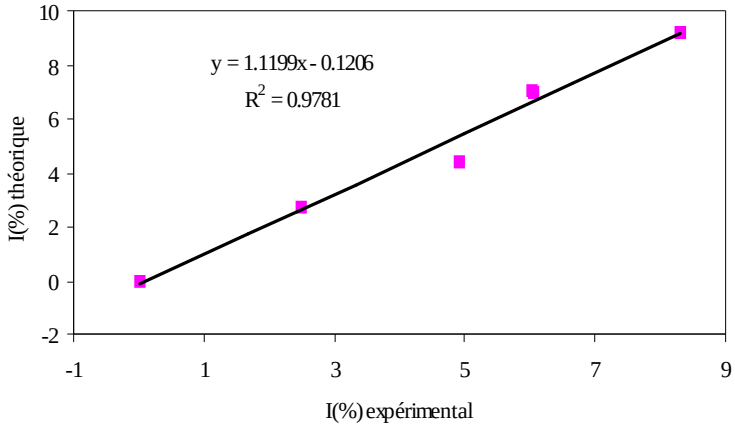


Figure IV.6 Tracé du pourcentage en iode théorique dans les matériaux ioniques en fonction de celui obtenu expérimentalement par l'analyse élémentaire.

III.2.2.Propriétés thermo-mécaniques des matériaux

L'évaluation des propriétés thermo-mécaniques des matériaux ioniques comparée à celles des matériaux non-ioniques a été réalisée par l'Analyse Dynamique Thermo-Mécanique (DMTA). Les courbes des évolutions du module E' et de la tangente delta (tan δ) en fonction de la température sont représentées dans les Figures IV.7-IV.11. Dans tous les cas, deux températures de transition mécanique alpha (T_α) associées aux transitions vitreuses des phases rigides et souples sont observées. Ce résultat met en évidence une micro-ségrégation de ces phases quelle que soit la nature du matériau. Les valeurs des T_α pour chaque matériau sont reportées dans le Tableau IV.5.

Dans le cas des PUs non-ioniques, les PUs à base de PBHT possèdent une T_α légèrement supérieure à celle des PUs à base de PIHT (Figure IV.7, courbes a et c), bien qu'au départ la T_α du PBHT (-60°C) soit inférieure à celle du PIHT (-54°C). Ceci est dû à la fonctionnalité supérieure à 2 du PBHT localisée à la fois en extrémités et le long de la chaîne engendrant la diminution de la masse entre noeuds. Ceci explique, entre autre, une valeur supérieure du module élastique et une valeur inférieure de la tan δ_{max}. Par ailleurs, dans le cas des PUs à base de PIHT époxydé, l'introduction des cycles oxirane implique une diminution de la souplesse des segments polyisoprène en raison d'interactions entre les phases souples, et entre les phases souples et rigides. Ce qui a pour effet de restreindre la longueur du plateau caoutchoutique du fait de l'augmentation de la T_α des segments souples et la diminution de celle des segments rigides (Figure IV.7, courbe b).

Dans le cas des matériaux ioniques synthétisés, on distingue trois familles : les polyuréthanes ioniques, les copolyuréthanes ioniques à base du cationomère 3 et ceux à base du cationomère 1A.

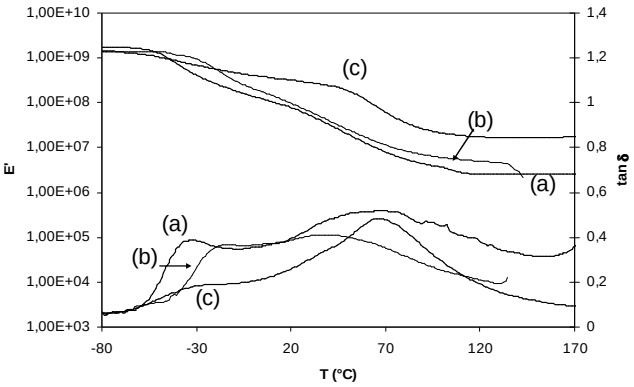


Figure IV.7 Propriétés thermo-mécaniques de : (a) PU(PIHT) ; (b) PU(PIHTE) ; (c) PU(PBHT).

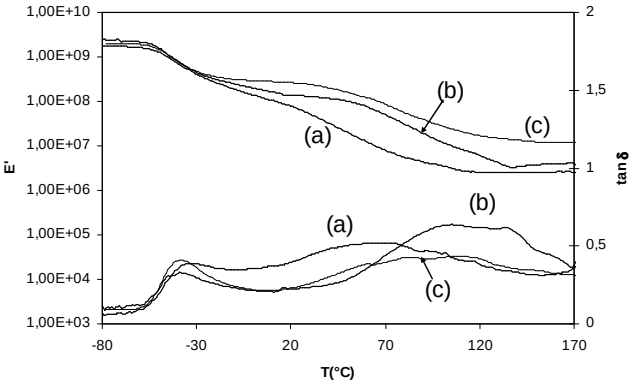


Figure IV.8 Propriétés thermo-mécaniques de : (a) PU(PIHT) ; (b) PU(CAT2) ; (c) PU(CAT1B).

En général, par comparaison avec les matériaux à base du PIHT, la présence des groupements ammonium dans les matériaux ioniques a pour conséquence d'augmenter la longueur et la hauteur du plateau caoutchoutique (Figures IV.8-IV.10). Cela est dû à l'élévation de la température de transition mécanique T_α des segments durs. Par ailleurs, une diminution de la T_α des segments souples, qui résulterait de l'augmentation du volume libre inter-chaîne, est observée dans le cas des copolyuréthanes (Figure IV.8-IV.10).

Les copolyuréthanes à base du cationomère 1A (copo 0-1A) possèdent une faible densité de réticulation en raison de la fonctionnalité en hydroxyle de leur précurseur égale à 1. En effet, ce matériaux présente une longueur au plateau caoutchoutique inférieure à celle observée pour le polyuréthane à base du PIHT (PU(PIHT)), (Figure IV.8).

D'autre part, en l'absence de DBTL, la cinétique de la réaction de polyaddition est plus lente, ce qui implique l'augmentation de la contribution des réactions secondaires avec l'eau. Ces réactions secondaires donnent accès à des fonctions urée après réaction des fonctions amine, transitoirement formées, avec les isocyanates. L'éventuelle présence de fonctions urée dans les matériaux synthétisés en l'absence de DBTL expliquerait l'augmentation de la longueur du plateau caoutchoutique (Figure IV.11).

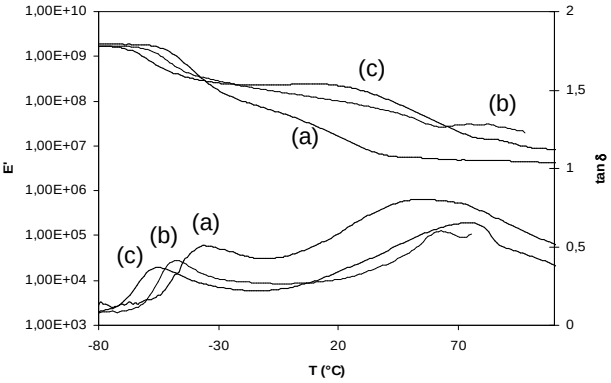


Figure IV.9 Propriétés thermo-mécaniques de : (a) PU(PIHT) ; (b) copo 0-1A ; (c) copo 2-1A.

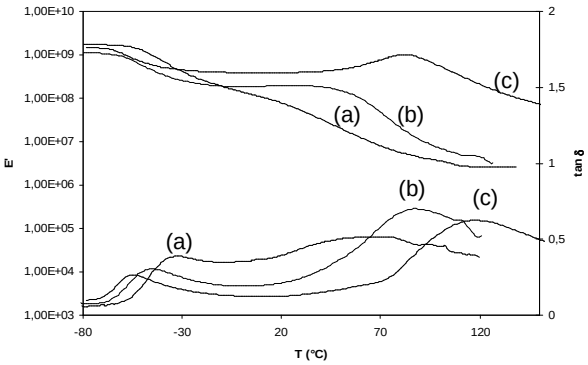


Figure IV.10 Propriétés thermo-mécaniques de : (a) PU(PIHT) ; (b) Copo 0-3 ; (c) Copo 2-3.

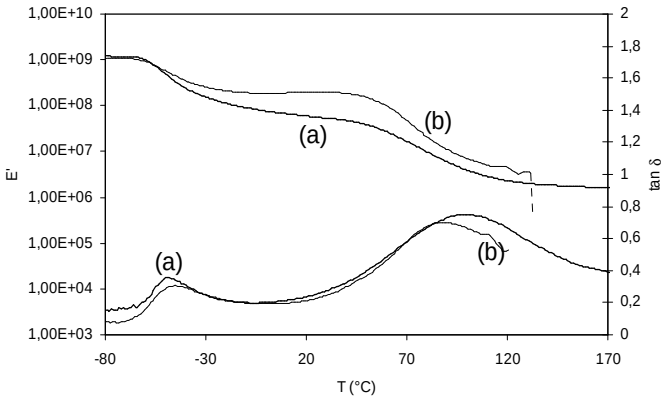


Figure IV.11 Propriétés thermo-mécaniques de : (a) sans DBTL ; (b) avec DBTL.

III.2.3.Etude de la stabilité thermique des matériaux par ATG

La stabilité thermique des différents matériaux a été étudiée par ATG sous azote en utilisant une vitesse de chauffage de 20°C/min. Les courbes obtenues sont représentées dans les Figures IV.18-IV24. Les différents pourcentages de pertes en masse et les températures caractéristiques T_{max} sont reportés dans le Tableau IV.6.

Tableau IV.6 Pourcentages de pertes en masse et températures caractéristiques T_{max} des différents polymères.

Polymère	Etapes de dégradation thermique					
	1ère étape		2ème étape		3ème étape	
	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)	T_{max} (°C)	Perte en masse (%)
PU(PIHT)	376	97,6	/	/	/	/
PU(PIHTE)	385	98,9	/	/	/	/
PU(PBHT)	373	39,0	457	57,2	/	/
PU(CAT1B)	256	6,5	394	92,3	/	/
PU(CAT2)	256	6,8	333	32,3	426	58,2
Copo 0-3	264	12,0	354	86,8	/	/
Copo 0-3 (sans DBTL)	301	6,4	369	92,9	/	/
Copo 1B-3	220	13,2	369	84,9	/	/
Copo 2-3	279	12,2	371	86,3	/	/
Copo 0-1A	207	3,7	376	95,2	/	/
Copo 1B-1A	278	9,8	392	89,3	/	/
Copo 2-1A	324	12,5	384	85,7	/	/

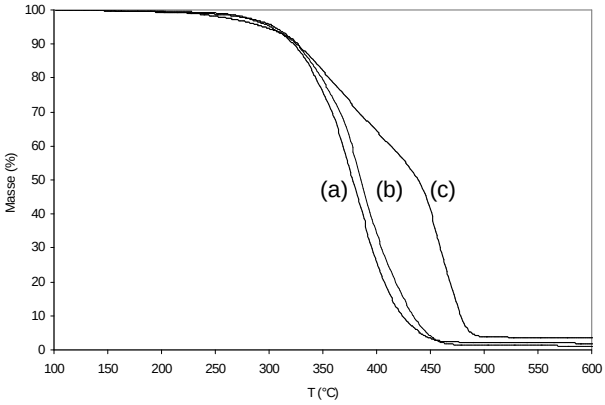


Figure IV.12 Stabilité thermique sous azote de : (a) PU(PIHT) ; (b) PU(PIHTE) ; (c) PU(PBHT).

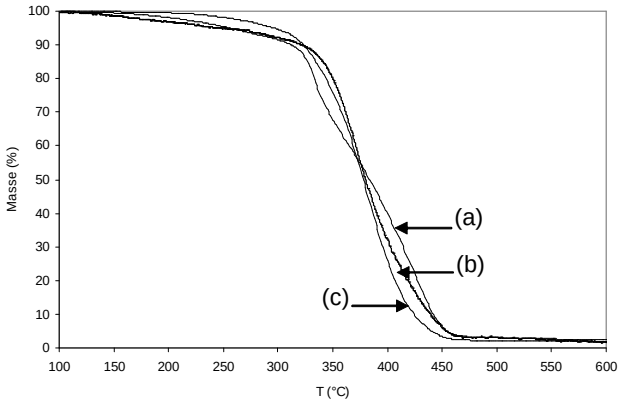


Figure IV.13 Stabilité thermique sous azote de : (a) PU(CAT2) ; (b) PU(CAT1B) ; (c) PU(PIHT).

Dans le cas des PUs à base de PIHT et PIHT époxydé on ne distingue pas la dégradation des segments durs, de celle des segments souples (Figure IV.12). En revanche, la dégradation des PUs à base de PBHT R20 LM® s'effectue en deux étapes en raison de la stabilité thermique supérieure des chaînes polybutadiène par rapport à celle des polyisoprènes. La première étape est identique et correspond à la dégradation des segments durs (Figure IV.12).

Par ailleurs, une légère perte en stabilité thermique est en général observée dans le cas des matériaux ioniques en raison de la degradation des groupements ammonium qui débute aux environs de 150°C (Figures IV.13-IV.15).

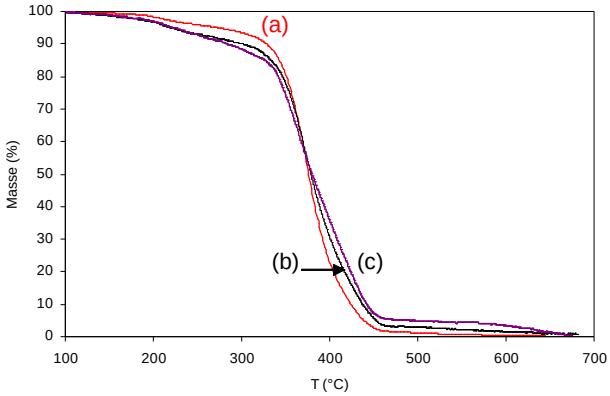


Figure IV.14 Stabilité thermique sous azote de : (a) Copo 0-1A ; (b) Copo 1B-1A ; (c) Copo 2-1A.

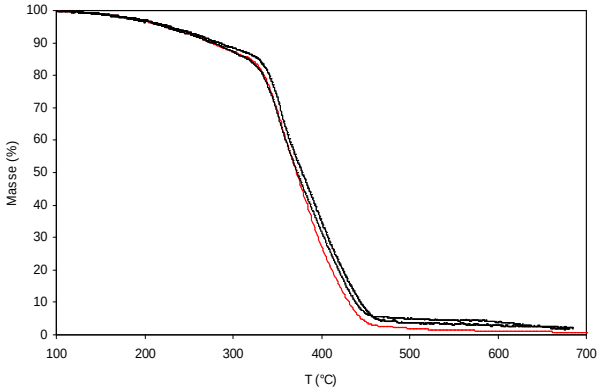


Figure IV.15 Stabilité thermique sous azote de : Copo 0-3 ; Copo 1B-3 ; Copo 2-3.

D'autre part, les matériaux synthétisés en l'absence de DBTL sont légèrement plus stables que leurs analogues synthétisés en présence de DBTL (Figure IV.16). Ceci semble confirmer l'hypothèse de la présence de fonctions urée due à une cinétique plus lente favorisant les réactions entre les fonctions isocyanate et l'humidité environnante.

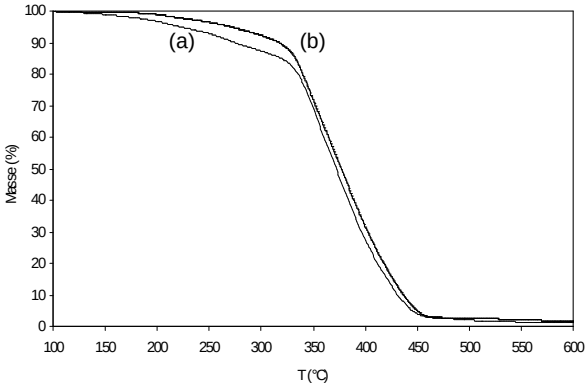


Figure IV.16 : Stabilité thermique sous azote de : (a) Copo 0-3 ; (b) Copo 0-3 sans DBTL.

III.2.4. Tests de gonflement

Le mode opératoire retenu pour les mesures de gonflement est reporté dans la partie expérimentale (Section II.7.4.). Ces mesures ont été effectuées dans l'eau et dans le THF.

Le gonflement dans l'eau dépend de la forme géométrique et de la nature du matériau. Pour les matériaux non-ioniques, le gonflement est nul même après 15 jours d'immersion dans l'eau. De même, malgré l'incorporation des groupements ammonium au sein des matériaux ioniques, ceux-ci gardent leur caractère hydrophobe et ne gonflent pas lorsqu'ils sont épais (épaisseur > 1,5 mm). Lorsque ces matériaux sont sous forme de films (épaisseur < 0,7 mm) un léger gonflement final n'excédant pas 10% est observé après 15 jours d'immersion dans l'eau. Cette différence de résultat pourrait être due à une meilleure accessibilité des groupements ammonium dans le cas des films.

Les valeurs des taux de gonflement et des taux d'extraction dans le THF sont reportées dans le Tableau IV.7. Trois familles de réseau polymère peuvent être distinguées :

- les PUs non-ioniques ;
- les PUs et copolyuréthanes ioniques à base des cationomères possédant une fonctionnalité en hydroxyle égale à 2 ;
- les copolyuréthanes ioniques à base des cationomères possédant une fonctionnalité en hydroxyle égale à 1 (cationomère 1A).

Les polyuréthanes à base des oligomères non-ioniques sont des réseaux bien réticulés et possèdent les taux d'extraction et les taux de gonflement les plus faibles. Les polymères de la deuxième famille sont des réseaux moins réticulés ; ceci pourrait s'expliquer par un écrantage des fonctions hydroxyle par les groupements octyle des fonctions ammonium en aval. Cet écrantage rendrait l'accessibilité des fonctions hydroxyle difficile. Ensuite, viennent les copolyuréthanes à base du cationomère 1A, qui possède une fonctionnalité en hydroxyle égale à 1 engendrant une diminution de la densité de réticulation.

Tableau IV.7 Taux de gonflement et taux d'extraction des matériaux dans le THF.

Référence du matériau	Qm: Taux de gonflement (%) (a)	Taux d'extraction (%) (b)
PU(PIHT)	397	4,6
PU(PBHT)	458	5,4
PU(PIHTE)	461	6,0
PU(CAT1B)	535	14,4
PU(CAT2)	515	12,6
Copo 0-3	584	16,5
Copo 0-3 sans DBTL	514	21,4
Copo 1B-3	549	26,2
Copo 2-3	406	20,7
Copo 0-1A	774	45,8
Copo 1B-1A	780	38,0
Copo 2-1A	724	29,8

(a) $Qm = 1 + (d_2/d_1) . ((m_g-m_s)/m_s) \times 100$
(b) Taux d'extraction = $((m_i-m_s)/m_i) \times 100$
Avec : m_g : masse du PU gonflé ; m_s : masse du PU sec ; d_2 : densité du polymère et d_1 : densité du THF ; mi : masse initiale.

III.2.5.Propriétés surfaciques

III.2.5.1. Mesures des angles de contact

La présence des groupements ammonium en surface devrait influencer les propriétés de mouillabilité des matériaux ioniques. Nous avons donc mesuré les valeurs des angles de contact avec trois liquides de polarité différente afin d'évaluer les énergies de surface. Le mode opératoire est consigné dans la partie expérimentale. A partir des angles de contact moyens θ_i de chaque liquide et connaissant les composantes polaire et dispersive de sa tension superficielle, on peut accéder à l'énergie de surface du solide $\gamma_s=\gamma_s^p+\gamma_s^d$ par la relation d'Owens-Wendt. L'énergie de surface est alors caractérisée par ses composantes polaire γ_s^p et dispersive γ_s^d.

$$\frac{(1+\cos\theta_i)\,\gamma_i}{2\sqrt{\gamma_i^{\,d}}} = \sqrt{\gamma_s^{\,p}} \times \sqrt{\frac{\gamma_i^{\,p}}{\gamma_i^{\,d}}} + \sqrt{\gamma_s^{\,d}}$$

Relation d'Owens-Wendt

où γ_i, γ_i^d, γ_i^p sont les paramètres de tension superficielle des liquides utilisés.

De plus, la polarité (P) du matériau peut être calculée grâce à la relation : $P = \frac{\gamma_s^{\,p}}{\gamma_s} \times 100$.

Lors des mesures des angles de contact, une différence de mouillabilité, due à une répartition différente des groupements polaires, a été observée entre les deux faces (interfaces azote-matériau et matériau-Teflon) des films des copolyuréthanes ioniques et celles des PUs à base de PIHT époxydé (Figure IV.17).

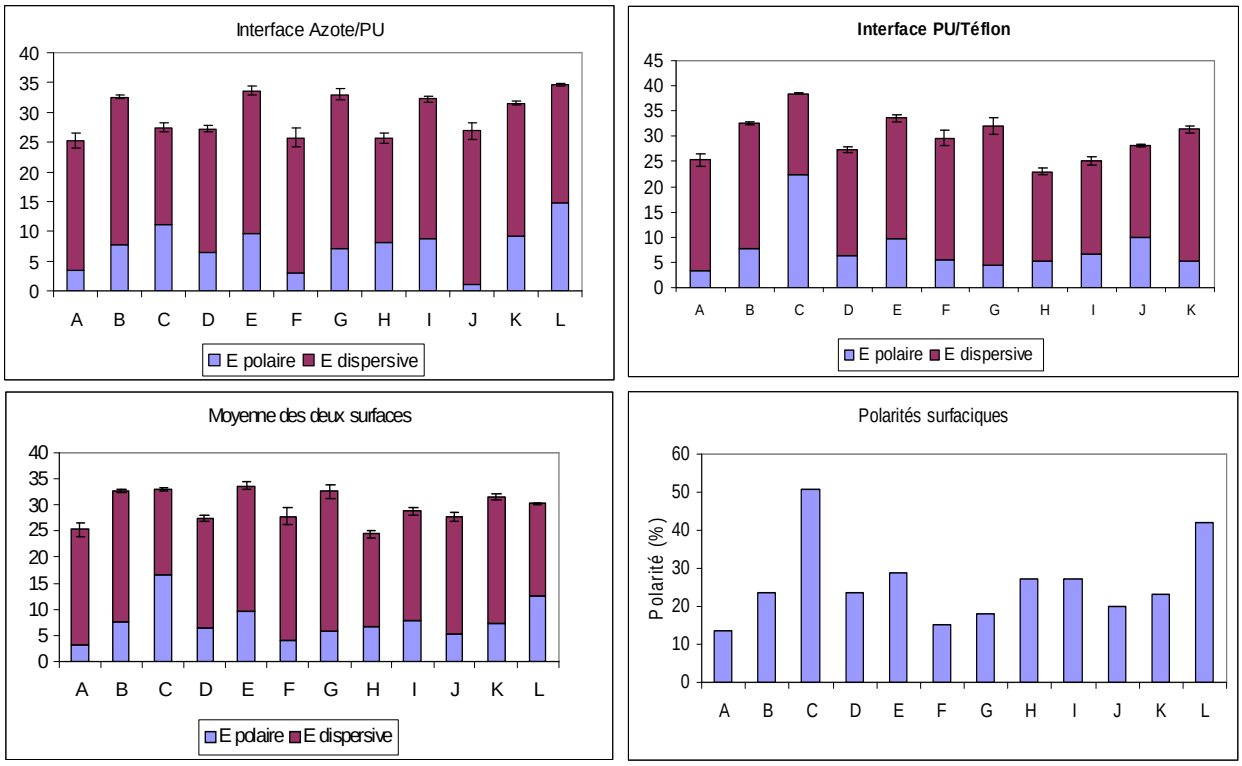


Figure IV.17 Energies et polarités surfaciques de : (A) PU(PIHT) ; (B) PU(PBHT) ; (C) PU(PIHTE) ; (D) PU(CAT1B) ; (E) PU(CAT2) ; (F) COPO 0-1A ; (G) COPO 1A-1B ; (H) COPO 1A-2 ; (I) COPO 0-3 (sans DBTL) ; (J) COPO 0-3 ; (K) COPO 1B-3 ; (L) COPO 2-3.

Le calcul des moyennes des énergies de surface des deux faces révèle une augmentation des composantes polaires (Figure IV.17), ou des polarités surfaciques (Figure IV.17), avec le taux de charges ioniques ou des fonctions époxyde dans la structure chimique de ces polymères.

D'autre part, la surface du PU à base de PBHT est plus polaire que celle du PU à base de PIHT. Ceci, s'explique par une concentration en segments durs plus élevée dans le cas du PU (PBHT) relative à la fonctionnalité supérieure à 2 de son précurseur.

Néanmoins, le fait que les polarités surfaciques soient toutes inférieures à 50% implique un caractère hydrophobe de tous les matériaux et confirme les résultats des tests de gonflement dans l'eau.

III.2.5.2. Microscopie AFM

Les observations au Microscope à Force Atomique (AFM) en phase (mode tapping) et en topographie présentées en Figures IV.18 et IV.19 et en Annexe IV.3 et IV.4 mettent en évidence une micro-ségrégation de phase pour tous les matériaux confirmant les résultats obtenus en DMTA. Le calcul de la rugosité surfacique à partir des images de topographie donne des valeurs comprises ente 3 et 5 Å caractéristiques de surfaces très lisses. Cependant, aucune structuration spécifique n'est observée.

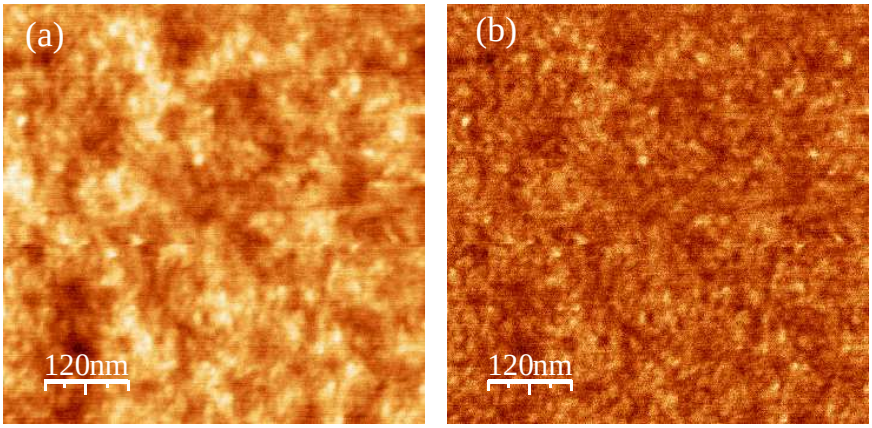


Figure IV.18 Images AFM du PU(CAT2) (rugosité = 4 Å) en mode : (a) topographie (b) phase.

Par ailleurs, des dépôts de produit sont observés sur les surfaces des copolyuréthanes de faible densité de réticulation (Figure IV.19) ; ces dépôts correspondraient à la diffusion partielle de la partie non liée au réseau copolymère.

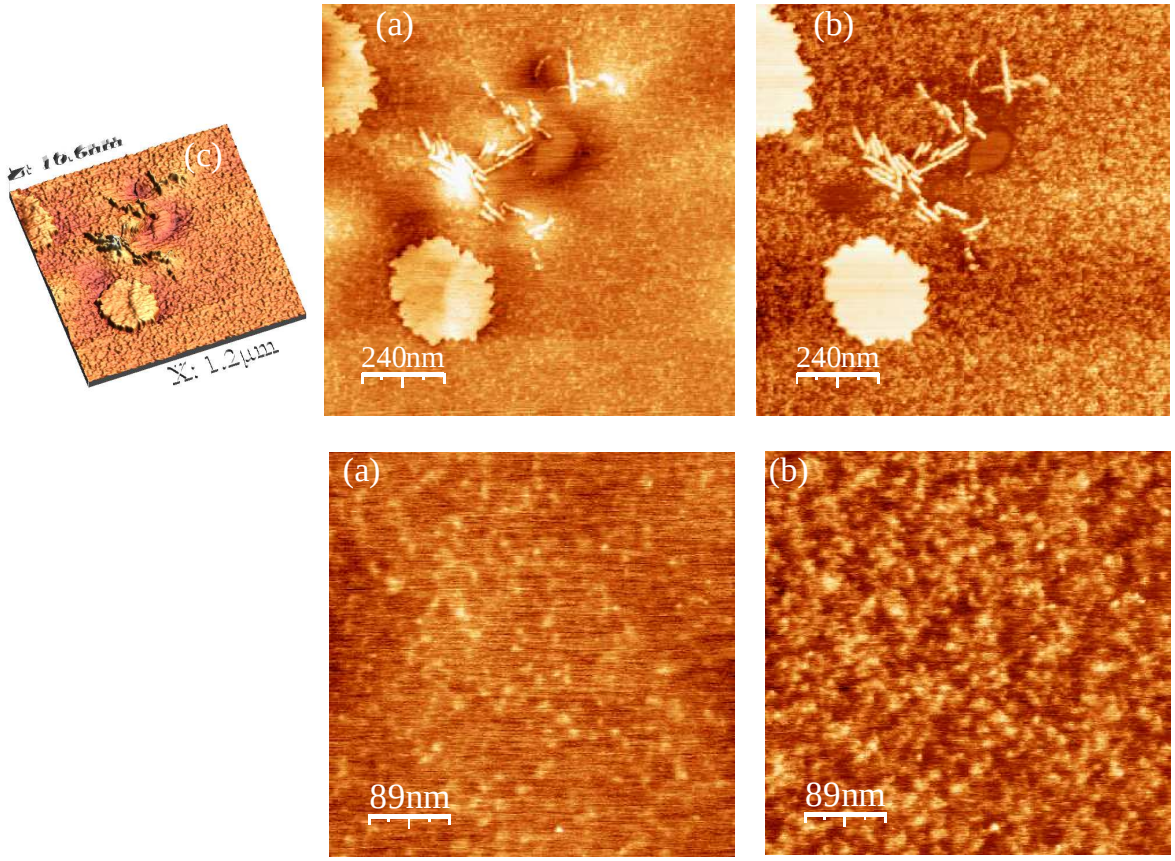


Figure IV.19 Images AFM du Copo 1-2 (rugosité 3 Å) en mode : (a) topographie (b) phase.

Dans le cas du copolyuréthane synthétisé en l'absence de DBTL (Copo 0-3 sans DBTL), les images topographiques donnent une rugosité de 33 Å (Annexe IV.4) alors qu'elle n'est que de 3 Å pour le matériau synthétisé en présence du DBTL (Copo 0-3). Cette variation significative de la rugosité est vraisemblablement due à une différence dans le mode de préparation des deux matériaux comparés. En effet, en l'absence de DBTL, la synthèse du copolyuréthane requier un chauffage à 80°C pendant 48 heures.

III.3. Etude des propriétés antibactériennes des matériaux

III.3.1. Choix des bactéries et méthodes expérimentales

Notre choix s'est porté sur deux microorganismes à Gram différent à savoir le *P. aeruginosa* (Gram négatif) et le *S. epidermidis* (Gram positif) (Annexe IV.2) en raison de leur très large implication dans les phénomènes de contamination et d'infection rencontrés dans le domaine biomédical. A titre d'exemple, les *S. epidermidis* sont responsables des infections des sutures, des cathéters veineux et des valves cardiaques ; les *P. aeruginosa* quant à elle est responsable des infections au niveau des lentilles de contact et est le principal pathogène impliqué dans les bronchites chroniques chez les patients atteints de mucoviscidose.

Il existe diverses méthodes de comptage des bactéries adhérentes à la surface de biomatériaux après les avoir décrochées de leur support. On relève notamment la détermination par densité optique après étalonnage, le marquage radioactif et enfin le comptage des colonies formées sur milieu nutritif à partir des bactéries décrochées du matériau. Cette dernière méthode, appelée **numération bactérienne**, a été retenue dans le cadre de notre travail pour étudier l'adhésion bactérienne sur les polyuréthanes et copolyuréthanes ioniques en comparaison avec des polyuréthanes non-ioniques. Le mode opératoire est consigné dans la partie expérimentale (Section III). Cette méthode nous permet, en outre, d'étudier la culturabilité des bactéries ensemencées en présence ou en l'absence des matériaux afin de rendre compte des éventuels effets antibactériens par diffusion. Pour s'assurer de la reproductibilité des résultats et pouvoir définir un écart type, on procède, au moins, à trois expériences issues de cultures différentes.

Par ailleurs, une deuxième méthode de détermination des propriétés antibactériennes de nos matériaux a été utilisée consistant à déposer des échantillons de polymère sur milieu nutritif dans lequel une souche bactérienne a été inoculée (voir partie expérimentale, Section III.4). Cette méthode, appelée **expérience de mesure des zones d'inhibition**, permet de voir directement l'effet antibactérien du matériau par l'apparition d'halos d'inhibition autour de l'échantillons si celui-ci diffuse, ou par l'absence de la croissance bactérienne dans la zone ayant été en contact avec le matériau si celui-ci est inhibiteur mais ne diffuse pas.

III.3.2.Résultats expérimentaux

Les résultats présentés dans ce chapitre font état de l'étude du suivi de l'adhésion du *P. aeruginosa* sur les polymères ioniques ainsi que sur les PUs non-ioniques à base de PIHT, de PIHT époxydé à 10% et de PBHTR20LM®, considérés comme matériaux de référence (Tableau IV.5). Le développement des suivis de la viabilité ou, plus précisément, de la culturabilité de cette souche bactérienne en présence et en l'absence des matériaux y est également développé. Parallèlement, nous avons étudié l'influence de l'absence du DBTL ainsi que l'influence de l'extraction de la partie soluble des matériaux sur leurs propriétés antibactériennes.

Par ailleurs, dans un but de comparaison et de complémentarité avec la méthode de numération bactérienne, l'expérience de mesure des zones d'inhibition a été utilisée pour rendre compte des propriétés antibactériennes de ces matériaux à l'égard des *P. aeruginosa* et des *S. epidermidis*.

III.3.2.1. La numération bactérienne

Le comptage des unités formant colonie (UFC) fixées sur les films a été réalisé après décrochage des bactéries par la méthode décrite dans la partie expérimentale (Section III). Bien que cette méthode de décrochage soit largement utilisée dans le domaine, nous avons toutefois voulu vérifier son efficacité par rapport à nos matériaux et ce, en réalisant des photographies MEB avant et après l'opération de décrochage.

III.3.2.1.1. Vérification de l'efficacité de la méthode de décrochage des bactéries adhérées aux matériaux

Les observations au MEB (Figure IV.20) d'un film ayant été 3 heures en contact avec les bactéries illustrent bien la disparition quasi-totale des bactéries après l'opération de décrochage (Figure IV.20 (c)). Avant cette opération les bactéries se présentent sur la surface sous la forme de biofilms (Figure IV.20 (a) et (b)) répartis de manière hétérogène avec une faible densité de colonisation.

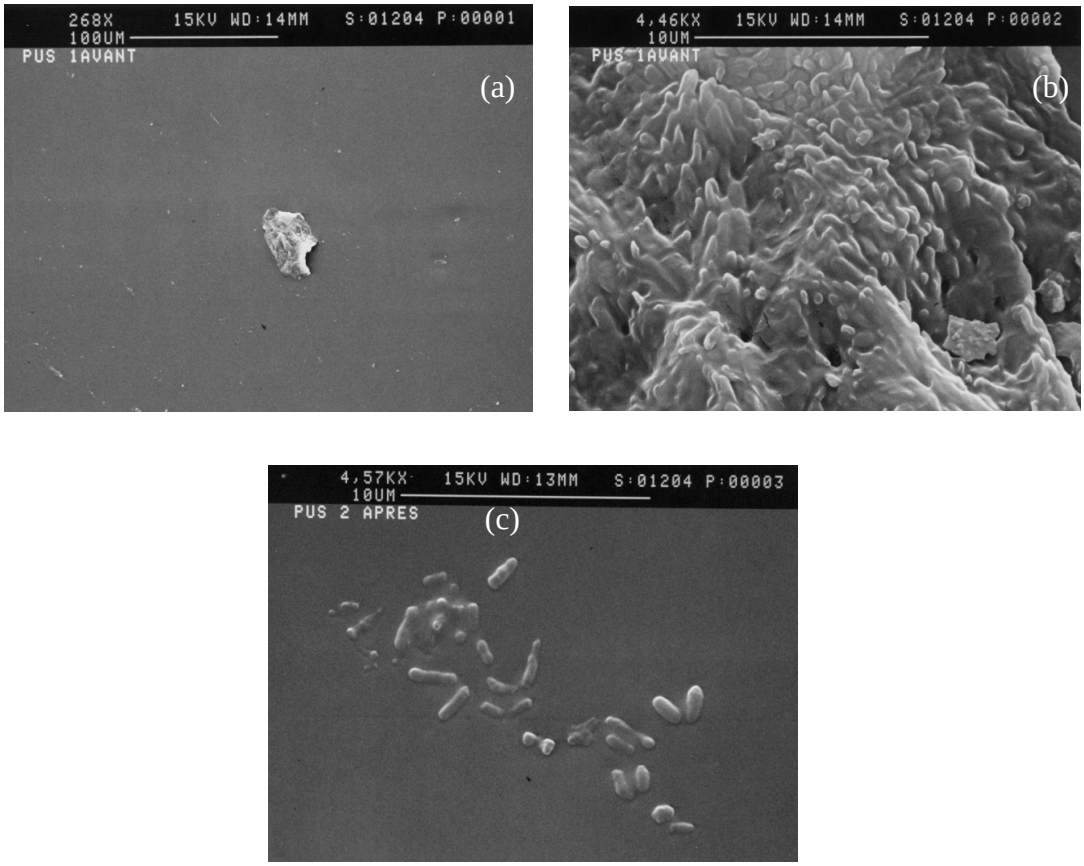


Figure IV.20 Images MEB d'un échantillon de PU(PIHT) : (a) et (b) avant l'opération de décrochage (c) après l'opération de décrochage.

Ce résultat indique donc une bonne efficacité de la méthode utilisée pour le décrochage des bactéries adhérées aux surfaces des matériaux.

III.3.2.1.2. Suivi de l'adhésion bactérienne sur les surfaces des matériaux

Les courbes de suivi de l'adhésion du *P. aeruginosa* sur les matériaux en fonction du temps sont représentées dans les Figures IV.21-IV24. Ces suivis ont été réalisés dans un intervalle de temps compris entre 0 et 8 heures et montrent une adhésion très rapide des bactéries sur toutes les surfaces. En effet, le plateau d'adhésion est atteint après seulement 30 min.

Dans le cas des PUs non-ioniques et des PUs ioniques le plateau d'adhésion demeure inchangé jusqu'à 8 heures d'incubation (Figures IV.21 et IV.22). Ceci implique l'absence

d'effet antibactérien sur les deux séries de matériaux malgré la présence de groupements ammonium dans le cas des PUs ioniques. Ce résultat est vraisemblablement dû à la localisation des charges ioniques à proximité des nœuds de réticulation, ce qui les rend inaccessibles (Annexe IV.5). De plus, ces courbes montrent que la présence du DBTL en quantités catalytiques (< 2% en masse) dans les matériaux ne leur prodigue pas les propriétés biocides que ce dérivé stannique peut présenter [106]. Par ailleurs, aucune corrélation entre l'énergie de surface et le nombre de bactéries adhérées n'a pu être établie (Figure IV.21) confirmant ainsi les résultats de certains auteurs [45], [46].

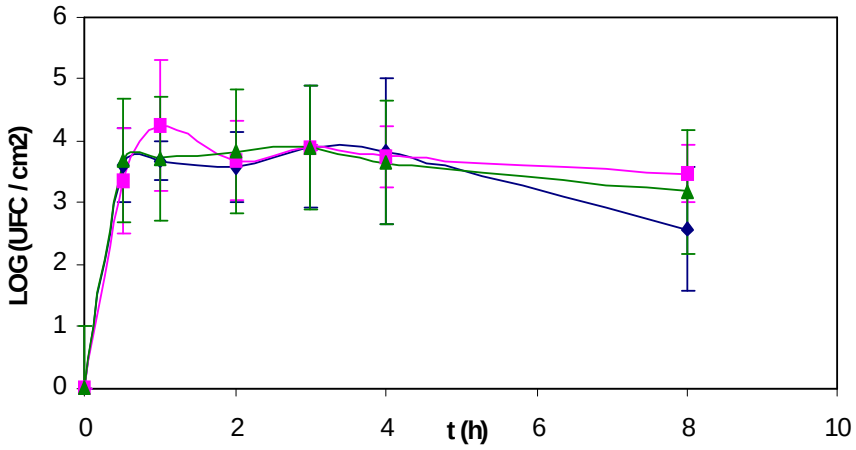


Figure IV.21 Suivi de l'adhésion du *P. aeruginosa* sur : (♦) PU(PIHT) (■) PU(PIHTE) (▲) PU(PBHT).

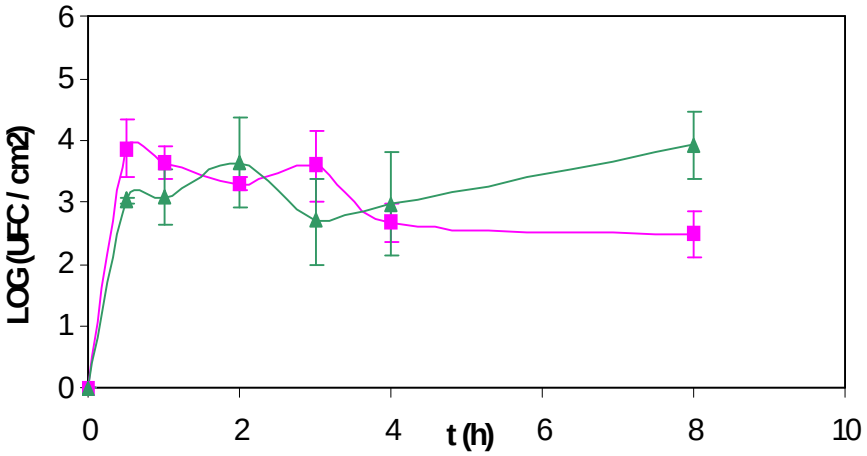


Figure IV.22 Suivi de l'adhésion du *P. aeruginosa* sur : (■) PU(CAT2) (▲) PU(CAT1B).

Dans le cas des copolyuréthanes ioniques une chute du plateau d'adhésion est observée après 4 heures d'incubation (Figures IV. 23-24) indiquant la présence d'un effet antibactérien dû à la disponibilité des groupements ammonium qui se trouvent très loin des nœuds du réseau (Annexe IV.5, ex : structure du Copo 0-3).

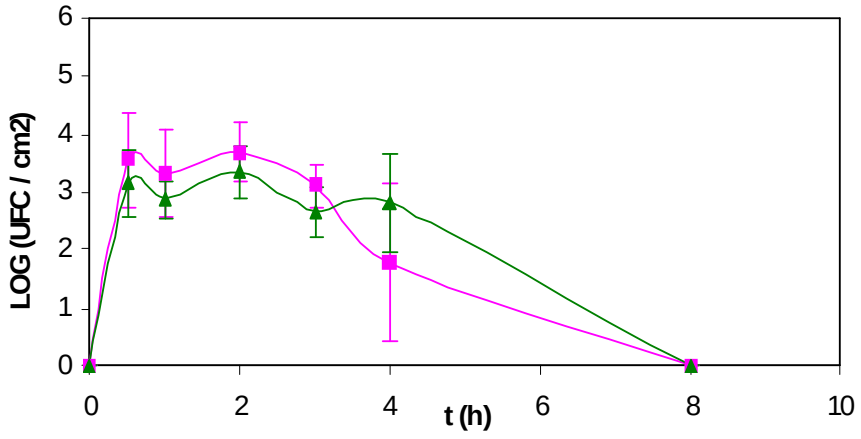


Figure IV.23 Suivi de l'adhésion du *P. aeruginosa* sur : (■) COPO 0-3 (▲) COPO 2-3.

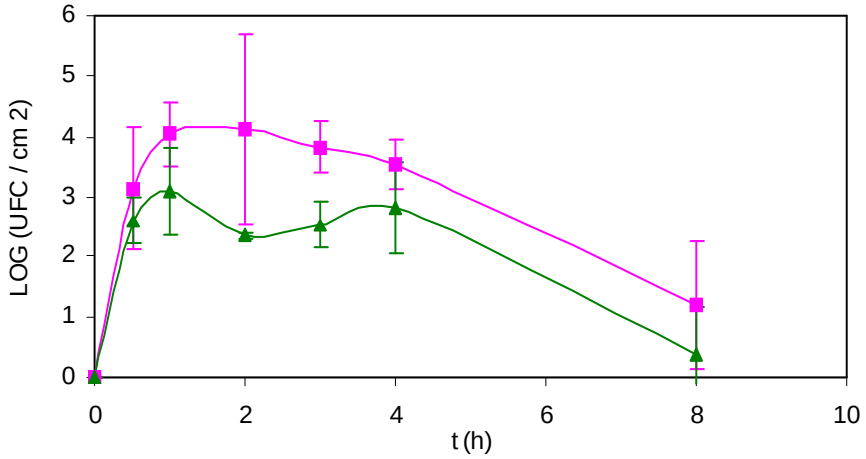


Figure IV.24 Suivi de l'adhésion du *P. aeruginosa* sur : (■) COPO 1-2 (▲) COPO 0-1.

III.3.2.1.3. Suivi de la culturabilité des bactéries en présence et en absence des matériaux

Les courbes de suivi de la culturabilité des *P. aeruginosa* en présence et en l'absence (témoin) des matériaux sont représentées dans les Figures IV.25 à IV.28. Ces courbes montrent une constance de la culturabilité des bactéries en fonction du temps sauf dans le cas des copolyuréthanes à faible densité de réticulation où l'on observe une diminution des bactéries culturables. Ce résultat est dû vraisemblablement à la diffusion d'espèces antibactériennes. Les parties non liées au réseau copolyuréthane étant composées de cationomères et de DBTL qui est très hydrophobe, seule une diffusion des cationomères au moyen de leurs extrémités ammonium est probable.

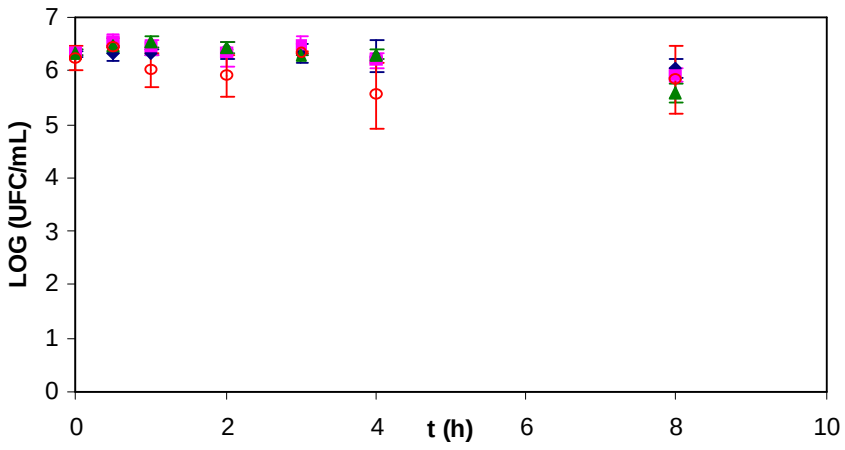


Figure IV.25 Suivi de la culturabilité des *P. aeruginosa* en présence de : (♦) PU(PIHT) (■) PU(PIHTE) (▲) PU(PBHT) et en leur absence : (○) Témoin.

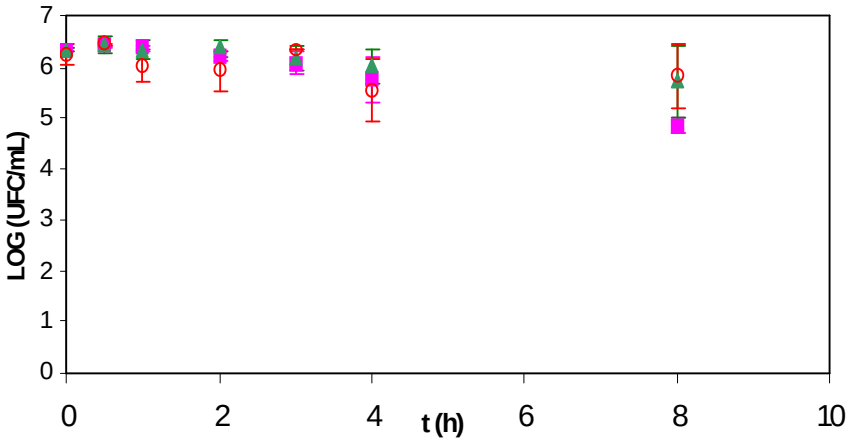


Figure IV.26 Suivi de la culturabilité des *P. aeruginosa* en présence de : (■) PU(CAT2) (▲) PU(CAT1B) et en leur absence : (○) Témoin.

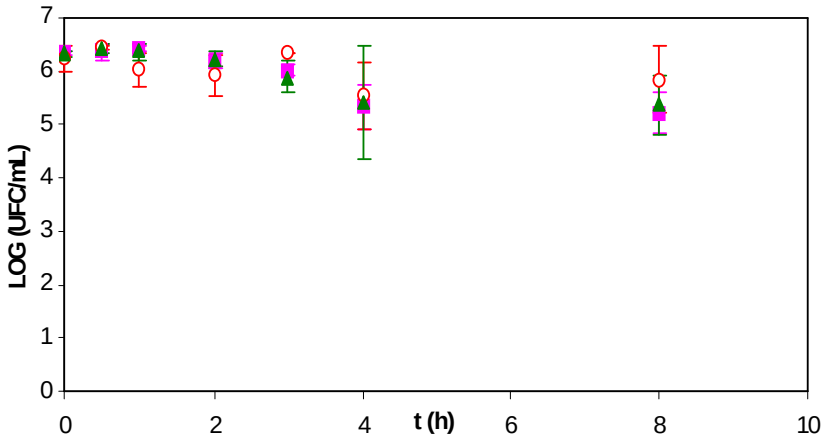


Figure IV.27 Suivi de la culturabilité des *P. aeruginosa* en présence de : (■) COPO 0-3 (▲) COPO 2-3 et en leur absence : (○) Témoin.

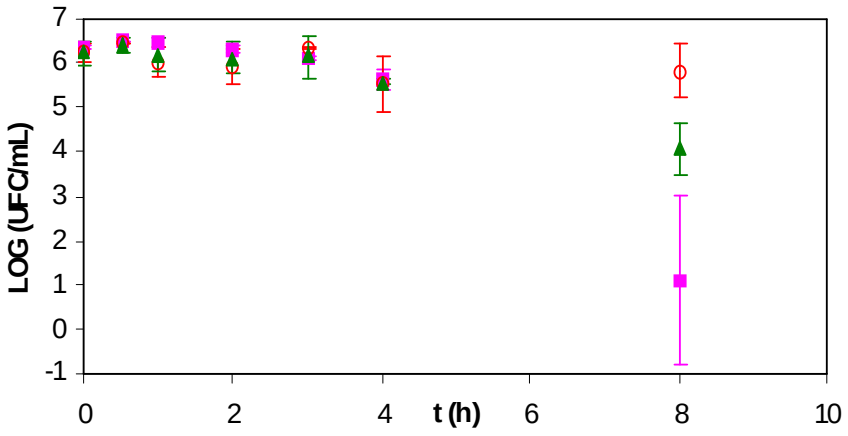


Figure IV.28 Suivi de la culturabilité des *P. aeruginosa* en présence de : (■) COPO 2-1A (▲) COPO 0-1A et en leur absence : (○) Témoin.

III.3.2.1.4. Influence du DBTL

Il a été démontré précédemment que l'absence du DBTL implique un changement de la structure surfacique des matériaux dû à une cinétique de polyaddition plus lente. L'influence de ce changement surfacique sur les propriétés antibactériennes des matériaux a été étudiée. Les courbes des suivis de l'adhésion bactérienne et de leur culturabilité en présence et en l'absence des films, comparées à celles des matériaux synthétisés en présence de DBTL sont illustrées dans les Figures IV.29 et IV.30. Ces courbes montrent la disparition de la chute du plateau d'adhésion révélant une disparition des propriétés biocides. Le changement surfacique dû à l'absence de DBTL lors de la synthèse des matériaux n'est donc pas favorable à ces propriétés.

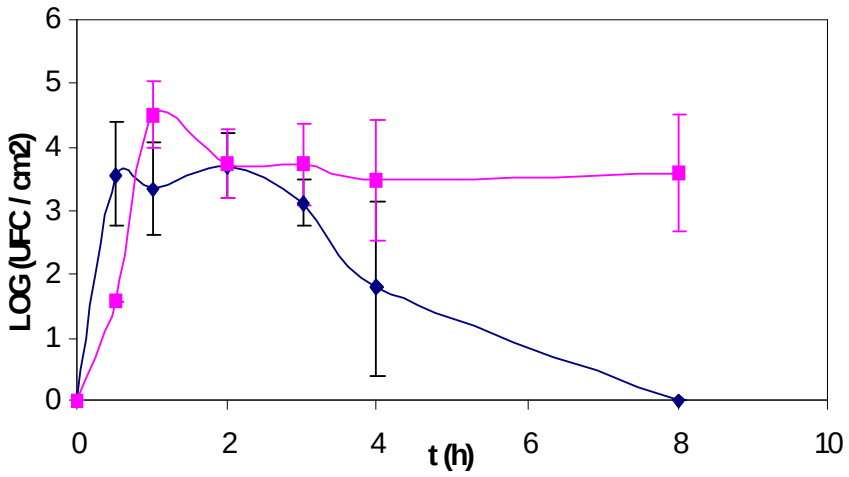


Figure IV.29 Suivi de l'adhésion du *P. aeruginosa* sur : (♦) COPO 0-3 (■) COPO 0-3 sans DBTL.

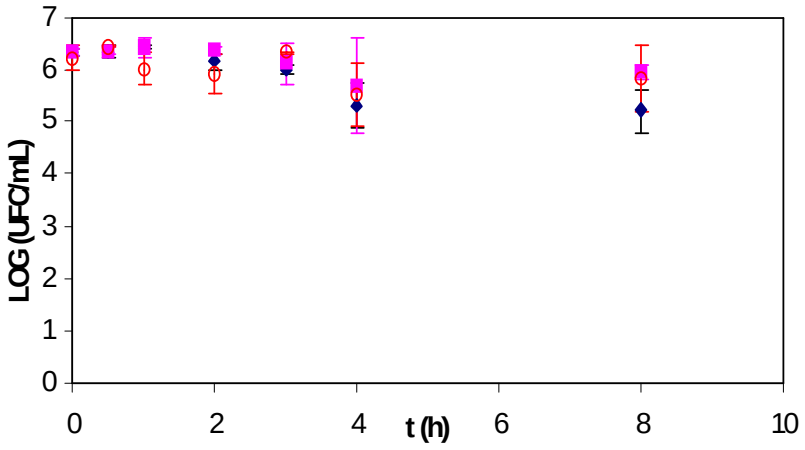


Figure IV.30 Suivi de la culturabilité du *P. aeruginosa* sur en présence de : (■) COPO 0-3 sans DBTL (♦) COPO 0-3 et en leur absence : (○) Témoin.

III.3.2.1.5. Influence de l'extraction de la partie soluble des matériaux

Les analyses des parties solubles dans le THF des matériaux ioniques par RMN et en CES montrent que ces parties sont essentiellement composées de cationomères (Annexe IV.6 et IV.7). Nous avons voulu vérifier si la partie des cationomères liés chimiquement au réseau est suffisante pour qu'il y ait effet bactéricide ; nous avons donc extrait ces parties solubles des matériaux.

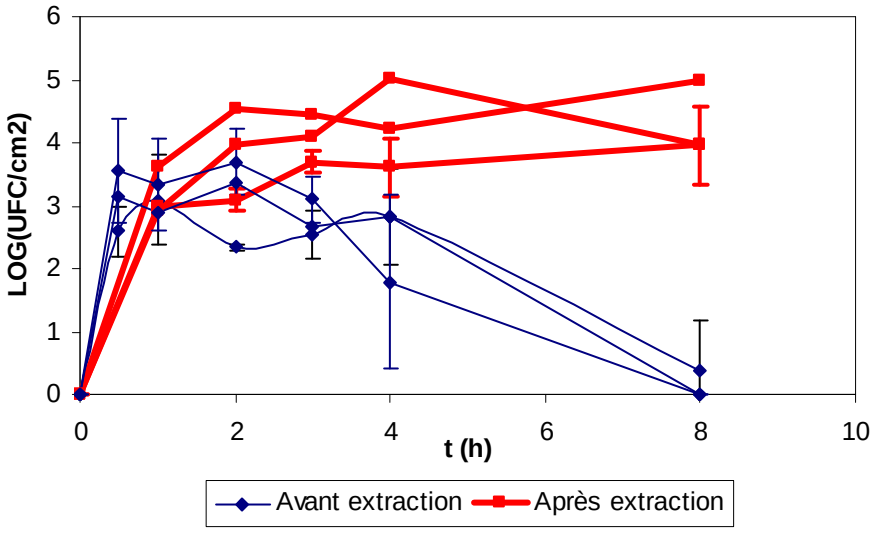


Figure IV.31 Courbes des suivis de l'adhésion des *P. aeruginosa* sur les copolyuréthanes ioniques COPO 0-3, COPO 0-1A et COPO 2-3 : (♦) avant extraction et (■) après extraction.

Dans la Figure IV.31 sont représentées les courbes des suivis de l'adhésion du *P. aeruginosa* sur les copolyuréthanes ionique avant et après l'opération d'extraction. Ces courbes révèlent une disparition de l'effet bactéricide après extraction. La partie des cationomères qui n'est pas liée chimiquement au réseau est donc indispensable pour l'apparition des propriétés bactéricides.

Les courbes de suivi de culturabilité des *P. aeruginosa* en présence et en l'absence des copolyuréthanes avant et après extraction (Annexe IV.8) montrent la disparition de l'effet bactéricide par diffusion observé dans le cas des copolyuréthanes à base de cationomère 1A. Par ailleurs, aucun changement n'est observé pour les autres copolyuréthanes.

III.3.2.2. Expérience de mesure des zones d'inhibition

Les Figures IV.32 et IV.33 montrent les photos des boîtes de Pétri contenant les géloses nourricières dans lesquelles ont été incubées les *S. epidermidis* (Figure IV.32) ou bien les *P. aeruginosa* (Figure IV.33). Les PUs non ioniques, les PUs ioniques et les copolyuréthanes ioniques ont été déposés sur les géloses qui sont transparentes au départ. Après 24 heures d'incubation à 37°C les géloses deviennent opaques et colorées en raison de la croissance bactérienne qui est accompagnée par la sécrétion d'un pigment vert dans le cas de *P. aeruginosa* et d'un pigment blanc dans le cas des *S. epidermidis*.

Dans le cas des *S. epidermidis*, la formation d'halos d'inhibition autour des copolyuréthanes à faible densité de réticulation (à base du cationomères 1A) est observée (Figure IV.32). Ceci confirme les résultats obtenus en numération et en AFM concernant la diffusion d'espèces. De plus, lorsque les films sont enlevés de la gélose, la zone avec laquelle ils étaient en contact est transparente, ce qui signifie que toutes les séries de matériaux présentent un effet inhibiteur de la croissance bactérienne, aussi appelé effet bactériostatique (Figure IV.32). Dans le cas des *P. aeruginosa*, qui semblent moins sensibles à l'égard de la diffusion d'espèces bactéricides par les copolyuréthanes dans la gélose, on n'observe pas la formation d'halos d'inhibition. En revanche, le même effet bactériostatique est mis en évidence pour tous les matériaux (Figure IV.33).

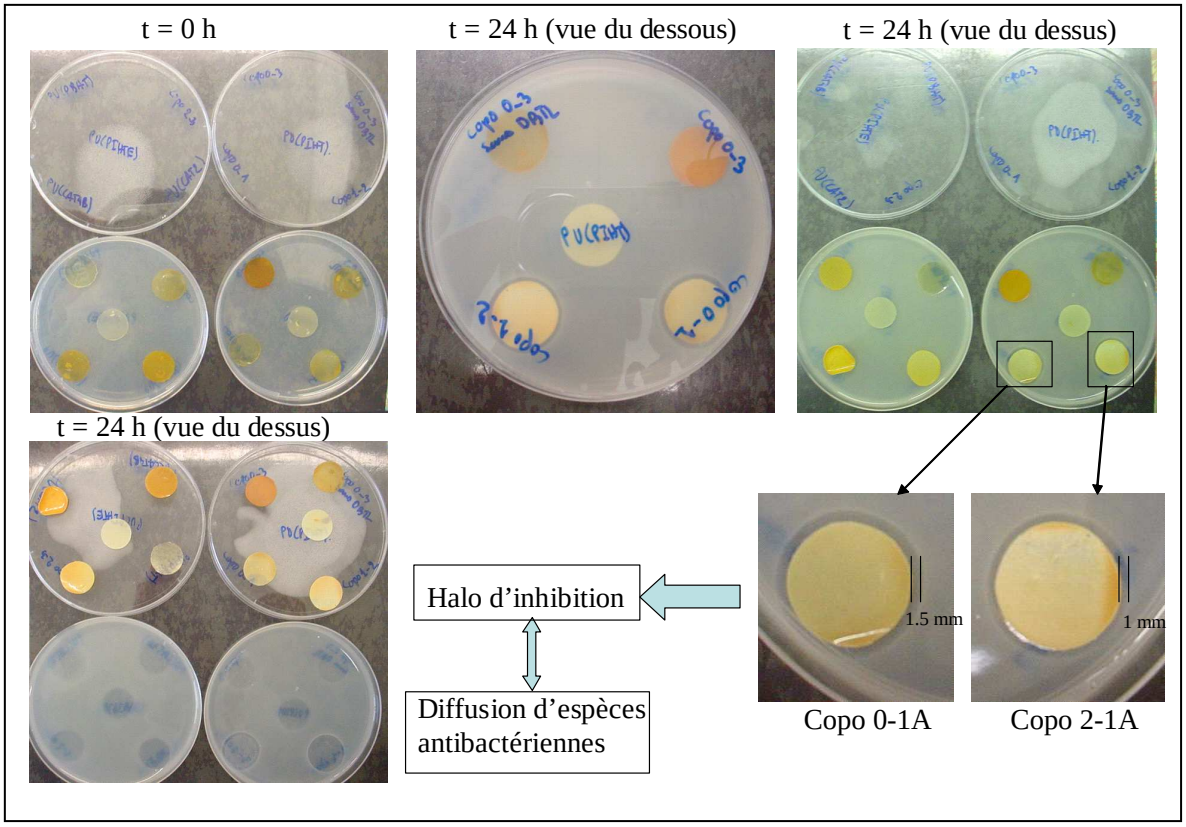


Figure IV.32 Expérience de mesure des zones d'inhibition réalisée sur le *S. epidermidis*.

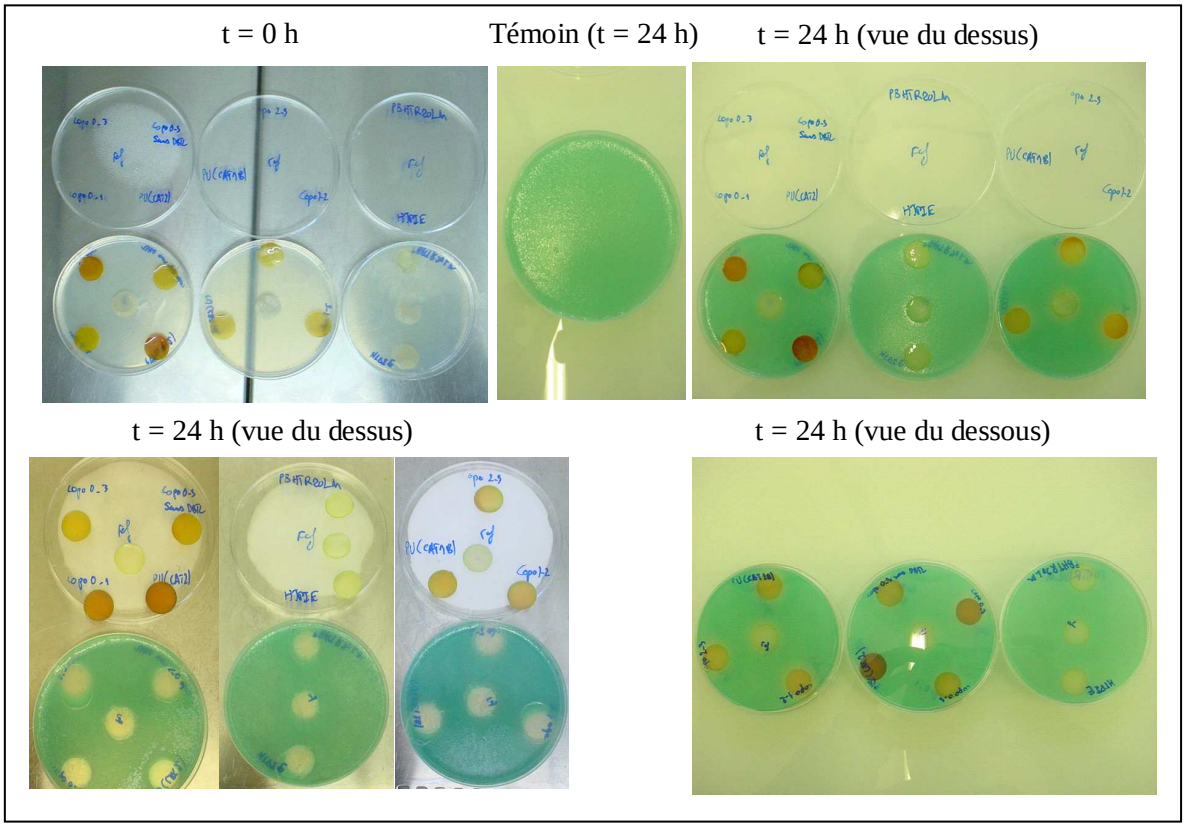


Figure IV.33 Expérience de mesure des zones d'inhibition réalisée sur les *P. aeruginosa*.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'utilisation des oligoisoprènes téléchéliques porteurs de groupements ammonium (cationomères) dans la synthèse de nouveaux polyuréthanes et copolyuréthanes ioniques, ces derniers étant obtenus à partir d'une combinaison binaire de cationomères ou de cationomère et PIHT. Ces synthèses font intervenir la polyaddition des fonctions isocyanate de l'isocyanurate du diisocyanate d'isophorone (I-IPDI) avec les fonctions hydroxyle des précurseurs, en présence de DBTL comme catalyseur. Parallèlement, des polyuréthanes non-ioniques à base de PBHT R20 LM®, de PIHT et de PIHT époxydé ont été élaborés dans les mêmes conditions dans le but d'une étude comparative.

L'évaluation des propriétés thermo-mécaniques des matériaux non-ioniques donne des résultats similaires à ceux obtenus sur leurs analogues à base de TDI (Chapitre III) en termes d'influence de la nature des phases souples sur les propriétés. De plus, lorsque le I-IPDI est utilisé la T_α des phases dures est observable. Elle diminue avec l'augmentation du taux d'époxydation des phases souples, ce qui indique la présence d'interaction entre ces deux phases dans le cas des PUs époxydés. La présence des groupements ammonium dans les matériaux ioniques augmente, en général, la longueur et la hauteur du plateau caoutchoutique par rapport aux matériaux à base du PIHT, ceci est la conséquence de l'élévation de la température de la transition mécanique T_α des segments durs. Par ailleurs, une diminution de la T_α des segments souples, qui résulte de l'augmentation du volume libre inter-chaîne, est observée dans le cas des copolyuréthanes. En outre, en raison de la fonctionnalité en hydroxyle égale à 1 du cationomère 1A, les matériaux à base de ce précurseur présentent en DMTA plateau caoutchoutique plus court indiquant une faible densité de réticulation par rapport aux autres matériaux. Les tests de gonflement dans le THF corroborent ces résultats.

L'analyse ATG révèle, essentiellement, une stabilité thermique plus faible dans le cas des matériaux ioniques par rapport aux matériaux non-ioniques, ce qui est dû à la dégradation des ammoniums aux environs de 150°C. Une augmentation des polarités surfaciques en fonction du taux d'ammonium et du taux d'époxyde a été mise en évidence par les mesures des angles de contact. L'analyse par AFM des matériaux révèle des rugosités surfaciques inférieures à 5 Å ce qui est caractéristique de surfaces lisses. Cependant, aucune structuration spécifique des phases rigides et souples n'a été observée.

D'autre part, en l'absence de DBTL, la cinétique de la réaction de polyaddition est plus lente, ce qui implique l'augmentation de la contribution des réactions secondaires avec l'humidité de l'air conduisant à la formation de fonctions urée. La présence de fonctions urée dans ces matériaux est mise en évidence par une augmentation de la longueur du plateau caoutchoutique, de la stabilité thermique et de la polarité surfacique. De plus, le chauffage à 80°C utilisé pendant 48 heures requis pour la synthèse de ces matériaux engendre une augmentation de la rugosité surfacique.

Par ailleurs, l'évaluation des propriétés antibactériennes de ces matériaux à l'égard du *P. aeruginosa* et du *S. epidermidis* a été réalisée en utilisant deux techniques : la numération bactérienne et l'expérience de mesure des zones d'inhibition. La numération bactérienne a permis de suivre, en fonction du temps, l'adhésion des bactéries et leur culturabilité en présence des matériaux. Aucun effet antibactérien n'a été observé dans les cas des PUs ioniques et non-ioniques, ce qui est dû, vraisemblablement, à l'inaccessibilité des ammoniums, qui se trouvent à proximité des nœuds de réticulation. De plus, ce résultat montre l'absence de relation entre le nombre de bactéries adhérées et les polarités surfaciques ; il montre également que la présence de DBTL en quantités catalytiques dans les matériaux ne leur prodigue pas les propriétés biocides que ce dérivé stannique peut présenter. En revanche, un effet bactéricide bien marqué des copolyuréthanes ioniques, caractérisé par une chute du plateau d'adhésion, a été mis en évidence. De plus, lorsque la densité de réticulation est faible un effet bactéricide par diffusion, caractérisé par une chute du nombre de bactéries culturables non adhérées au matériau, est observé et est confirmé par les expériences de mesure des zones d'inhibition. Ces expériences mettent en évidence, en outre, un effet bactériostatique de tous les matériaux qu'ils soient ioniques ou non. D'autre part, les matériaux synthétisés en l'absence du catalyseur DBTL, du fait de leur rugosité élevée, favorisent l'adhésion bactérienne. Enfin, la présence d'extractibles dans les copolyuréthanes ioniques favorise l'apparition de l'effet bactéricide.

Réf érences bibliographiques :

[1] J.W. Costerton, P.S. Stewart, E.P. Greenberg, Science, **284**, 1318-1322, 1999.

[2] M. Chicurel, Nature, **408**, 284-286, 2000.

[3] (http://www.dentalcare.com).

[4] C.E. Zobell, J. Bacteriology, **46**, 39-56, 1943.

[5] G.G. Geesey, W.T. Richardson, H.G. Yeomans, R.T. Irvin, J.W. Costerton , Can. J. Microbiol., **23**, 1733-1736, 1977.

[6] K. Hanaki, S. Kawasaki, J. Matsumoto. Technology Reports, **47,** 225-235, 1982.

[7] M.R.W. Brown, J.W. Costerton, P. Gilbert, Journal of Antimicrobial Agents, **27**, 565-567, 1991.

[8] J.W. Costerton, Z. Lewandowski, *Microbial Biofilms.* Annual Review of Microbiology, **49**, 711-745, 1995.

[9] I.H. Thorseth, T. Torsvik, V. Torsvik, F.L. Daae, R.B. Pedersen, *Earth and Planetary Science Letters* Letters, **6035**, 001-007, 2002.

[10] J.E.K. Gibson, D.S. McKay, K.L. Thomas-Keprta, S.J. Wentworth, F. Westall, A. Steele, C.S. Romanek, M.S. Bell, J. Toporski, Precambrian Research, **106**, 15-35, 2001.

[11] D.T. Wilkinson, *Studies of Aquatic Microorganisms in Domestic Swimming Pools*., University of Central Lancashire: Preston, U.K., 1994

[12] S.B. Surman, L.H.G. Morton, C.W. Keevil, PHLS Microbiology Digest, **13**, 33-38, 1996.

[13] C.E. Zobell, E.C. Allen, Journal of Bacteriology, **25**, 230-251, 1935.

[14] M.J. Dempsey, Marine Biology, **61**, 305-315, 1981.

[15] M.J. Dempsey, Botanica Marina, **24**, 185-191, 1981.

[16] W.F.McCoy, J.D. Bryers, J. Robbins, W. Costerton, J. Microbiology, **27**, 910-917, 1981.

[17] G.J. Brankevich, M.L.F. DeMele, H.A. Videla, Marine Technology Society Journal, **24**, 18-28, 1990.

[18] R.C. Rittenhouse, Power Engineering, **95**, 17-23, 1991.

[19] M.W. LeChevalier, C.D. Cawthon, R.G. Lee, Applied and Environmental Microbiology, **54**, 2492-2499, 1988.

[20] M.W. LeChevallier, C.D. Cawthon, R.G. Lee, Applied and environmental Microbiology, **54**, 649-654, 1988.

[21] E.V.d. Wende, W.G. Characklis, D.B. Smith, Water Research, **23**, 521-524, 1989.

[22] J.T. Walker et al, International Biodeterioration, **27**, 121-134, 1991.

[23] N. Shariff, R.S. Hassan, Effluent and Water Treatment Journal, **25**, 693-701, 1985.

[24] M. Exner, G.J. Tuschewitski, J. Sharnagel, Zentrablatt fur Bakteriologie und Mikrobiologie und Hygiene, **183**, 549-563, 1987.

[25] A.G. Gristina, W. Salem, J.W. Costerton, Journal of Bone and Joint Surgery, **67A**, 264-273, 1985.

[26] J.W. Costerton, K.G. Cheng, G.G. Geesey, T.I. Ladd, J.C. Nickel, M. Dasgupta, T.J. Marrie, Annual review of Microbiology, **41**, 453-464, 1987.

[27] H. Anwar, T. Van Biesen, M.D. Dasgupta, K. Lam, J.W. Costerton, Antimicrobial agents and Chemotherapy, **33**, 824-1826, 1989.

[28] N. Anwar, J.L. Strap, International Biodeterioration & Biodegradation, **30**, 177-186, 1992.

[29] K.G. Kristinson, Medical Microbiology, **28**, 249-257, 1989.

[30] G. Reid, H.J. Busscher, International Biodeterioration & Biodegradation, **30**,105-122, 1993.

[31] J.L. Lynch, R.G.J. Edyvean, A review. Biofouling, **1**, 147-162, 1988.

[32] J.C. Shaw, B. Bramhill, N.C. Wardlaw, J.W. Costerton, Applied and Environmental Microbiology, **49**, 693-701, 1985.

[33] C. Mouton, R. Bilak, P. Michaïlesco, J. Valcarcel, Bull. Soc. Fr. Microbiol, **14**, 112-120, 1999.

[34] C.W. Keevil, D.J. Bradshow, A.B. Dowsett, T.W. Feary, Journal of Applied Bacteriology, **62**, 129-138, 1987.

[35] G.M. Väisänen, E. Nurmiaho-Lassila, S.A. Marmo, M.S. Salkinoja-Salonen, Applied and Environmental Microbiology, **60**, 641-653, 1994.

[36] P.E. Heaton, M.E. Callow, G.M. Butler, H. Milne, International J. Biodeterioration Biodegradation, **27**, 163-173, 1991.

[37] C. Roques, *Biofilms bactériens.* Précis de biologie clinique, 391-405, 2000.

[38] J.W. Costerton, H.M. Lappin-Scott, ASM News, **55**, 650-654, 1989.

[39] N. Hoiby, H. K. Johensan, C. Moser, Z. Song, O. Ciofu, A. Kharazmi, Microbes and infection, **3**, 23-35, 2001.

[40] R.N.S. Sodhi, V.P. Sahi, M.W. Mittelman, Journal of Electron Spectroscoy, **12**, 249-264, 2001.

[41] S.F. John, M.R. Derrick, A.E. Jacob, P.S. Handley, FEMS Microbiol Lett, **144**, 241-247, 1996.

[42] S.K. Hendricks, C. kwok, M. Shen, T.A. Horbett, B.D. Ratner, J.D. Bryers, J Biomed Mater Res, **50**, 160-170, 2000.

[43] P.K. Sharma, K. Hanumantha Rao, Advanced in Colloid and Interface Science, **98**, 341-463, 2002.

[44] P.K. Sharma, K. Hanumantha Rao, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **29**, 21-38, 2003.

[45] B. Gottenbos, H.C. van der Mei, H.J. Busscher, J Biomed Mater Res, **50**, 208-214, 2000.

[46] A.G. Karakecili, M. Gumusderelioglu, J Biomater Sci Polym Ed, **13**, 185-196, 2002.

[47] K.O. Konhauser et al, Applied and Environmental Microbiology, **60**, 549-553, 1994.

[48] M.S. Lytle, J.C. Adams, D.G. Dickman, W.R. Bressler, Applied and Environmental Microbiology, **55**, 29-32, 1989.

[49] E.W. MacAllister, L.C. Carey, P.G. Brady, R. Heller, S.G. Kovacs, Gastrointestinal Endoscopy, **39**, 422-425, 1993.

[50] A.S. Baker, L.W. Greenham, J Bone Jt Surg, **70A**, 1551-1557, 1988.

[51] J. Wimpenny, W. Manz, U. Szewzyk, FEMS Microbiology Letters, **24**, 661-671, 2000.

[52] H. Leclerc, D. Izard, M.-O. Husson, P. Wattre, E. Jakubczak, *Microbiologie générale*, nouvelle édition, Doin Editeurs, Paris, 1983.

[53] I. Pomfret, J Community Nurs, **13(6)**, 20-40, 1990.

[54] A.W.S. Elves, R.C.L Feneley, Br J Urol, **80**, 1-5, 1997.

[55] F. Fu-Ren, A. Bard, J. Phys. Chem. B, **106**, 279, 2002.

[56] J.E. Gray, P.R. Norton, K. Griffiths, Thin Solid Films, **484(1-2)**, 196-207, 2005.

[57] E.L. Lawrence, I.G. Turner, Medical Engineering & Physics, **27(6)**, 443-45, 2005.

[58] R.J.C. McLean, A.A. Hussain, M. Sayer, P.J. Vincent, D.J. Hughes, T.J.N. Smith, Can. J. Microbiol, **39**, 895-899, 1993.

[59] Q. Zhao, Y. Liu, C. Wang, Applied Surface Science, article sous presse.

[60] M.M. Gabriel, M.S. Mayo, L.L. May, R.B. Simmons, D.G. Ahearn, Current microbiology, **33**, 1-5, 1996.

[61] M.M. Gabriel, A.D. Sawant, L.L. May, R.B. Simmons, D.G. Ahearn, Current microbiology, **30**, 17-22, 1995.

[62] N.M. Samsonov, N.S. Farafonov, L.K. Abramov, S.S. bocharov, N.N. Protasov, V.V. Komolov, V.B. Filonenko, A.A. Berlin, International conference on environmental systems, SEA Technical paper 941535, Germany, 1994.

[63] F.Z. Cui, Z.S. Luo, Surface and Coating Technology, **112**, 278-285, 1999.

[64] I. Pomfret, Nurs standard, **14**, 46-51, 2000.

[65] N.S. Morris, D.J. Stickler, C. Winters, Br J Urol, **80**, 58-63, 1997.

[66] T. Monson, C.M. Kunin, J Urol, **111**, 220-222, 1974.

[67] L. Cormio, P. La Forgia, Eur Urol, **40**, 354-359, 2001.

[68] D. Gravier, R.L. Durrall, T. Okada, Biomaterials, **14**, 465-469, 1993.

[69] J. Wilksch, B. Vernon-Roberts, R.Gerret, K. Smith, Br J Urol, **55**, 48-52, 1983.

[70] M. Talja, M. Ruutu, L.C. Andersson, O. Altthan, Br J Urol, **58**, 443-449, 1986.

[71] C.-D. Young, J.-R. Wu, T.-L. Tsou, Biomaterials, **19**, 1745-1752, 1998.

[72] N. Nakagawa, N. Yashiro, AJR, **163**, 1227-1229, 1994.

[73] V. Kudela, *Hydrogels. In: Polymers: biomaterials and medical applications*, U.J.W.a.S. Inc, Editor, 228-252, 1989.

[74] *Polymer coatings for powder-free medical golves.* Allegiance Research and Technology; http://www.allegiance.net/hic/glvhand/Choic100.pdf, **100**, 1999.

[75] H. Kumon, H. Hashimoto, Int J Antimicrobial Agents, **17**, 311-316, 2001.

[76] J.R. Johnson, P. Delavari, M. Azar, Antimicrobial agents and Chemotherapy, **43**, 2990-2995, 1999.

[77] S.F. John, V.F. Hillier, P.S. Handley, M.R. Derrick, J Med Microbiol, **43**, 133-140, 1995.

[78] K.D. Park, Y.S. Kim, D.K. Han, Y.H. Kim, E.H. Lee, H. Suh, K.S. Choi, Biomaterials, **19**, 851-859, 1998.

[79] J.H. Park, K.B. Lee, I.C. Kwon, Y.H. Bae, J Biomater Sci Polym Ed, **12**, 629-645, 2001.

[80] J.H. Park, Y.W. Cho, I.C. Kwon, S.Y. Jeong, Y.H. Bae, Biomaterials, **23**, 3991-4000, 2002.

[81] G. Chene, G. Boulard, J.P. Gachie, Agressologie Revue Internationale de Physico-Biologie et de Pharmacologie Appliquées Aux Effets de l'Agression, **31(8)**, 2990-2995, 1990.

[82] J. Nakada, M. Kawahara, Acta Urologica Japonica, **42**, 433-438, 1996.

[83] J.N. Nacey, A.G.S. Tulloch, A.F. Ferguson, Br J Urol, **57**, 325-328, 1985.

[84] J.D. Denstedt, T.A. Wollin, G. Reid, J Endourol, **12(6)**, 493-500, 1998.

[85] V.M. Elinson, V.V. Sleptsov, A.N. Laymin, V.V. Potraysay, L.N. Kostuychenko, A.D. Moussina, Diamond and related Materials, **8**, 2103-2109, 1999.

[86] N. Huang, P. Yang, Y.X. Leng, J. Wang, H. Sun, J.Y. Chen, G.J. Wan, Surface and coating Technology, **186**, 218-226, 2004.

[87] J. Wang, N. Huang, P. Yang, Y.X. Leng, H. Sun, Z.Y. Liu, P.K. Chu, Biomaterials, **25**, 3163-3170, 2004.

[88] J. Thome, A. Holländer, W. Jaeger, I. Trick, C. Oehr, Surface and Coatings Technology, **174-175**, 584-587, 2003.

[89] E. Kenawy, F.I. Abdel-Hay, A.R. El-Shanshoury, M.H. El-Newehy, Journal of Controlled Release, **50**, 145-152, 1998.

[90] A. Sengupta, J.L. Jacobs, M.T. Scholz, K.J. Tautvydas, 3M Innovative Properties Company (US), Brevet WO0210244, 2002.

[91] J.A. Grapski, S.L. Cooper, Biomaterials, **22**, 2239-2246, 2001.

[92] J.N. Baumgartner, C.Z. Yang, S.L. Cooper, Biomaterials, **18**, 831-837, 1997.

[93] O.C. Elmer, Akron and J. S. Duncan, The General Tire and Rubber Company, Brevet US 3,471,423, 1969.

[94] J. Zhishen, S. Dongfeng, X. Weiliang, Carbohydrate Research, **333**, 1-6, 2001.

[95] J.N. Baumgartner, S.L. Cooper, J Biomed Mater Res, **40**, 660-667, 1998.

[96] J.N. Baumgartner, C.Z. Yang, S.L. Cooper, Biomaterials, **18**, 831-837, 1997.

[97] M. Kiremitci-Gumusderelioglu, A. Pesmen, Biomaterials, **17**, 443-447, 1996.

[98] R.B. Dickinson, J.A. Nagel, R.A. Proctor, S.L. Cooper, J Biomed Mater Res, **36**, 152-162, 1997.

[99] J.A. Bohn, J.N. BeMiller, Carbohydrate Polymers, **28**, 3-14, 1995.

[100] B. Hubert, L. Eberl, W. Feucht, J. Polster, Z. Naturforsch, **58c**, 879-884, 2003.

[101] D. Ren, J.J. Sims, T.K. Wood, Environmental Microbiology, **3(11)**, 731-736, 2001.

[102] E.B.H. Hume, J. Baveja, B. Muir, T.L. Schubert, N. Kumar, S. Kjelleberg, H.J. Griesser, H. Thissen, R. Read, L.A. Poole-Warren, K. Schindhelm, M.D.P. Willcox, Biomaterials, **25**, 5023-5030, 2004.

[103] J. Baveja, G. Lee, E.B.H. Hume, N. Kumar, M.D.P. Willcox, L.A. Poole-Warren, Biomaterials, **25**, 5013-5021, 2004.

[104] R.G. Flemming, C.C. Capelli, S.L. Cooper, R.A. proctor, Biomaterials, 21, 273-281, 2000.

[105] B. Gottenbos, H.C. Van der Mei, H.J. Busscher, J. Materials Science, **10**, 853-855, 1999.

[106] M.A. Champ, The Science of the Total Environment, **258**, 21-71, 2000.

Conclusion générale

Cette étude visait à élaborer de nouveaux matériaux polyuréthane à haute valeur ajoutée à partir du cis-1,4-oligoisoprène hétérocarbonytéléchélique (PICT) issu de la réaction de dégradation contrôlée du cis-1,4-polyisoprène de forte masse molaire. Le choix de ce précurseur dicarbonylé se justifie par trois raisons :

-Il est issu d'une source renouvelable (le caoutchouc naturel).

-Son obtention est aisée en comparaison avec les méthodes classiques de synthèse de ses analogues polydiènes téléchéliques.

-Il possède une structure chimique parfaitement contrôlée comportant trois sites fonctionnels hétéroréactifs permettant des réactions de modifications chimiques spécifiques ou sélectives.

La synthèse des polyuréthanes nécessite la présence de groupements fonctionnels à hydrogène labile (hydroxyles ou amines) au sein du précurseur. Dans ce but, des réactions de modifications chimiques conduites, alternativement ou conjointement, le long et en extrémités de chaîne du PICT ont été réalisées. Ainsi, des oligomères hydroxy et aminotéléchéliques[1, 2], possédant des masses molaires, des taux d'époxydation ou d'hydrogénation et des fonctionnalités en hydroxyle, en amine et en ammonium variés, ont été obtenus. Les structure chimiques de ces nouveaux précurseurs ont été mises en évidence par les techniques de caractérisation usuelles (RMN, IRTF, CES) ainsi que par une étude approfondie par spectroscopie de masse MALDI-TOF MS[1-3].

Ces oligomères ont été, par la suite, engagés dans la synthèse de différents matériaux polyuréthane[3-5] (et polyurée). L'influence de la nature des phases souples[3, 4] (cis-1,4-polyisoprène modifié ou non) et celle des phases rigides[4, 5] (segments uréthane) des matériaux obtenus sur leurs propriétés thermo-mécaniques et thermiques a été étudiée. D'autre part, des matériaux à base de PBHT R20 LM® et d'EPOL® ont été élaborés dans les mêmes conditions en vue d'une étude comparative[3]. Celle-ci démontre, essentiellement, que la fonctionnalité non maîtrisée (supérieure à 2) des précurseurs commerciaux conduit, comme attendu, à des matériaux réticulés. En outre, cette étude démontre qu'en faisant varier uniquement les taux d'époxydation[3] et d'hydrogénation[3] ainsi que la masse molaire[3] et la fonctionnalité des précurseurs, on peut contrôler et moduler la structure des polyuréthanes de manière à obtenir une large gamme de propriétés qui va au-delà et en deçà de celle de leurs analogues commerciaux.

L'influence de la nature des segments durs sur les propriétés des PUs a également été étudiée en faisant réagir le cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique (PIHT) avec différents disocyanates et extenseurs de chaîne dans des rapports de concentration variés[5]. Ainsi, de nouveaux polyuréthanes segmentés (ou thermoplastiques) ont été élaborés. Les matériaux

obtenus ne présentent aucune interaction entre les phases souples et rigides, ce qui est caractéristique de matériaux à bonnes propriétés mécaniques. Le ramollissement de ces matériaux thermoplastiques a été trouvé dépendant de la nature de l'extenseur de chaîne utilisé.

Des élastomères de polyurée ont été synthétisés en faisant réagir les oligoisoprènes amino et n-butyl amino téléchélique avec le TDI. Comparées aux analogues polyuréthane, les polyurées présentent une tenue mécanique nettement supérieure.

Nous nous sommes intéressés ensuite à l'utilisation des oligoisoprènes téléchéliques porteurs de groupements ammonium (cationomères) dans la synthèse de nouveaux polyuréthanes et copolyuréthanes ioniques. L'influence de la présence des groupements ammonium sur les propriétés thermo-mécaniques, thermiques et surfaciques de ces matériaux a bien été mise en évidence. L'évaluation des propriétés antibactériennes de ces matériaux ioniques à l'égard du *P. aeruginosa* et du *S. epidermidis* a été réalisée en utilisant deux techniques : la numération bactérienne et l'expérience de mesure des zones d'inhibition. Ces méthodes ont révélé, essentiellement, un effet bactériostatique de tous les matériaux qu'ils soient ioniques ou non et un effet bactéricide marqué dans le cas des copolyuréthanes ioniques.

Enfin, les perspectives qui s'offrent à ce travail sont très nombreuses. On peut citer à titre d'exemple, la synthèse de dispersions aqueuse de polyuréthanes ioniques, sachant que les cationomères se dispersent bien dans l'eau. Ces dispersions trouveraient leurs applications dans le domaine des peintures antifouling. Bien que les tentatives d'accrochage des groupements biocides (ammoniums) le long des chaînes des précurseurs n'aient pas donné les résultats escomptés, il existe dans la littérature une large gamme de réactions de modification chimique des doubles liaisons carbone-carbone pouvant être appliquée à ces précurseurs. La synthèse de polyuréthanes par les voies n'utilisant pas les isocyanates, à partir des précurseurs aminotéléchéliques, est également une perspective très intéressante en raison de l'intérêt écologique qu'elle revêt.

---

1. N. KEBIR, I. CAMPISTRON, A. LAGUERRE, J-F. PILARD, J-C. SOUTIF, e-polymers (33rd Meting of the French Polymer Group), P021, 2004.
2. N. KEBIR, G. MORANDI, I. CAMPISTRON, A. LAGUERRE, J-F. PILARD, Polymer, **46(18)**, 23, 6844-6854, 2005.
3. N. KEBIR, I. CAMPISTRON, A. LAGUERRE, J-F. PILARD, C. BUNEL, J-P. COUVERCELLE, Polymer, **46 (18)**, 6869-6877, 2005.
4. N. KEBIR, I. CAMPISTRON, A. LAGUERRE, J-F. PILARD, C. BUNEL, J-P. COUVERCELLE, e-polymers (33rd Meting of the French Polymer Group), P022, 2004.
5. N. KEBIR, I. CAMPISTRON, A. LAGUERRE, J-F. PILARD, C. BUNEL, J-P. COUVERCELLE, , Use of hydroxytelechelic cis-1,4-polyisoprene (HTPI) in the synthesis of polyurethanes (PUs) : Influence of isocyanate and chain extender natures and their equivalent ratios on the mechanical and thermal properties of PUs, Macromol. Chem. Phys, article soumis.

Partie expérimentale

I. Produits chimiques et matériel utilisés

I.1. Les produits

I.1.1. Polymères

Caoutchouc synthétique : le cis-1,4-polyisoprène (Acros) de masse molaire moyenne en masse : $\overline{M_w}$ = 800000 g/mole (donnée par le fournisseur).

Le polybutadiène hydroxytéléchélique (Poly Bd R20 LM® ou PBHT R20 LM®) et le polyisoprène hydroxytéléchélique hydrogéné (HHTPI ou EPOL®) ont été fournis par ATOFINA (ARKEMA). Les caractéristiques physicochimiques de ces oligodiènes hydroxytéléchéliques sont représentées dans le Tableau 1 :

Tableau 1 Caractéristiques physicochimiques des oligodiènes hydroxytéléchéliques commerciaux.

	PBHT R20LM®	EPOL®
Indice d'hydroxyle I_{OH} (mmol/g)	1,83	0,92
Fonctionnalité moyenne (nombre de OH/mol)	2,56	2,35
$\overline{M_n}$ (tonométrie)	1600	2600
$\overline{X_n}$	25	37
Viscosité à 30°C (mPa.s)	19	73
Densité à 30°C	0,90	0,91
Teneur en eau (% massique)	< 0,1	0,03
Tg (°C) par DSC	-75	-52
Pourcentage d'hydrogénation (%)	/	84 (RMN) 90 (titrage chimique)
Structure chimique	25% de motifs 1,2 ; 23% de motifs cis-1,4 ; 52% de motifs trans-1,4 ;	6% de motifs 1,2 ; 6% de motifs 3,4 ; 32% de motifs cis-1,4 ; 56% de motifs trans-1,4 90% de motifs hydrogénés

I.1.2. Solvants

Le dichlorométhane (CH_2Cl_2), le méthanol (CH_3OH), l'éthanol (CH_3CH_2OH), l'acétate d'éthyle ($CH_3COOCH_2CH_3$), l'acétone (CH_3COCH_3), l'eau (H_2O) ont été utilisés après distillation selon les méthodes conventionnelles. Le tétrahydrofurane (THF, Acros) est un produit commercial utilisé après distillation sur Na/benzophénone. Le toluène ($C_6H_5CH_3$, Acros, 99%), la pyridine (C_5H_5N, Acros, 99%), le dichloroéthane ($ClCH_2CH_2Cl$, Aldrich, 99%), l'acétonitrile (C_2H_3N, JANSSEN CHIMICA) sont des produits commerciaux utilisés sans purification.

I.1.3. Réactifs

Les produits suivants sont utilisés sans purification préalable :

-L'acide m-chloroperbenzoïque (mCPBA, $C_7H_5ClO_3$, JANSSEN) est dosé avant utilisation selon le mode opératoire suivant :

Dans un ballon de 100 mL, 0,3 g de mCPBA de degré de pureté p sont mis en solution dans 40 mL d'isopropanol, 5 mL d'acide acétique et 20 mL de solution d'iodure de potassium (3% en masse). La solution portée au reflux 3 à 4 minutes se colore en pourpre, puis elle est dosée par une solution 0,1M de thiosulfate de sodium. Ce dosage, renouvelé quatre fois, nous donne une pureté P allant de 65 à 70%.

($P = (n_{Iode} * M_{MCPBA} *100) / 0,3$)

-L'acide periodique (H_5IO_6, Acros, 99%).

-Le palladium supporté sur charbon activé (18%, Acros).

-Le $H_{12}MDI$ (Desmodur W) ou le 4,4'-méthylène bis (cyclohexyl isocyanate) ($CH_2(C_6H_{10}NCO)_2$, Bayer).

-Le MDI ou le 4,4'-méthylène bis (phényl isocyanate) ($CH_2(C_6H_4NCO)_2$, Bayer).

-Le TDI ou le toluène 2,4-diisocyanate ($C_9H_6N_2O_2$, Aldrich, 95%)

-L'isocyanurate d'isophorone diisocyanate (I-IPDI, VESTANAT® 1890/100, Degussa-Hüls, $\overline{M_n}$ = 825, 16% NCO (m/m), $\overline{f_w}$ (NCO) = 3,43)

-Le 1,4-diisocyanate de phénylène ($OCNC_6H_5NCO$, Aldrich)

-L'hexaméthylène diisocyanate ($OCN(CH_2)_6NCO$, MERCK-Schuchardt)

-L'isocyanate de phényle (C_7H_5NO, JANSSEN, 99%)

-L'éthylène glycol ($HOCH_2CH_2OH$, prolabo)

-Le 1,3-propanediol ($HO(CH_2)_3OH$, Aldrich, 98%)

-Le 1,4-butanediol ($HO(CH_2)_4OH$, Acros, 99%)

-Le 1,6-hexanediol ($HO(CH_2)_6OH$, Acros, 99%)

-Le glycérol ($HOCH_2CHOHCH_2OH$, Prolabo)

-Le phénylène-1,4-diméthanol (HOCH2C6H4CH2OH, Acros, 99%)

-Le tétra éthylène glycol ($HO-(CH_2CH_2O)_4-H$, MERCK-Schuchardt, 97%)

-Le dilaurate de dibutylétain ($[CH_3(CH_2)_{10}CO_2]_2$ Sn $[(CH_2)_3CH_3]_2$, Aldrich, 95%)

-Le trifluorotoluène ($C_6H_5CF_3$, Aldrich, 99%)

-L'anhydride trifluoroacétique ($C_4F_6O_3$, Aldrich, 99%)

-Le chlorure de triméthylsilyle ($(CH_3)_3SiCl$, JANSSEN, 98%)

-L'anhydride acétique ($C_4H_6O_3$, Aldrich, 99%)

-Le chlorure de méthane sulfonyle (CH_3ClO_2S, Acros, 99.5%)

-L'azoture de sodium (N_3Na, Acros, 99%)

-La triphénylphosphine (Aldrich, 99%)

-Le 1-iodooctane ($C_8H_{17}I$, Acros, 98%)

-Le triacétoxy borohydrure de sodium ($C_6H_{10}BNaO_6$, Acros, 97%)

-Le 3-amino-1-propanol (C_3H_9NO, Acros, 99%)

-La diéthanolamine ($(HOCH_2CH_2)_2NH$, Aldrich, 99%)

-La 3-diéthylamino propylamine ($(C_2H_5)_2N(CH_2)_3NH_2$, Aldrich, 99%)

-La N,N- diéthyl éthanolamine ($C_6H_{15}NO$, Acros, 99%)

-L'éthanolamine (C_2H_7NO, Acros, 99%)

-La diéthylamine ($C_4H_{11}N$, Acros, 99%)

-L'acide acétique glacial ($C_2H_4O_2$, Acros)

-L'hydrochlorure de 2-diéthyl amino éthanethiol ($(C_2H_5)_2N(CH_2)_2SH$, HCl, Aldrich, 96%)

-Le bistrifluorométhanesulfonimide de lithium ($C_2F_6LiNO_4S_2$, Fluka, 99%)

-L'alumino hydrure de lithium ($LiAlH_4$, 1 M, Aldrich)

-Le nitrate d'ammonium cérique (IV) (CAN, Acros, 99%)

-Le diéthyl iminodiacétate ($(EtOCOCH_2)_2NH$, Acros, 99%)

-Le cacodilate de sodium ($C_2H_6O_2AsNa$, 3 H_2O, Prolabo, 98%)

-Le glutaraldéhyde (solution aqueuse à 25%, Prolabo)

-L'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$, Prolabo) ;

-Le sulfate de magnésium ($MgSO_4$, Prolabo, 95% conservé à l'étuve) ;

-L'iodure de potassium (KI, Aldrich, 99%) ;

-Le thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$, $5H_2O$, UCB)

I.2. Matériel et appareillages

I.2.1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres de RMN ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourrier BRUCKER AC 400 multinoyaux à 400.13 MHz en RMN ^{1}H, à 100,62 MHz en RMN ^{13}C et à 376,47 MHz en RMN ^{19}F. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par millions (ppm) par rapport au singulet du TMS utilisé comme référence interne ($\delta = 0$) dans les échantillons. Pour les analyses en RMN ^{19}F, le trifluorotoluène est utilisé comme référence interne.

I.2.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

Les masses molaires moyennes en nombre, les masses molaires moyennes en masse et les indices de polymolécularité des différents échantillons ont été mesurés par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) sur un système équipé d'un injecteur automatique (SpectraSYSTEM AS1000), d'une pré-colonne (Polymer Laboratories, PL gel 5µm Guard, 50x7,5 mm) complétée par deux colonnes (Polymer Laboratories, 2 PL gel 5µm MIXED-D columns, 2x300x7,5 mm) et de deux détecteurs de types SpectraSYSTEM RI-150 et SpectraSYSTEM UV2000. Le THF a été utilisé comme éluant avec un débit de $1 mL.min^{-1}$ à 35°C. La calibration a été réalisée au moyen de standards polystyrène ($580\text{-}483.10^{3}$ $g.mol^{-1}$) et les masses molaires sont données en équivalent polystyrène (Eq. PS.).

I.2.3. Spectroscopie d'absorption Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourrier Perkin-Elmer 1750 dans la zone de mesure 4000-500 cm^{-1}. Les échantillons ont été placés entre deux pastilles de KBr pour l'analyse des liquides en mode transmission.

Les matériaux polymère ont été analysés sur un spectromètre 2000 FT-IR de Perkin-Elmer muni d'un système ATR (Attenuated Total Reflection) MKII Golden Gate de Specac, dans la zone de mesure 4000-500 cm^{-1}. La platine ATR possède les caractéristiques suivantes :

- platine chauffante permettant d'atteindre des températures allant jusqu'à 200°C ;
- accessoire permettant de fixer une fibre optique reliée à une lampe UV au dessus du cristal d'analyse ;
- cristal diamant d'indice $n_1 = 2,4$ à 1000 cm^{-1} ;
- angle d'incidence $\vartheta = 45°$;
- système monoréflexion.

I.2.4. Analyse Dynamique Thermo-Mécanique (DMTA)

Les propriétés thermo-mécaniques des polymères ainsi que celles de leurs précurseurs ont été évaluées sur un appareil Perkin-Elmer DMA7 en mode compression. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de polymère de dimensions $5 \times 5 \times 1{,}5$ mm^3. Les oligomères ont été coulés dans une capsule en aluminium de 5 mm de diamètre et 1,5 mm de profondeur. Le kit de compression utilisé est composé d'une sonde cylindrique en acier de 1 mm de diamètre et d'une plate-forme métallique sur laquelle est déposé l'échantillon (Figure 1). L'ensemble sonde/échantillon plonge dans un four dont la température peut varier de -150 à +300°C. Un thermocouple situé à proximité de l'échantillon régule la puissance à fournir pour chauffer l'échantillon au cours de l'analyse. Le refroidissement du bloc de régulation du four est assuré par de l'azote liquide. L'étalonnage en température a été effectué avec deux standards : Indium : T_f = 156,6°C ; n-décane : T_f = -29,7°C.

Toutes les analyses sont réalisées sous atmosphère d'hélium. Les composantes statiques et dynamiques de la contrainte imposée sont respectivement égales à 1100 et 1000 mN, avec une fréquence d'oscillation de la sonde de 1 Hz. La vitesse de montée en température est fixée à 10°C/min.

La température de transition mécanique T_α est déterminée au maximum de tan δ.

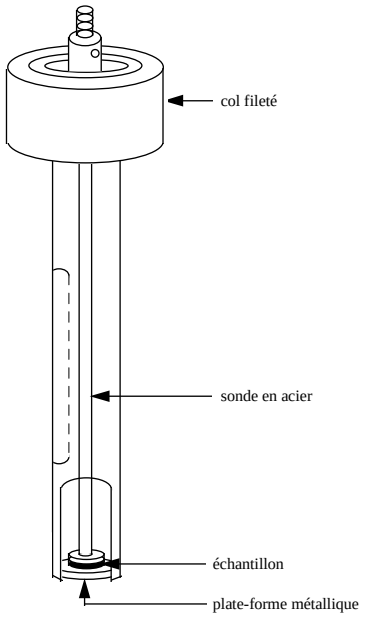


Figure 1 Schéma du kit de compression utilisé en DMTA.

I.2.5. Tests de traction mécanique

Les analyses de traction uniaxiale ont été réalisées à la température ambiante (23°C) à l'aide d'un appareil de type INSTRON en utilisant une vitesse d'étirement de 2 mm/min et une force de 1N. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de dimension : $30 \times 10 \times 3$ mm^3.

I.2.6. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'appareil utilisé est un appareil Perkin-Elmer DSC7. Le schéma du système est donné en Figure 2.

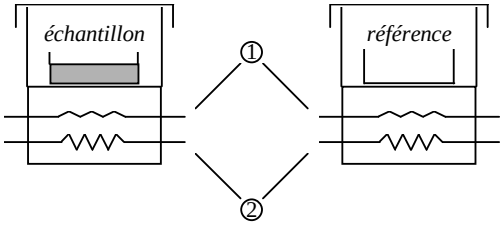


Figure 2 Principe de l'appareil de DSC utilisé

Le système est divisé en 2 boucles de contrôle. La première ① sert au contrôle de la température, la seconde ② permet, lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence, d'ajuster la puissance d'entrée de manière à compenser cette différence. Un signal proportionnel à la différence de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence, dH/dt, est enregistré.

Le refroidissement du bloc est assuré par un système au fréon permettant d'atteindre -60°C (IntraCooler 2 Perkin-Elmer). L'étalonnage en température et en énergie a été effectué avec deux standards :

Indium :	T_f = 156,6°C	*n*-décane :	T_f = -29,66°C
	ΔH_f = 28,45 J/g		ΔH_f = 202,09 J/g

Toutes les analyses ont été réalisées sous azote (20 mL/min) avec des prises d'essai variant de 15 à 20 mg. Les programmations en température utilisées sont :

- Isotherme à -70°C pendant 1min
- Chauffage de -70°C à 200°C à une vitesse de 10°C/min
- Isotherme à 200°C pendant 1min
- Refroidissement de 200°C à -70°C à une vitesse de 10°C/min.

I.2.7. Analyse thermogravimétrique (TGA ou ATG)

Un appareil Perkin-Elmer TGA7 a été utilisé. Il est composé de deux éléments principaux : une ultramicrobalance très sensible et un four. La microbalance est capable de détecter une variation de 0,1 µg pour une capacité maximale de 1,3 g. L'échantillon est placé dans la coupelle et sous son poids le fléau de la balance est dévié. Cette déviation est mesurée par des capteurs optiques, et compensée par un apport de courant pour le ramener à sa position initiale. La quantité de courant fournie est directement liée à la masse de l'échantillon. Le four, entouré de platine, permet de travailler de 50 à 1000°C, avec des montées en température pouvant être très rapides (jusqu'à 200°C.min^{-1}). Un thermocouple à proximité de la nacelle de l'échantillon régule la puissance à fournir pour chauffer l'échantillon au cours de l'analyse et permet un bon suivi de la température de l'échantillon pendant le chauffage. L'étalonnage a été effectué avec de l'Alumel dont le point de Curie est à 163°C et du Perkalloy dont le point de Curie est à 596°C.

Toutes les analyses ont été réalisées avec une vitesse de montée en température fixée à 20°C/min, sous air ou atmosphère d'azote, avec des prises d'essais variant entre 10 et 15 mg. Pour chaque étape de dégradation, une température caractéristique (T_{max}), correspondant à la vitesse maximale de dégradation, a été déterminée.

I.2.8. Mesure de la densité des polymères solides

La densité a été déterminée en utilisant un kit de détermination de masse volumique pour balance Mettler Toledo (Figure 3). Ce kit est constitué de différents accessoires permettant la mesure de masse dans l'air et dans un liquide auxiliaire de densité connue (l'éthanol). La détermination de la masse volumique est réalisée selon le principe d'Archimède (méthode aérostatique).

En considérant A la masse de l'échantillon de densité d dans l'air et B sa masse dans le liquide de densité d_0, la poussée subie par le solide dans le liquide s'exprime par la différence A - B. Or, ce terme est égal à la masse du volume de fluide qu'il déplace, soit $\frac{A}{d} \times d_0$. Nous obtenons alors la relation : $d = \frac{A}{A-B} d_0$.

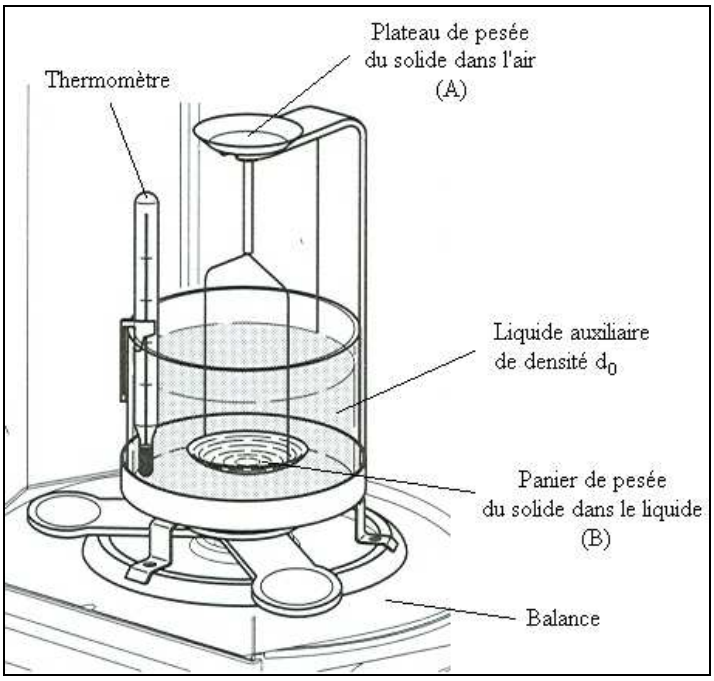


Figure 3 Kit de détermination de la masse volumique.

I.2.9. Mesure des angles de contact

Les angles de contact ont été mesurés en utilisant un goniomètre Digidrop ASE de la société GBX. Trois liquides (eau, diiodométhane, formamide) de paramètres surfaciques connus (Tableau 2) sont déposés sous forme de gouttes de 3 µL sur les deux faces des matériaux à gradient. L'angle de contact θ_i est mesuré après stabilisation de l'étalement de la goutte (soit après 3 secondes) grâce à une caméra reliée à un logiciel d'analyse d'images[1]. Les énergies de surface du matériau ont été calculées en utilisant la méthode d'Owens-Wendt à 2 composantes Tableau 2.

Tableau 2 Tensions superficielles, composantes polaire et apolaire des liquides utilisés.

Liquide	Tension superficielle γ_i (mN.m^{-1})	Composante polaire γ_i^p (mN.m^{-1})	Composante dispersive γ_i^d (mN.m^{-1})
Eau	72,8	51	21,8
Diiodométhane	49,8	1,3	48,5
Formamide	58,2	18,7	39,5

[1] Logiciel Windrop ++, goniomètre GBX Digidrop ASE.

Dans ce modèle, on considère que l'énergie de surface du solide s'exprime sous la forme $\gamma_s=\gamma_s^p+\gamma_s^d$, avec γ_s^d la composante dispersive et γ_s^p la composante polaire du matériau étudié. L'équation reliant les composantes à l'angle de contact s'écrit alors :

Eq. 1. $$\frac{(1+\cos\theta_i)\,\gamma_i}{2\sqrt{\gamma_i^d}}=\sqrt{\gamma_s^p}\times\sqrt{\frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^d}}+\sqrt{\gamma_s^d}$$

où γ_i, γ_i^d, γ_i^p sont les paramètres de tension superficielle des liquides utilisés (Tableau 1).

Il suffit alors de tracer $\frac{(1+\cos\theta_i)\,\gamma_i}{2\sqrt{\gamma_i^d}}$ en fonction de $\sqrt{\frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^d}}$, une régression linéaire nous donne les composantes polaire et dispersive du matériau.

De plus, la polarité (P) du matériau peut être calculée grâce à la relation : $P=\frac{\gamma_s^p}{\gamma_s}\times 100$.

I.2.10. Microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy)

Les images AFM ont été obtenues au moyen d'un microscope à champ proche appelé "Pico plus" (commercialisé par Molecular imaging), en mode tapping (25°C, sous air). L'appareil est équipé pour fournir des images cartographiques en topographie et en phase. Pour chaque échantillon, des images de différentes surfaces ont été enregistrées.

Des films fins de polymère sont préparés sur des plaques de silice à partir de solutions diluées des réactifs de la polyaddition dans le THF (2 $mg.mL^{-1}$). Le solvant est lentement évaporé à température ambiante pendant 1 jour sous atmosphère d'argon. Les films obtenus sont observés en imagerie AFM en mode Tapping (phase) et en mode topographie.

I.2.11. Spectrométrie de masse MALDI-TOF MS

Les spectres de masse MALDI-TOF ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Biflex III équipé d'un laser d'azote (λ = 337 nm). Tous les spectrogrammes ont été obtenus en mode linéaire avec une tension d'accélération de 19 kV. Les cibles de l'irradiation ont été préparées à partir de solutions dans le $CHCl_3$ de dithranol utilisé comme matrice et de $CuCl_2$ utilisé comme dopant. 5 µL de la solution d'échantillon (10 $mg.mL^{-1}$) dans le chloroforme ont été mélangés avec 50 µL de la solution de matrice (20 $mg.mL^{-1}$) dans le chloroforme. Ensuite, 0,5-1 µL du mélange a été déposé sur un pré-dépôt de dopant (obtenu à partir d'une solution de dopant dans le THF (10 $mg.mL^{-1}$)). Par ailleurs, dans le cas des oligomères ne donnant pas

de résultats avec le $CuCl_2$, d'autres dopants ont été utilisés (AgTFA, $AcONH_4$, NaI, KBr, LiBr, CsI). Les cationomères ont été analysés sans dopant.

II. Synthèses et réactivité des précurseurs de polyuréthane et de polyurée :

En général, tous les oligomères précurseurs de matériaux polyuréthane et polyurée ainsi que les produits intermédiaires de leurs synthèses ont été caractérisé par RMN ^{1}H, par RMN ^{13}C, par IRTF, par CES et par MALDI-TOF MS.

Les masses molaires obtenues par CES sont données dans ce qui suit en équivalent polystyrène. Les résultats obtenus par MALDI-TOF MS sont développés dans le chapitre II.

Les rendements donnés à l'issu de chaque mode opératoire correspondent à des taux de récupération massiques de l'oligomère de départ en ne tenant pas compte, généralement, de la variation négligeable de la masse molaire.

II.1. Réaction de dégradation contrôlée du cis-1,4-polyisoprène 1

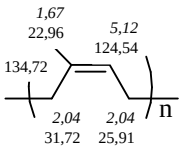
Cette réaction s'effectue en deux étapes, une réaction d'époxydation des doubles liaisons carbone-carbone suivie d'une étape de coupure oxydante promue par l'acide periodique.

II.1.1. Synthèse du cis-1,4-polyisoprène époxydé 2

Le cis-1,4-polyisoprène **1** a été purifié par dissolution dans le dichlorométhane (25 g dans 500 mL) suivie d'une précipitation dans 500 mL d'éthanol. L'analyse CES du polymère purifié donne le résultat suivant : $\overline{M_n}$ = 184000, $\overline{M_w}$ = 537000, Ip = 2,9.

*Caractérisation de **1*** :

H^{1}RMN et C^{13} RMN ($CDCl_3$) :

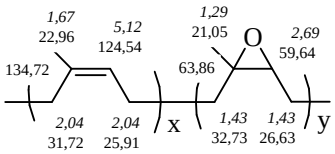


Dans un réacteur à double paroi thermostaté à 0°C, muni d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à addition, l'acide m-chloroperbenzoïque mCPBA (5,14 g, 20,9 mmol pour un taux d'époxydation visé de τ_{ep} = 5% ou 2,68 g, 10,9 mmol pour un taux visé de τ_{ep} = 2%) dissous dans du CH_2Cl_2 (0,1 mol.L^{-1}) est ajouté goutte à goutte à une solution de

cis-1,4-polyisoprène (24,00 g, 349 mmol pour τ_{ep} = 5% ou 31,26 g, 460 mmol pour τ_{ep} = 2%) dans le dichlorométhane (0,7 mol.L^{-1}). Le mélange réactionnel est agité pendant 6 h et est ensuite lavé avec une solution saturée de $NaHCO_3$. Le produit est précipité dans l'éthanol puis séché sous vide jusqu'à obtention d'une masse constante. Le produit sec **2** est analysé en RMN. Des exemples de rendements obtenus lors de différents essais sont reportés dans le Tableau de l'Annexe I.2.

*Caractérisation de **2** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



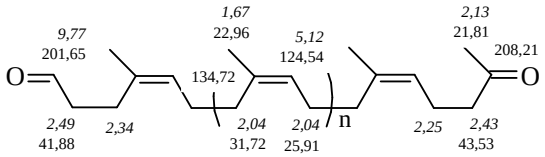
II.1.2. Synthèse de cis-1,4-polyisoprène carbonyltéléchélique 3

Dans un réacteur à double paroi thermostaté à 30°C, équipé d'un réfrigérant muni d'une garde de silicagel, d'une agitation mécanique et d'une ampoule à addition, l'acide periodique (H_5IO_6) (4,25 g, 19 mmol pour τ_{ep} = 5% ou 2,19 g, 9,6 mmol pour τ_{ep} = 2%) en solution dans le THF (0,4 mol L^{-1}) est ajouté goutte à goutte au polyisoprène époxydé **2** (23,34 g, 339 mmol pour τ_{ep} = 5% ou 29,8 g, 436 mmol pour τ_{ep} = 2%) dissous dans le THF (0,85 mol L^{-1}). La réaction est ensuite agitée à température ambiante pendant 6 h. L'acide iodique formé est séparé par filtration, ensuite la solution est concentrée au moyen d'un évaporateur rotatif.

Le résidu obtenu après un séchage sous vide est repris dans 100 mL de dichlorométhane, lavé une fois avec une solution saturée de $NaHCO_3$ (50 mL), deux fois avec une solution saturée de $Na_2S_2O_3$ (2 × 50 mL), puis avec de l'eau (50 mL). La solution organique est ensuite séchée sur du $MgSO_4$, filtrée et concentrée sous vide au moyen de l'évaporateur rotatif pour donner le produit **3**. Des exemples de rendements obtenus lors de différents essais réalisés sont reportés dans le Tableau de l'Annexe I.2.

*Caractérisation de **3** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$ = 1721 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\ 1,4\text{-isoprène}}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

CES : PICT,1600: $\overline{M_n}$ = 2600 $g.mol^{-1}$ (PS. Eq.) , Ip = 1,82 (voir Tableau de l'Annexe I.2)

PICT,3600: $\overline{M_n}$ = 5300 $g.mol^{-1}$ (PS. Eq.) , Ip = 2,17

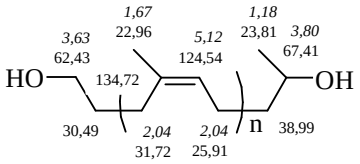
II.2. Synthèse des oligomères téléchéliques bifonctionnels précurseurs des PUs élastomère et des PUs élastomère-thermoplastique

II.2.1. Synthèse du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique 4

Dans un réacteur double-paroi muni d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique et d'une ampoule à addition est ajouté goutte à goutte l'oligomère carbonyltéléchélique **3** (20,58 g, $\overline{M_n}$ =1600 g/mol (PICT,1600) ou 25,33 g, $\overline{M_n}$ =3600 g/mol (PICT,3600)) en solution dans le THF (0,07 mol L^{-1}) à une solution de $NaBH_4$ (1,88 g, 49,6 mmol pour le PICT,1600 ; 1,06 g, 28 mmol pour le PICT,3600) dans le THF (0,3 $mol.L^{-1}$). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 6 h à 60°C. Le milieu est, ensuite, hydrolysé avec 10 mL de THF ajoutés sur 15 g de glace, versés goutte à goutte dans le réacteur à l'aide d'une ampoule à addition. La phase organique est ensuite lavée avec une solution de NaCl saturée, concentrée au moyen d'un évaporateur rotatif, séchée sur du sulfate de magnésium ($MgSO_4$), filtrée sur papier et concentrée sous vide jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Des exemples de rendements obtenus lors de différents essais réalisés sont reportés dans le Tableau de l'Annexe I.2.

*Caractérisation de **4** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF: disparition de la bande $\nu_{C=O}$ à 1721 cm^{-1} ; ν_{OH} = 3350 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1}; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

CES : PIHT,1600: $\overline{M_n}$ = 2400 $g.mol^{-1}$ (Eq. PS.) , Ip = 1,80 (voir Tableau de l'Annexe I.2)

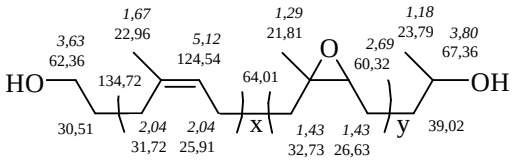
PIHT,3600: $\overline{M_n}$ = 5000 $g.mol^{-1}$ (Eq. PS.) , Ip = 1,90

II.2.2. Synthèse du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique époxydé 5 (PIHTE)

Dans un tricol de 250 mL, placé dans un bain à 0°C, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant surmonté par une garde de silicagel et d'une ampoule à addition, l'acide m-chloroperbenzoïque (1,37 g, 5,55 mmol, pour 10% d'époxydation ; 2,03 g, 8,25 mmol, pour 15% d'époxydation ; 2,71 g, 11 mmol, pour 20% d'époxydation) en solution dans 30 mL de CH_2Cl_2 est ajouté goutte à goutte à une solution de cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique (PIHT,1600, 4 g, 2,5 mmol) dans 30 mL de CH_2Cl_2 (0,084 $mol.L^{-1}$). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 3 h, puis lavé avec une solution saturée de $NaHCO_3$ (15 mL). Après séchage sur $MgSO_4$ et filtration, le produit brut est séché sous vide. (rendement = 90%).

*Caractérisation de **5** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : diminution de l'intensité de la bande des doubles liaisons C=C avec l'augmentation du taux d'époxydes: $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}.

ν_{OH} = 3350 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\nu_{C-O\ (époxyde)}$ = 870 cm^{-1}.

CES : PIHTE10% : $\overline{M_n}$ = 2400 $g.mol^{-1}$, Ip = 1,8

PIHTE,15% : $\overline{M_n}$ = 2700 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,0

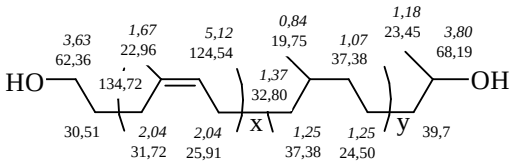
PIHTE,20% : $\overline{M_n}$ = 2600 $g.mol^{-1}$, Ip = 1,9

II.2.3. Synthèse du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique hydrogéné 6

Dans un dispositif d'hydrogénation catalytique, est introduit 0,83 g du produit **4** (PIHT) dissous dans 50 mL de AcOEt et 500 mg de Pd/C. Le mélange est soumis à une agitation mécanique sous pression d'hydrogène (3,2 bars) pendant 16 heures à une température de 25°C. Ensuite, la solution est filtrée, concentrée, puis séchée sous vide. Une masse de 0,68 g du produit **6** a été obtenue (rendement = 80%, taux d'hydrogénation déterminé par RMN ^{1}H = 90%).

*Caractérisation de **6** :*

RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : disparition des bandes caractéristiques des doubles liaisons éthyléniques : $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}.

ν_{OH} = 3350 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1}

CES : $\overline{M_n}$ = 2700 g.mol^{-1}, Ip = 1,9

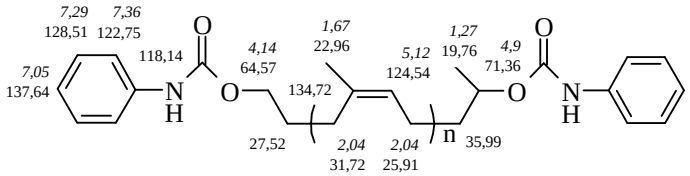
II.3. Tests de réactivité du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique 4

II.3.1. Test de réactivité du cis-1,4-polyisoprène hydroytéléchélique 4 vis-à-vis de l'isocyanate de phényle

Dans un tricol de 250 mL muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant adapté à un montage permettant une circulation d'azote, est introduit 0,12 mmol de cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique **4** (PIHT) dissoute dans 27 mL de THF (4,14 10^{-2} mol L^{-1}). Ensuite, le mélange est porté à 30°C. Puis, est ajouté 0,24 mmol d'isocyanate de phényle. Le mélange réactionnel est agité pendant 5 h. La solution est ensuite concentrée et placée sous vide au dessiccateur jusqu'à l'obtention d'une masse constante (composé **7**).

*Caractérisation de **7** :*

RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : $\nu_{NH\ carbamate}$ = 3330 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=O\ carbamate}$ = 1735 cm^{-1} ; $\nu_{C=O\ carbamate}$ = 1710 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{C=C\ aromatique}$ = 1601 cm^{-1}, 1538 cm^{-1}, 1313 cm^{-1}, 1234 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}.

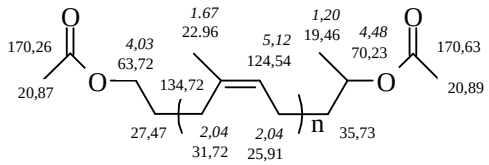
CES : $\overline{M_n}$ = 2480 $g.mol^{-1}$, Ip = 1,8

II.3.2. Test de réactivité du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique 4 vis-à-vis de l'anhydride acétique

Dans un tricol de 250 mL, équipé d'un réfrigérant muni d'une garde de silicagel, d'une agitation magnétique et d'une ampoule à addition, sont ajoutés goutte à goutte 40 mL (4,2 $.10^{-4}$ mol) d'anhydride acétique à 0,3 g (1,7 $.10^{-4}$ mol) de PIHT dissous dans 40 mL de pyridine. Le mélange réactionnel est agité pendant 4 h à 70°C. Puis, on réalise l'hydrolyse du milieu (20 mL, t = 2 h). Après séparation de la phase aqueuse, la phase organique est concentrée à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le produit obtenu **8** est repris dans le dichlorométhane, lavé avec de l'eau, séché sur $MgSO_4$, filtré, puis concentré sous vide poussé jusqu'à l'obtention d'une masse constante (rendement = 80%).

*Caractérisation de **8** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : disparition de la bande ν_{OH} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} $\nu_{C=O\ ester}$ = 1739 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\nu_{C-O\ ester}$ = 1212 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}.

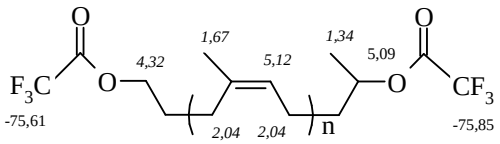
CES : $\overline{M_n}$ = 2050 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,1

II.3.3. Test de réactivité du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique 4 vis-à-vis de l'anhydride trifluoroacétique

Dans un tube d'analyse par RMN, sont introduits 22 mg (1,4 .10^{-5} mol) de PIHT en solution dans le $CDCl_3$, 10 µl (7,1 .10^{-5} mol) d'anhydride trifluoroacétique, et 10 µl de trifluorotoluène utilisé comme étalon interne. La masse du PIHT ainsi que celle du trifluorotoluène doivent être pesées avec la plus grande précision afin de pouvoir déterminer la fonctionnalité du PIHT. Le tube est mis dans un bain marie à 40°C pendant 30 min.
Une analyse par RMN ^{1}H est nécessaire avant de réaliser l'analyse par RMN ^{19}F, afin de s'assurer que toutes les fonctions hydroxyle ont réagi.

*Caractérisation de **9** :*

RMN ^{1}H et RMN ^{19}F ($CDCl_3$) :



II.3.4. Test de réactivité du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique 4 vis-à-vis du chlorure de triméthyl silyle

Dans un ballon de 100 mL, équipé d'un réfrigérant muni d'une garde de silicagel et d'une agitation magnétique, est introduit 0,95 mL (7,5 mmol) de $(CH_3)_3SiCl$ et 0,41 g (0,5 mmol) de cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique **4** dissous dans 10 mL de toluène. Le mélange réactionnel est agité pendant 15 h à 50°C. Afin d'évacuer le solvant et l'excès de $(CH_3)_3SiCl$, le mélange est concentré à l'aide de l'évaporateur rotatif, puis séché sous vide poussé jusqu'à obtention d'une masse constante.

*Caractérisation de **10** :*

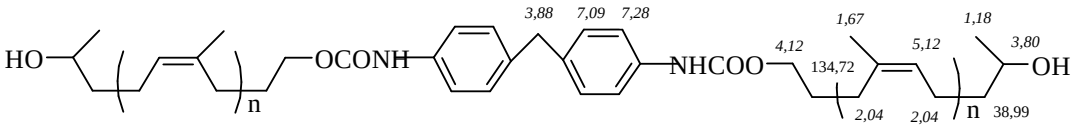
RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : 50% de conversion de l'alcool primaire et 38% de conversion de l'alcool secondaire.

II.3.5. Test de réactivité du cis-1,4-polyisoprène hydroytéléchélique 4 vis-à-vis des diisocyanates en défaut

Dans un ballon de 100 mL, placé dans un bain à 30°C, équipé d'un réfrigérant muni d'une garde de silicagel et d'une agitation magnétique, sont introduits dans l'ordre 1,7 g (1,26 mmol) de cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique **4** dissous dans du THF (0,04 mol.l^{-1}) puis 0,158 mg (0,63 mmol) de MDI puis 58 µL (0,1 mmol) de DBTL. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h. Ensuite, le solvant est évaporé sous vide pour accéder au produit **11**.

*Caractérisation de **11** :*

RMN ^1H ($CDCl_3$) : 87,5% de conversion de l'alcool primaire et 12,5% de conversion de l'alcool secondaire.



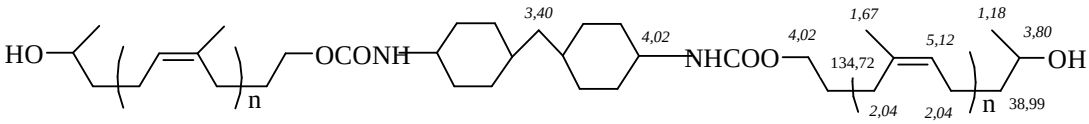
IRTF : $\nu_{NH\ carbamate}$ = 3320 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=O\ carbamate}$ = 1710 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{C=C\ aromatique}$ = 1601 cm^{-1}, 1538 cm^{-1}, 1313 cm^{-1}, 1234 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1} .

CES : $\overline{M_n}$ = 4400 g.mol^{-1}, Ip = 2,1

Le même mode opératoire est utilisé pour la synthèse du produit **12**. Dans ce cas, le temps de réaction est de 24 h.

*Caractérisation de **12** :*

RMN ^1H ($CDCl_3$) : 100% de conversion de l'alcool primaire et 0% de conversion de l'alcool secondaire.



IRTF : $\nu_{NH\ carbamate}$ = 3330 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=O\ carbamate}$ = 1700 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1} .

CES : $\overline{M_n}$ = 5700 g.mol^{-1}, Ip = 2,1

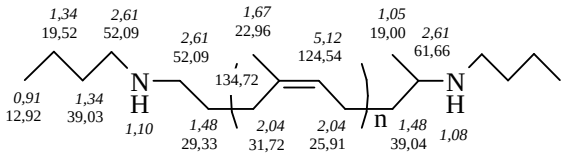
II.4. Synthèse des oligomères aminotéléchéliques précurseurs d'élastomères de polyurée et de polyuréthane

II.4.1. Synthèse du cis-1,4-polyisoprène n-butylaminotéléchélique 13

Dans un tricol de 100 mL, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant adapté à un montage permettant une circulation d'argon, est introduite une solution de cis-1,4-oligoisoprène carbonyltéléchélique **3** (1 g, 0,60 mmol) dans du dichloroéthane (7,5 mL). Ensuite, est ajoutée la *n*-butylamine (0,126 mL, 1,26 mmol). Puis, le mélange est traité par l'ajout du triacétoxyborohydrure de sodium (0,368 g, 1,68 mmol) suivi par celui de l'acide acétique glacial (35 µL, 0,60 mmol). Le mélange réactionnel est agité pendant 24 h à température ambiante et est lavé ensuite avec une solution de soude NaOH (1N). La phase organique est par la suite, séchée sur $MgSO_4$, concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis concentrée sous vide pour donner le produit **13** (rendement = 86%).

*Caractérisation de **13** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : disparition de la bande $\nu_{C=O}$ à 1721 cm^{-1} ; ν_{NH} n'est pas détectée ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

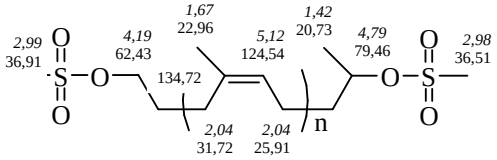
CES : $\overline{M_n}$ = 1600 $g.mol^{-1}$, Ip = 1,8

II.4.2. Synthèse du cis-1,4-polyisoprène méthylsulfonyletéléchélique 14

Dans un tricol de 100 mL, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, sont ajoutés, sous atmosphère inerte, la triéthylamine (241 µL, 1,728 mmol) puis le chlorure de mésyle (107 µL, 1,382 mmol) à une solution de cis-1,4-oligoisoprène hydroxytéléchélique **4** (1 g, 0,576 mmol) dans 8 mL de dichlorométhane à 0°C. Après 24 h d'agitation à température ambiante le mélange réactionnel est lavé avec de l'eau H_2O (2 x 5 mL) puis séché sur $MgSO_4$. Le solvant est évaporé sous vide pour donner le produit **14** (rendement = 80%).

*Caractérisation de **14** :*

RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : disparition de la bande ν_{OH} à 3350 cm^{-1}.

$\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1}; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\nu_{-SO2-O-}$ = 1361 cm^{-1}, 1167 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1} .

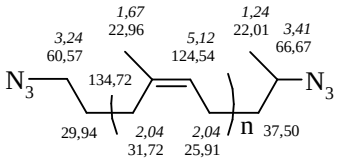
CES : $\overline{M_n}$ = 2750 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,0

II.4.3. Synthèse du cis-1,4-polyisoprène azoturetéléchélique 15

Dans un tricol de 25 mL, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, est ajouté, sous atmosphère inerte, l'azoture de sodium (NaN_3, 0,035 g, 0,528 mmol) à une solution de cis-1,4-oligoisoprène méthylsulfonyltéléchélique 1**4** (0,414 g, 0,22 mmol) dans 2 mL de DMF. Après 24 h d'agitation à 75°C, le mélange réactionnel est lavé avec de l'eau (4,5 mL). Ensuite le produit est extrait à l'éther (4 x 5 mL), puis séché sur $MgSO_4$. Le solvant est évaporé sous vide pour donner le produit **15** (rendement = 70%).

*Caractérisation de **15** :*

RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; ν_{N3} = 2096 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1} .

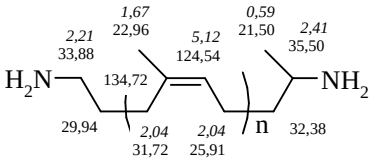
CES : $\overline{M_n}$ = 2900 $g.mol^{-1}$, Ip = 1,9

II.4.4. Synthèse du cis-1,4-polyisoprène aminotéléchélique 16

Dans un tricol de 25 mL, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, la triphénylphosphine (0,06 g, 0,224 mmol) dans 2,5 mL de H_2O est ajoutée, sous atmosphère inerte, à une solution de cis-1,4-oligoisoprène azoturetéléchélique **15** (0,2 g, 0,112 mmol) dans 3 mL de THF. Après 24 h d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est lavé avec de l'eau (3 mL). Ensuite le produit est extrait dans l'éther diéthylique (4 x 5 mL), puis séché sur $MgSO_4$. Le solvant est évaporé sous vide pour donner le produit **16** (rendement = 79%).

*Caractérisation de **16** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : ν_{NH} = 3324 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}.

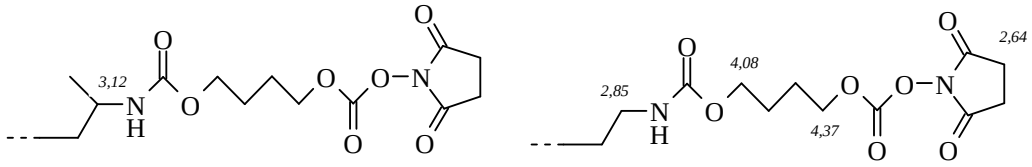
CES : $\overline{M_n}$ = 2300 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,0

II.4.5. Test de réactivité du cis-1,4-polyisoprène aminotéléchélique 16 avec le 1,4-butanediol bis(chloroformiate)

Dans un ballon de 100 mL muni d'un réfrigérant sont introduits successivement 55 mg (0,48 mmol) de N-hydroxy succinimide, puis 27 µL (0,17 mmol) de butanol bis (chloroformiate) en solution dans 10 mL d'un mélange toluène/dichlorométhane (2/1) et 44,9 µL (0,32 mmol) de triéthylamine. Après 3 heures d'agitation à température ambiante, le cis-1,4-polyisoprène aminotéléchélique **16** (231 mg ; 0,12 mmol) dissous dans 2 mL de dichlorométhane est ajouté à la solution. Après 2 heures d'agitation, la solution est concentrée, reprise dans le dichlorométhane, lavée avec une solution saturée de NaCl, séchée sur $MgSO_4$, puis concentrée sous vide poussé pour donner accès au produit **17**.

*Caractérisation de **17** :*

RMN ^1H ($CDCl_3$) :



IRFT : disparition de ν_{NH} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$ = 1812, 1788, 1740, 1712 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1} .

CES : $\overline{M_n}$ = 5200 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,9

II.5. Synthèse des oligomères multifonctionnels précurseurs de PUs élastomères réticulés

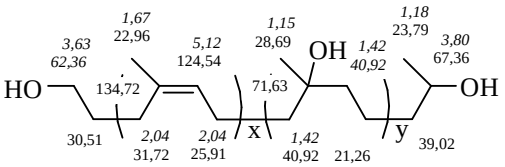
II.5.1. Fonctionnalisation le long de la chaîne polyisoprène

II.5.1.1. Synthèse du composé 18 par réaction du composé 5 avec l'alumino hydrure de lithium

Dans un tricol de 100 mL, muni d'une agitation magnétique, d'une ampoule à addition, d'un réfrigérant, une solution molaire d'alumino hydrure de lithium ($LiAlH_4$) dans l'éther (2,7 mL, 2,7 mmol) est diluée dans de l'éther sec (5 mL). Ensuite, le cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique époxydé **5** (taux d'époxydation : 10% et 20%, 0,54 mmol d'époxyde) en solution dans l'éther (0,036 $mol.L^{-1}$) est additionné goutte à goutte à température ambiante à la solution précédente de $LiAlH_4$. Le mélange réactionnel est agité pendant 6 h sous agitation à température ambiante. Ensuite, l'excès de $LiAlH_4$ est éliminé par hydrolyse. Le produit est extrait dans du dichlorométhane puis séché sur $MgSO_4$. Le solvant est éliminé par séchage sous vide pour donner accès au produit **18** (rendements: 83% et 76%, respectivement).

*Caractérisation de **18** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : augmentation de l'intensité de la bande ν_{OH} = 3440 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1} ; diminution de l'intensité de la bande $\nu_{C-O\ (époxyde)}$ = 755 cm^{-1}.

CES : Pour un taux de modification de 10%: $\overline{M_n}$ = 2570 $g.mol^{-1}$, Ip = 1,9

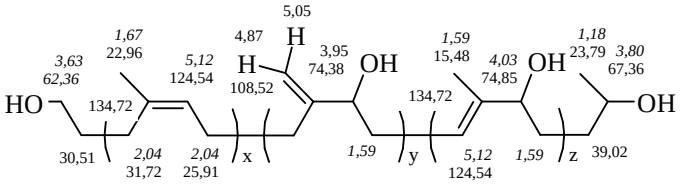
Pour un taux de modification de 20%: $\overline{M_n}$ = 2500 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,1

II.5.1.2. Synthèse du composé 19 par réaction du composé 5 avec l'eau en présence du nitrate d'ammonium cérique (CAN)

Dans un ballon de 100 mL, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, le cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique époxydé **5** (0,24 g, taux d'époxydation : 10% et 20%) est dissous dans un mélange THF/H_2O : 95/5 (0,03 $mol.L^{-1}$). Le nitrate d'ammonium cérique (CAN) est ensuite ajouté à la solution dans un rapport [CAN]/[époxyde] = 0,4. Après 24 h d'agitation à 40°C le mélange est séché sur $MgSO_4$ puis filtré pour éliminer le catalyseur (CAN). Le solvant est ensuite évaporé sous vide pour donner accès au produit **19** (rendements = 85%, 81%, respectivement).

*Caractérisation de **19** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : Augmentation de l'intensité de ν_{OH} = 3350 cm^{-1}.

$\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1} ; diminution de l'intensité de la bande $\nu_{C-O\ (époxyde)}$= 755 cm^{-1}.

CES : Pour un taux de modification de 10% : $\overline{M_n}$ = 3150 $g.mol^{-1}$, Ip = 1,9

Pour un taux de modification de 20% : $\overline{M_n}$ = 4400 $g.mol^{-1}$, Ip = 6,1 (branchement)

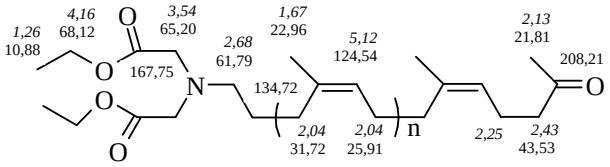
II.5.2. Multi-fonctionnalisation en extrémités de la chaîne polyisoprène

II.5.2.1. Synthèse du α-méthyl cétone, ω-N,N-amino diacétate de diéthyle cis-1,4-polyisoprène 20

Dans un tricol de 100 mL, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, le cis-1,4-oligoisoprène carbonyltéléchélique **3** (2,1 g, 1,26 mmol) en solution dans le dichloroéthane (40 mL) et l'iminodiacétate de diéthyle (0,331 mL, 1,89 mmol) sont mélangés sous argon. Puis, le triacétoxyborohydrure de sodium (0,534 g, 2,52 mmol) est ajouté à la solution. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 h à température ambiante puis lavé avec une solution de soude NaOH (1N). La phase organique est par la suite séparée, séchée sur $MgSO_4$, concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis concentrée sous vide poussé pour donner accès au produit **20** (rendement = 79%).

*Caractérisation de **20** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=O\ (ester)}$ = 1736 cm^{-1} ; diminution de l'intensité de la bande $\nu_{C=O}$ = 1721 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

CES : $\overline{M_n}$ = 2550 $g.mol^{-1}$, Ip = 1,8

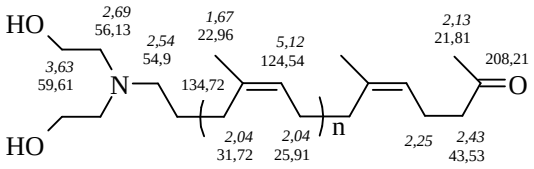
II.5.2.2. Synthèse du α-méthyl cétone, ω-N,N-amino dihydroxy éthyl cis-1,4-polyisoprène 21

Dans un tricol de 100 mL, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, le cis-1,4-oligoisoprène carbonyltéléchélique **3** (4,1 g, 2,1 mmol) en solution dans le dichloroéthane (50 mL) et la diéthanolamine (0,332 g, 3,15 mmol) en solution dans le DMF (1 mL) sont mélangés sous argon. Puis, le triacétoxyborohydrure de sodium (0,891 g, 4,2 mmol) est ajouté à la solution. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 h à température ambiante et est ensuite lavé avec une solution de soude NaOH (1N). La phase

organique est séchée sur $MgSO_4$, concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif puis sous vide poussé pour donner accès au produit **21** (rendement = 82%).

*Caractérisation de **21** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : ν_{OH} = 3380 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; diminution de l'intensité de la bande $\nu_{C=O}$ = 1721 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

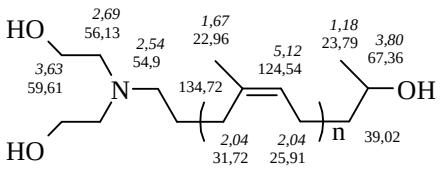
CES : $\overline{M_n}$ = 2860 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,0

II.5.2.3. Synthèse du α-hydroxy, ω-N,N-amino dihydroxyéthyl cis-1,4-polyisoprène 22

Dans un tricol de 100 mL, muni d'une agitation magnétique, d'une ampoule à addition et d'un réfrigérant, une solution éthérée d'alumino hydrure de lithium ($LiAlH_4$) (2,3 mL, 2,3 mmol pour le produit **20** ; 6,9 mL, 6,9 mmol pour le produit **21**) est diluée dans de l'éther sec (5 mL). Ensuite, le cis-1,4-polyisoprène α-méthyl cétone, ω-N,N-amino diacétate de diéthyle **20** ou le cis-1,4-polyisoprène α-méthyl cétone, ω-N,N-amino dihydroxyéthyle **21** (0,28 g, 0,15 mmol ; 1,69 g, 0,93 mmol) en solution dans l'éther (0,01 $mol.L^{-1}$) est additionné goutte à goutte à température ambiante à la solution diluée de $LiAlH_4$. Le mélange réactionnel est agité pendant 6 h à température ambiante. Ensuite, l'excès de $LiAlH_4$ est éliminé par hydrolyse. Le produit est extrait dans du dichlorométhane puis séché sur $MgSO_4$. Le solvant est éliminé par concentration sous vide pour donner accès au produit **22** (rendements = 68%, 82%, respectivement).

*Caractérisation de **22** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : ν_{OH} = 3370 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; disparition de la bande $\nu_{C=O}$ = 1721 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

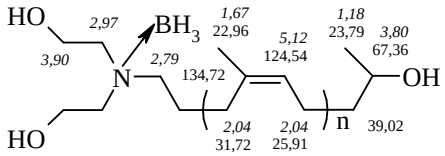
CES : $\overline{M_n}$ = 2600 $g.mol^{-1}$, Ip = 1,9

II.5.2.4. Synthèse du α-hydroxy, ω-N,N-amino dihydroxyéthyle cis-1,4-polyisoprène complexé avec l'hydrure de bore 23

Dans un tricol de 250 mL, équipé d'un réfrigérant muni d'une garde de silicagel, d'une agitation magnétique et d'une ampoule à addition, le cis-1,4-polyisoprène α-méthyl cétone, ω-N,N-amino dihydroxyéthyle **21** (1,5 g, 0,85 mmol) en solution dans le THF (0,3 $mol.L^{-1}$) est ajouté goutte à goutte à une solution de borohydrure de sodium ($NaBH_4$) (0,112 g, 4,25 mmol) dans le THF (0,3 $mol.L^{-1}$). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 6 h à 60°C. Ensuite, le milieu est hydrolysé avec 20 mL de THF ajoutés sur 15 g de glace, versés goutte à goutte dans le ballon à l'aide d'une ampoule à addition. Le produit hydrolysé est lavé avec une solution saturée de NaCl et concentré au moyen d'un évaporateur rotatif. Enfin, le produit **23** est séché sur du sulfate de magnésium ($MgSO_4$), filtré sur papier et séché sous vide jusqu'à l'obtention d'une masse constante (rendement = 91%).

*Caractérisation de **23** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : ν_{OH} = 3370 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; disparition de la bande $\nu_{C=O}$ = 1721 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ;$\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\nu_{BH3\ complexe}$ =1258 cm^{-1} to 796 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}.

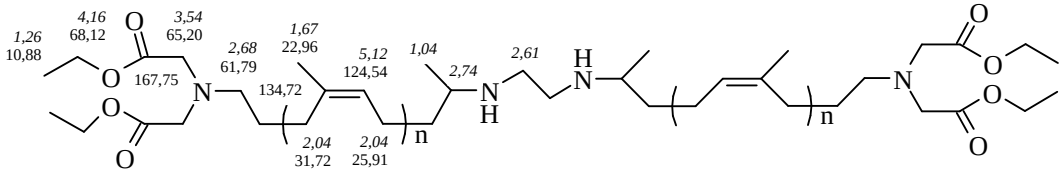
CES : $\overline{M_n}$ = 2680 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,1

II.5.2.5. Synthèse du bis(cis-1,4-polyisoprène α-N,N-amino diacétate de diéthyl, ω-amino méthyle) 24

Dans un tricol de 100 mL, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, le cis-1,4-polyisoprène α-méthyl cétone, ω-N,N-amino diacétate de diéthyle **20** (1,235 g, 0,67 mmol) en solution dans le dichloroéthane (10 mL) et l'éthylènediamine (0,02 g, 0,34 mmol) sont mélangés sous argon. Puis, le mélange est traité par l'ajout du triacétoxyborohydrure de sodium (0,206 g, 0,94 mmol) suivi de celui de l'acide acétique glacial (40 µL, 0,68 mmol). Le mélange réactionnel est agité pendant 24 h à température ambiante et est ensuite lavé avec une solution de soude NaOH (1N). La phase organique est par la suite séparée, séchée sur $MgSO_4$, concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif puis sous vide poussé pour donner accès au produit **24** (rendement = 83%).

*Caractérisation de **24** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=O\ (ester)}$ = 1736 cm^{-1} ; disparition de la bande $\nu_{C=O}$ = 1721 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ;$\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

CES : $\overline{M_n}$ = 3400 $g.mol^{-1}$, Ip = 1,94

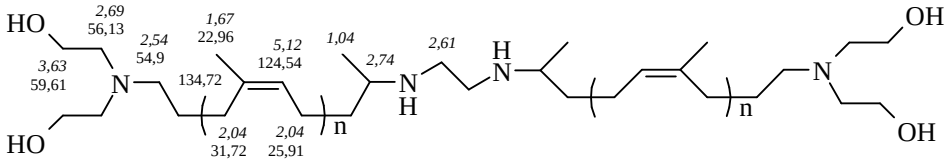
II.5.2.6. Synthèse du bis(α-N,N-amino dihydroxy éthyl, ω-amino méthyl cis-1,4-polyisoprène) 25

Dans un ballon tricol de 100 mL, muni d'une agitation magnétique, d'une ampoule à addition, d'un réfrigérant adapté à un montage permettant une circulation d'argon, une solution éthérée d'alumino hydrure de lithium ($LiAlH_4$) (10 mL, 10 mmol) est diluée dans de l'éther sec (15 mL). Ensuite, le bis(cis-1,4-polyisoprène α-N,N-amino diacétate de diéthyle, ω-amnio méthyle) **24** (0,70 g, 0,18 mmol) en solution dans l'éther (0,01 $mol.L^{-1}$) est additionné goutte à goutte à température ambiante à la solution précédente de $LiAlH_4$. Le mélange réactionnel est agité pendant 6h à température ambiante. Ensuite, l'excès de $LiAlH_4$

est éliminé par hydrolyse et le produit est extrait dans du dichlorométhane puis séché sur $MgSO_4$. Le solvant est évaporé sous vide pour donner accès au produit **25** (rendement = 56%).

*Caractérisation de **25** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : ν_{OH} = 3370 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; disparition de la bande $\nu_{C=O\ (ester)}$ = 1736 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ;$\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

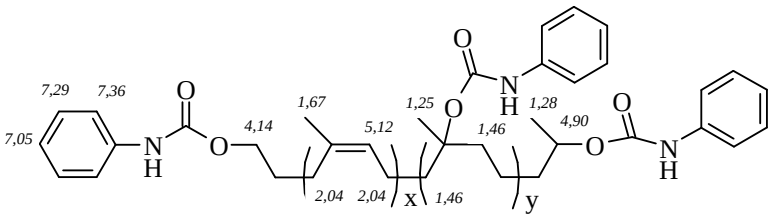
CES : $\overline{M_n}$ = 2400 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,0

II.5.2.7. Tests de réactivité des fonctions hydroxyle des composés 18 et 22 vis-à-vis de l'isocyanate de phényle

Dans un ballon tricol de 100 mL, placé dans un bain chauffant, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant adapté à un montage permettant une circulation d'argon, l'isocyanate de phényle (0,42 mmol pour le produit **18** ou 1,3 mmol pour le produit **22**) est ajouté à une solution de 0,07 mmol du produit **18** ou du produit **22** dans 5 mL de THF. Le catalyseur est ajouté à la solution dans un rapport de [DBTL]/[OH] = 0,045. Le mélange réactionnel est agité 20 h à 30°C. Le solvant et l'excès d'isocyanate de phényle sont évaporés sous vide poussé pour donner accès aux produits **26** et **27**, respectivement.

*Caractérisation de **26** :*

RMN ^1H :

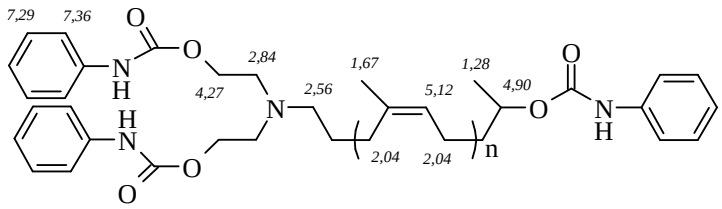


IRTF : $\nu_{NH\ carbamate}$ = 3330 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis-1,4-isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\nu_{C=O\ carbamate}$ = 1735 cm^{-1} et 1710 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{C=C\ aromatique}$ = 1601 cm^{-1}, 1538 cm^{-1}, 1313 cm^{-1}, 1234 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis-1,4-isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1} .

CES : $\overline{M_n}$ = 3100 $g.mol^{-1}$, Ip = 1,7

*Caractérisation de **27 :***

RMN ^1H:



IRTF : $\nu_{NH\ carbamate}$ = 3330 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis-1,4-isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\nu_{C=O\ carbamate}$ = 1735 cm^{-1} et 1710 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{C=C\ aromatique}$ = 1601 cm^{-1}, 1538 cm^{-1}, 1313 cm^{-1}, 1234 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis-1,4-isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1} .

CES : $\overline{M_n}$ = 3000 $g.mol^{-1}$, Ip = 1,9

II.6. Synthèse des précurseurs de polyuréthanes et copolyuréthanes ioniques

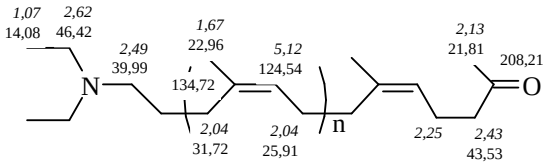
II.6.1. Modification d'une seule extrémité de chaîne par un composé aminé

II.6.1.1. Synthèse du α-méthyl cétone, ω-N,N-amino diéthyle cis-1,4-polyisoprène 28

Dans un tricol de 100 mL, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, le cis-1,4-oligoisoprène carbonyltéléchélique **3** (4,1 g, 2,45 mmol) en solution dans le dichloroéthane (50 mL) et la diéthylamine (0,761 mL, 7,36 mmol) sont mélangés sous argon. Puis, le triacétoxyborohydrure de sodium (1,56 g, 7,36 mmol) est ajouté à la solution. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 h à température ambiante et est ensuite lavé avec une solution de soude NaOH (1N). La phase organique est par la suite séparée, séchée sur $MgSO_4$, concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif puis sous vide poussé pour donner accès au produit **28** (rendement = 87%).

*Caractérisation de **28** :*

RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; diminution de la bande $\nu_{C=O}$ = 1721 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

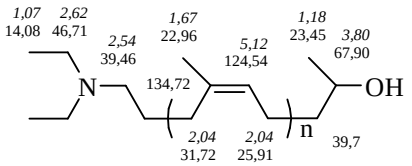
CES : $\overline{M_n}$ = 2470 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,0

II.6.1.2. Synthèse du α-hydroxy, ω-N,N-amino diéthyle cis-1,4-polyisoprène 29

Dans un tricol de 100 mL, muni d'une agitation magnétique, d'une ampoule à addition, d'un réfrigérant adapté à un montage permettant une circulation d'argon, une solution éthérée d'alumino hydrure de lithium ($LiAlH_4$) (12,99 mL, 12,99 mmol) est diluée dans de l'éther sec (15 mL). Ensuite, le cis-1,4-polyisoprène α-méthyl cétone, ω-N,N-amino diéthyle **28** (4,47 g, 2,60 mmol) en solution dans l'éther (0,03 $mol.L^{-1}$) est additionné goutte à goutte à température ambiante à la solution précédente de $LiAlH_4$. Le mélange réactionnel est agité pendant 6 h à température ambiante. Ensuite, l'excès de $LiAlH_4$ est éliminé par hydrolyse. Le produit est extrait dans du dichlorométhane puis séché sur $MgSO_4$. Le solvant est éliminé par séchage sous vide pour donner accès au produit **29** (rendement = 75%).

*Caractérisation de **29** :*

RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : ν_{OH} = 3 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; disparition de la bande $\nu_{C=O}$ = 1721 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}.

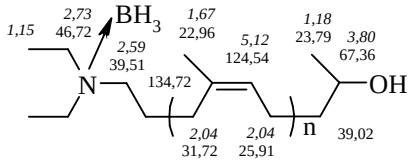
CES : $\overline{M_n}$ = 2000 $g.mol^{-1}$, Ip = 1,8

II.6.1.3. Synthèse du α-hydroxy, ω-diéthylamino cis-1,4-polyisoprène complexé par l'hydrure de bore 31

Dans un ballon tricol de 250 mL, équipé d'un réfrigérant muni d'une garde de silicagel, d'une agitation magnétique et d'une ampoule à addition, le cis-1,4-polyisoprène α-méthyl cétone, ω-N,N-amino diéthyle **28** (0,9 g, 0,51 mmol) en solution dans le THF (0,02 mol.L^{-1}) est ajouté goutte à goutte à une solution de borohydrure de sodium ($NaBH_4$) (0,38 g, 1,02 mmol) dans le THF (0,3 mol.L^{-1}). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 6 h à 60°C. Ensuite, on réalise l'hydrolyse du milieu avec 5 mL de THF ajoutés sur 10 g de glace, versés goutte à goutte dans le ballon à l'aide d'une ampoule à addition. Le produit hydrolysé est lavé avec une solution de NaCl saturée et concentré au moyen d'un évaporateur rotatif. Enfin, le produit **31** est séché sur du sulfate de magnésium ($MgSO_4$), filtré sur papier et séché sous vide jusqu'à l'obtention d'une masse constante (rendement = 98%).

*Caractérisation de **31** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : ν_{OH} = 3400 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; disparition de la bande $\nu_{C=O}$ = 1721 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ;$\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\nu_{BH3\ complexe}$ = 1258 cm^{-1} à 796 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1} .

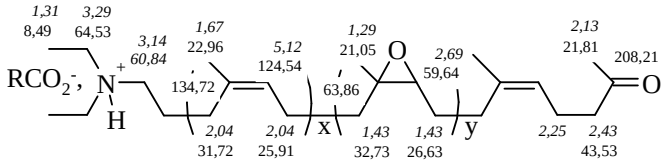
CES : $\overline{M_n}$ = 2600 g.mol^{-1}, Ip = 2,0

II.6.1.4. Synthèse du cis-1,4-polyisoprène α-méthyl cétone, ω-diéthyl ammonium époxydé 33

Dans un tricol de 250 mL, placé dans un bain à 0°C, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant surmonté par une garde de silicagel et d'une ampoule à addition, l'acide m-chloroperbenzoïque (0,083 g, 0,34 mmol) en solution dans 10 mL de CH_2Cl_2 est ajouté goutte à goutte à une solution du cis-1,4-polyisoprène α-méthyl cétone, ω-N,N-amino diéthyle **28** (0,253 g, 0,15 mmol) dans du CH_2Cl_2 (0,084 mol.L^{-1}). Le mélange réactionnel est agité pendant 3 h ensuite lavé avec une solution saturée de $NaHCO_3$. Après séchage sur $MgSO_4$ et filtration, le produit **33** est séché sous vide (rendement = 86%).

*Caractérisation de **33** :*

RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : diminution de l'intensité des bandes caractéristiques des C=C du motif isoprène : $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$ = 1721 cm^{-1} ; $\nu_{C-O\ (époxyde)}$= 775 cm^{-1}.

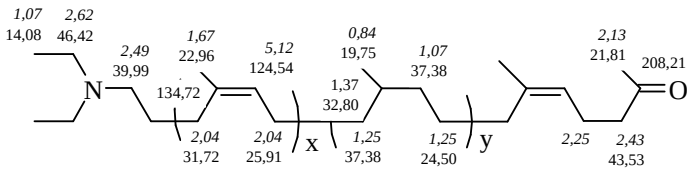
CES : $\overline{M_n}$ = 2400 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,4

II.6.1.5. Synthèse de cis-1,4-polyisoprène α-méthyl cétone, ω-diéthyl amino partiellement hydrogéné 34

Dans un dispositif d'hydrogénation catalytique, sont introduits le cis-1,4-polyisoprène α-méthyl cétone, ω-N,N-amino diéthyle **28** (0,412 g, 0,2 mmol) dissous dans 50 mL de AcOEt et 500 mg de Pd/C. Le mélange est soumis à une agitation mécanique sous une pression d'hydrogène de 4 bars à une température de 25°C. Après 16 h de réaction la pression chute à 3,8 bars. La solution est alors filtrée, concentrée, puis séchée sous vide pour donner accès au produit **34** (rendement = 62%, taux d'hydrogénation déterminé par RMN ^{1}H = 40%).

*Caractérisation de **34** :*

RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : diminution des intensités des bandes caractéristiques des C=C du motif isoprène : $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$ = 1721 cm^{-1}.

CES : $\overline{M_n}$ = 3900 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,04

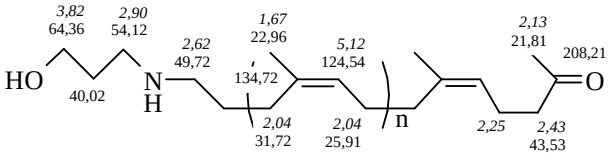
II.6.1.6. Synthèse du α-méthyl cétone, ω-3-hydroxy propyl amino cis-1,4-polyisoprène 36

Dans un tricol de 100 mL, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, le cis-1,4-oligoisoprène carbonyltéléchélique **3** (5 g, 1,38 mmol) en solution dans le dichloroéthane (60 mL) et la propanolamine (319 µL, 4,17 mmol) sont mélangés sous argon. Puis, le triacétoxyborohydrure de sodium (0,88 g, 4,17 mmol) est ajouté à la solution. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 h à température ambiante puis lavé avec une solution de soude NaOH (1N). La phase organique est par la suite séparée, séchée sur $MgSO_4$, concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis sous vide poussé pour donner accès au produit **36** (rendement = 96,4%).

NB : l'ajout de l'acide acétique n'a aucune influence sur la régiospécificité de la réaction.

*Caractérisation de **36 :***

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; diminution de l'intensité de la bande $\nu_{C=O}$ = 1721 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

CES : $\overline{M_n}$ = 3200 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,0

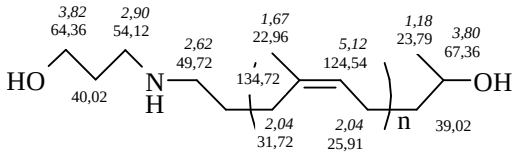
II.6.1.7. Synthèse du α-hydroxy, ω-3-hydroxy propyl amino cis-1,4-polyisoprène 37

Dans un tricol de 100 mL, muni d'une agitation magnétique, d'une ampoule à addition, d'un réfrigérant adapté à un montage permettant une circulation d'argon, une solution éthérée d'alumino hydrure de lithium ($LiAlH_4$) (10 mL, 10 mmol) est diluée dans de l'éther sec (15 mL). Ensuite, le cis-1,4-polyisoprène α-méthyl cétone, ω-3-hydroxy propyl amino **36** (3,97 g, 1,99 mmol) en solution dans l'éther (0,02 $mol.L^{-1}$) est additionné goutte à goutte à température ambiante à la solution de $LiAlH_4$ précédente. Le mélange réactionnel est agité pendant 6 h à température ambiante. Ensuite, l'excès de $LiAlH_4$ est éliminé par hydrolyse du milieu. Le produit est extrait dans du dichlorométhane puis séché sur $MgSO_4$.

Le solvant est éliminé par séchage sous vide pour donner accès au produits **37** (rendement = 79%).

*Caractérisation de **37** :*

RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : ν_{OH} = 3 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; disparition de la bande $\nu_{C=O}$ = 1721 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ;$\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

CES : $\overline{M_n}$ = 2600 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,0

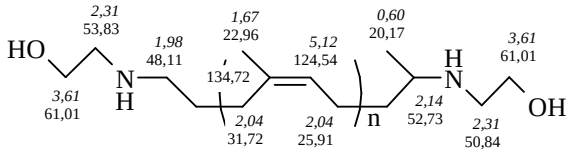
II.6.2. Modification des deux extrémités de chaîne par un composé aminé

II.6.2.1. Synthèse du α,ω-di-2-hydroxy éthyl amino cis-1,4-polyisoprène 39

Dans un même montage que celui utilisé pour la synthèse du produit **13**, le cis-1,4-polyisoprène carbonyltéléchélique **3** (0,413 g, 2,48 mmol) en solution dans le dichloroéthane (50 mL) et l'éthanolamine (450 µL, 7,45 mmol) sont mélangés sous argon. Puis, le mélange est traité par l'ajout successif du triacétoxyborohydrure de sodium (1,6 g, 7,45 mmol) et de l'acide acétique glacial (290 µL, 4,97 mmol). La réaction est poursuivie pendant 48 h à température ambiante. A l'issue de la réaction, le mélange réactionnel est lavé avec une solution de soude NaOH (1N). La phase organique est par la suite séparée, séchée sur $MgSO_4$, concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis séchée sous vide pour donner accès au produit **39** (rendement = 94%).

*Caractérisation de **39** :*

RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : ν_{OH} =3300 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; disparition de la bande $\nu_{C=O}$ = 1721 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ;$\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

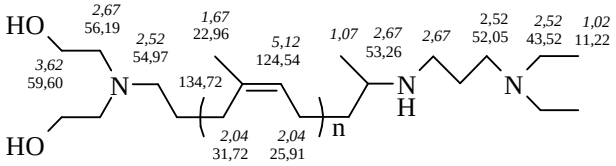
CES : $\overline{M_n}$ = 2450 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,2

II.6.2.2. Synthèse du α-N,N-amino dihydroxyéthyle , ω-1-(N,N-diéthyl amino) propyl amino cis-1,4-polyisoprène 42

Dans un tricol de 100 mL, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, le cis-1,4-polyisoprène α-méthyl cétone, ω-N,N-amino dihydroxyéthyle **21** (3,3 g, 0,9 mmol) en solution dans le dichloroéthane (40 mL) et la N,N-diéthyl propylamine (426 µL, 2,7 mmol) sont mélangés sous argon. Puis, le mélange est traité par l'ajout du triacétoxyborohydrure de sodium (0,763 g, 3,6 mmol) suivi de celui de l'acide acétique glacial (104 µL, 18 mmol). Le mélange réactionnel est agité pendant 24 h à température ambiante ensuite lavé avec une solution de soude NaOH (1N). La phase organique est par la suite séparée, séchée sur $MgSO_4$, concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis concentrée sous vide poussé pour donner accès au produit **42** (rendement = 76%).

*Caractérisation de **42** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF: ν_{OH} = 3400 cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; disparition de la bande $\nu_{C=O}$ = 1721 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

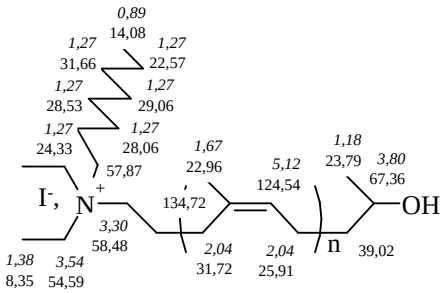
CES : $\overline{M_n}$ = 1600 $g.mol^{-1}$, Ip = 1,8

II.6.3. Réactions de quaternisation des dérivés aminés du cis-1,4-polyisoprène, synthèse des composés 30, 32, 35, 38, 40, 41 et 43 :

Dans un ballon de 100 mL, placé dans un bain chauffant, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, le produit à traiter **13** ou **28** ou **29** ou **34** ou **37** ou **39** ou **42** est dissous (0,02 mol.L^{-1}) dans un mélange de solvant CH_2Cl_2/acétonitrile (3/1). L'iodure d'octyle est ajouté ensuite dans un rapport de [octyl-I]/[fonctions amine] = 20. Après 24 h d'agitation à 45°C, les solvants ainsi que l'excès d'iodure d'octyle sont éliminés par évaporation sous vide poussé à 70°C pour donner accès aux produits attendus (respectivement, **30** ou **32** ou **35** ou **38** ou **40** ou **41** ou **43)**.

*Caractérisation de **30** :*

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :

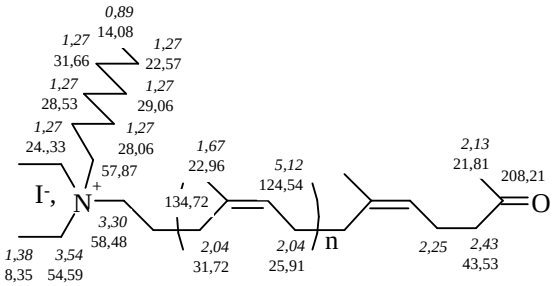


IRTF : $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

CES : $\overline{M_n}$ = 1650 g.mol^{-1}, Ip = 1,5

*Caractérisation de **32***

RMN ^1H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :

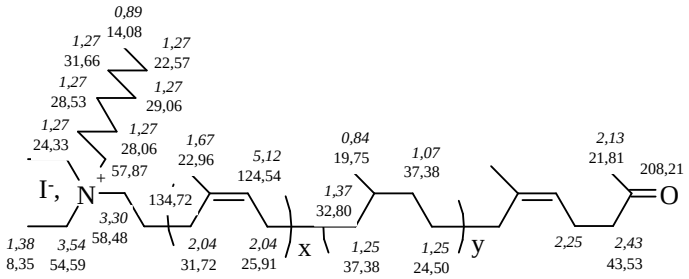


IRTF : $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$ = 1721 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

CES : $\overline{M_n}$ = 2500 g.mol^{-1}, Ip = 2,0

*Caractérisation de **35** :*

RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :

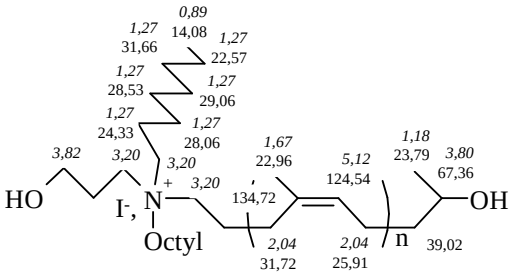


IRTF : $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1}.

CES : $\overline{M_n}$ = 3200 g.mol^{-1}, Ip = 2,2

*Caractérisation de **38** :*

RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :

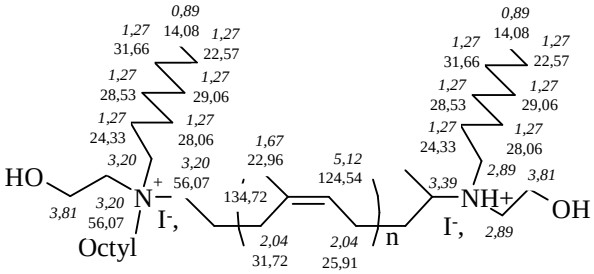


IRTF : $\nu_{=C\text{-}H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ;$\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C\text{-}H}$ = 834 cm^{-1}

CES : $\overline{M_n}$ = 2150 g.mol^{-1}, Ip = 2,0

*Caractérisation de **40** :*

RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :

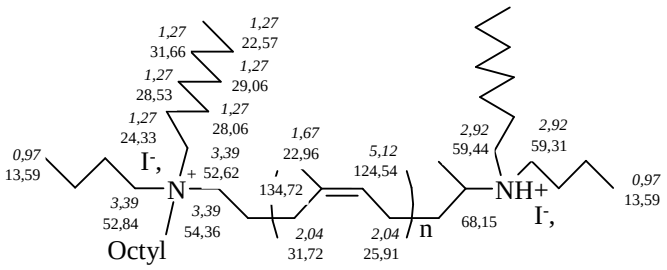


IRTF : $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

CES : $\overline{M_n}$ = 2000 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,1

*Caractérisation de **41** :*

RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :

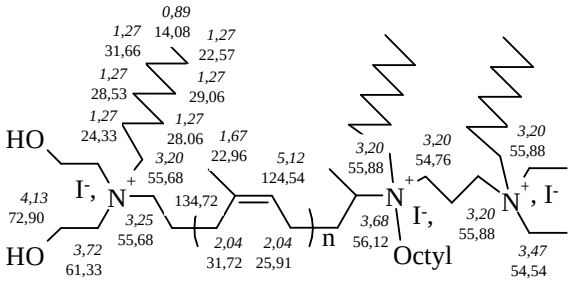


IRTF : $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

CES : $\overline{M_n}$ = 1500 $g.mol^{-1}$, Ip = 2,2

*Caractérisation de **43** :*

RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ($CDCl_3$) :



IRTF : $\nu_{=C-H}$ = 3035 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3}$ = 2900-2730 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$ = 1664 cm^{-1} ; $\nu_{CH2,CH3\ cis\text{-}1,4\text{-}isoprène}$ = 1448, 1376 cm^{-1} ; $\delta_{=C-H}$ = 834 cm^{-1}

CES : $\overline{M_n}$ = 1500 $g.mol^{-1}$, Ip = 1,7

II.7. Synthèse de matériaux polyuréthane

II.7.1. Synthèses de polyuréthanes en solution en présence d'extenseurs de chaîne

Le cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique **4** (PIHT) a été mis en réaction avec le TDI en présence d'un extenseur de chaîne pour donner accès à des élastomères de polyuréthane thermoplastique. L'éthanediol, le butanediol, l'hexanediol, le glycérol et le tétraéthylèneglycol ont été utilisés comme extenseurs de chaîne dans un rapport [OHex]/[OHp] = 2 où [OHex] est la concentration en groupements hydroxyle de l'extenseur de chaîne et [OHp] celle du polyol. Le 1,4-phénylène diméthanol et le propanediol ont été utilisés dans des rapports [OHex]/[OHp] = 0,5, 1 et 2.

Le polyol (1 g/mL) et l'extenseur de chaîne ont été mis en solution dans le THF après avoir été séchés à 60°C sous vide. Le catalyseur (DBTL) est ajouté par la suite dans un rapport [DBTL]/[OH] = 0,045 où [OH] est la concentration totale en groupements hydroxyle. Puis, le TDI est introduit dans le mélange réactionnel dans un rapport [NCO]/[OH] = 1,2. Les différentes solutions obtenues sont coulées dans des moules en Téflon, enfermées dans des dessiccateurs et laissées 2 à 3 h sous argon jusqu'à la formation des matériaux polymères après évaporation du solvant. Les matériaux obtenus sont séchés à l'étuve à 60°C pendant 12 h.

II.7.2. Synthèses de polyuréthanes en solution en l'absence d'extenseurs de chaîne

Différents oligoisoprènes hydroxytéléchéliques ont été mis en réaction avec différents isocyanates : le TDI, le MDI, le H_{12}MDI et le I-IPDI pour donner accès à des élastomères de polyuréthane. Le polyol (1g/mL) est mis en solution dans le THF après avoir été séché à 60°C sous vide. Le catalyseur (DBTL) est ajouté par la suite dans un rapport [DBTL]/[OHp] = 0,045. Puis, l'isocyanate est introduit dans le mélange réactionnel dans des rapports [NCO]/[OHp] = 1,2 et 2. Les différentes solutions obtenues sont coulées dans des moules en Teflon, placées dans des dessiccateurs et laissées 2 à 3 h sous argon jusqu'à la formation des matériaux polymères après évaporation du solvant. Enfin, les matériaux obtenus sont séchés à l'étuve à 60°C pendant 12 h.

II.7.3. Synthèses en masse des polyuréthanes

Le propanediol a été utilisé comme extenseur de chaîne dans un rapport : [OHex]/[OHp] = 0 et 2. Le PIHT et le propanediol sont mélangés, séchés puis dégazés à 60°C sous vide jusqu'à la disparition totale des bulles. Le H_{12}MDI est ajouté dans un rapport [NCO]/[OH] = 1,2. Le catalyseur (DBTL) est ajouté dans un rapport [DBTL]/[OH] = 0,045.

Le mélange est coulé dans un moule en Téflon et placé dans un four à 30°C sous vide jusqu'à disparition totale des bulles. Le moule contenant le mélange réactionnel est placé par la suite dans un dessiccateur et laissé 2 à 3 h sous argon jusqu'à la prise en masse du polymère. Les matériaux obtenus sont placés à l'étuve à 60°C pendant 12 h.

II.7.4. Tests de gonflement

Des échantillons des matériaux réticulés sont pesés (m_i) puis placés dans des flacons contenant du THF. Après 24 h d'immersion le gonflement final ou gonflement à l'équilibre est atteint. Les échantillons gonflés sont pesés (m_g) puis placés à l'étuve sous vide pour éliminer toute trace de solvant. Enfin, les films secs sont pesés (m_s). Les taux de gonflement et d'extraction sont calculés par les relations suivantes :

Taux de gonflement= $[(d_{polymère}/d_{THF}) . [(m_g-m_s)/m_s] +1] \times 100$
avec $d_{polymère}$= densité du polymère et d_{THF}=densité du THF.

Taux d'extraction= $[(m_i-m_s)/m_i)]$

III. La numération bactérienne

III.1. Préparation des échantillons

Les échantillons de PUs sont découpés en rondelles de 16 mm de diamètre. L'épaisseur est mesurée pour quantifier la surface totale en contact avec le milieu planctonique. Ils sont ensuite stérilisés dans un bain d'éthanol pendant 10 min.

III.2. Préparation des cultures

Les souches bactériennes utilisées sont le *Pseudomonas Aeruginosa* et le *Staphylococcus Epidermidis* qui sont conservées au congélateur à -24°C. Les précultures sont réalisées en inoculant un aliquot de la souche bactérienne dans 40 mL de milieu Mueller Hinton Broth (MHB). Puis, le mélange est incubé pendant 18 h à 37°C sous agitation. A l'issue de l'incubation les bactéries sont centrifugées à 4000 rpm pendant 10 minutes (centrifugeuse 4-10, rotor n°121661, Sigma®). Le culot bactérien est repris dans 10 mL d'eau stérile. La concentration bactérienne est ensuite déterminée par lecture de l'absorbance (A) à 546 nm (Spectrophotomètre Spectronic Genesys). L'absorbance est reliée à la concentration en Unité Formant Colonie ($N_{UFC.mL-1}$) par des courbes d'étalonnage (Eq. 2, Eq. 3)

préalablement déterminées par numération sur gélose nutritive. Les relations issues de ces étalonnages ne sont valables que pour des absorbances comprises entre 0,1 et 0,5.

Eq. 2. $N_{UFC.mL-1} = 1{,}96\times10^{9}\times A - 3{,}22\times10^{7}$ (pour le *Pseudomonas Aeruginosa*)

Eq. 3. $N_{UFC.mL-1} = 6{,}34\times10^{8}\times A$ (pour le *Staphylococcus Epidermidis*)

III.3. Suivi de l'adhésion bactérienne et de la culturabilité des bactéries en présence des matériaux polyuréthane

A partir des cultures précédentes, on prélève les volumes nécessaires pour un ensemencement à 10^7 UFC.mL^{-1}, qu'on injecte dans des pots à prélèvement contenant 25 mL d'eau stérile et le matériau étudié. La solution est ensuite incubée à 37°C. Des échantillons sont prélevés à différents temps pour rendre compte de leurs effets biocides et de l'adhésion bactérienne. L'échantillon prélevé à la pince est rincé dans de l'eau stérile afin d'enlever les bactéries non adhérentes au matériau puis déposé dans un flacon contenant 3 mL d'eau stérile. Les bactéries qui adhèrent sont décrochées par passage sur vortex (1min), en sonication (1min) puis de nouveau sur vortex (1min). Des prélèvements de cette solution sont effectués pour réaliser des dilutions aux 10^0, 10^{-1} et 10^{-2}. Parallèlement, des prélèvements sont également effectués en culture libre (les 25 mL de suspension bactérienne où était immergé l'échantillon) pour réaliser des dilutions aux 10^{-1}, 10^{-2} et 10^{-3}. De ces différentes dilutions, on prélève 10 µL que l'on étale sur des plaques de gélose nourricière PCA (Plat Count Agar). La gélose est ensuite placée à l'étuve à 37°C pendant 24 à 48 h avant de procéder au comptage des unités formant colonies (UFC). Les expériences sont répétées trois fois avec des cultures différentes pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les moyennes d'adhésion bactérienne sont faites sur toutes les expériences, en tenant compte des résultats des différentes dilutions.

III.4. Expérience de mesure des zones d'inhibition

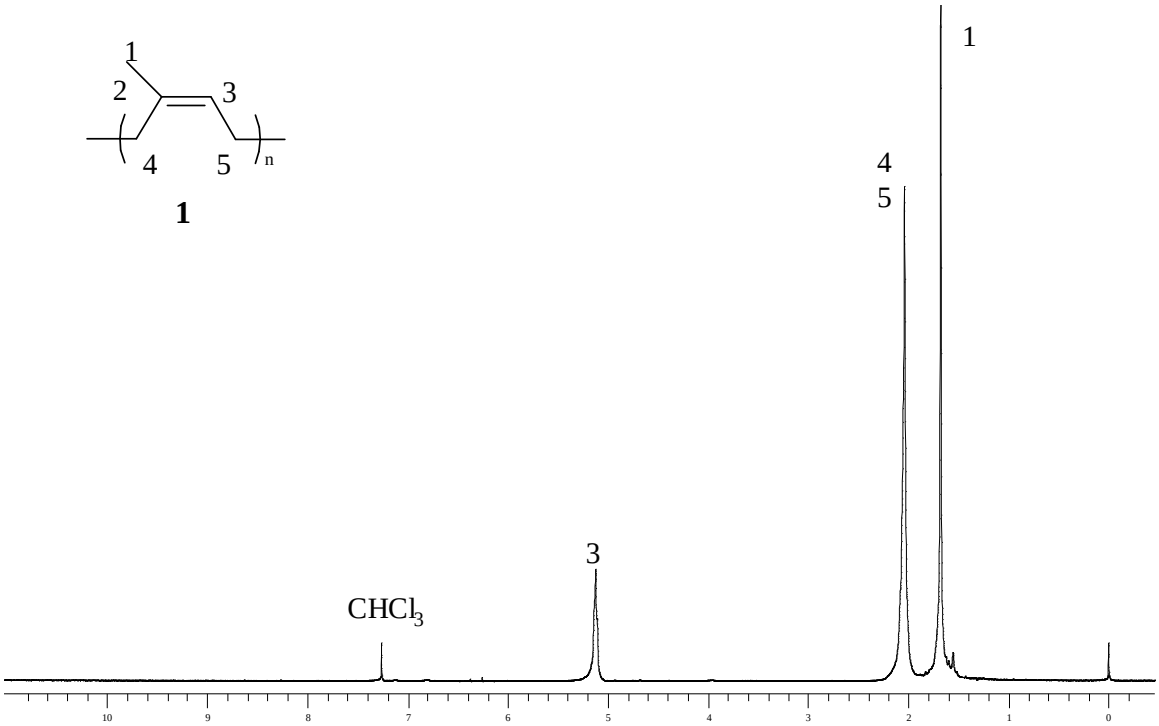
Cette expérience est réalisée afin de mesurer les phénomènes de libération d'entités antibactériennes présentes au sein d'un matériau ; cette libération se traduit par l'observation d'un halo d'inhibition autour de l'échantillon. Ainsi, les cultures bactériennes sont inoculées dans 500 mL de gélose nourricière PCA pour un ensemencement de 10^6 UFC.mL^{-1}. Puis, le mélange est versé dans des boîtes de pétri. Les échantillons sont ensuite déposés sur la gélose et incubés à 37°C pendant 24 à 48 h. L'évolution des cultures est enregistrée au moyen d'un appareil-photo numérique.

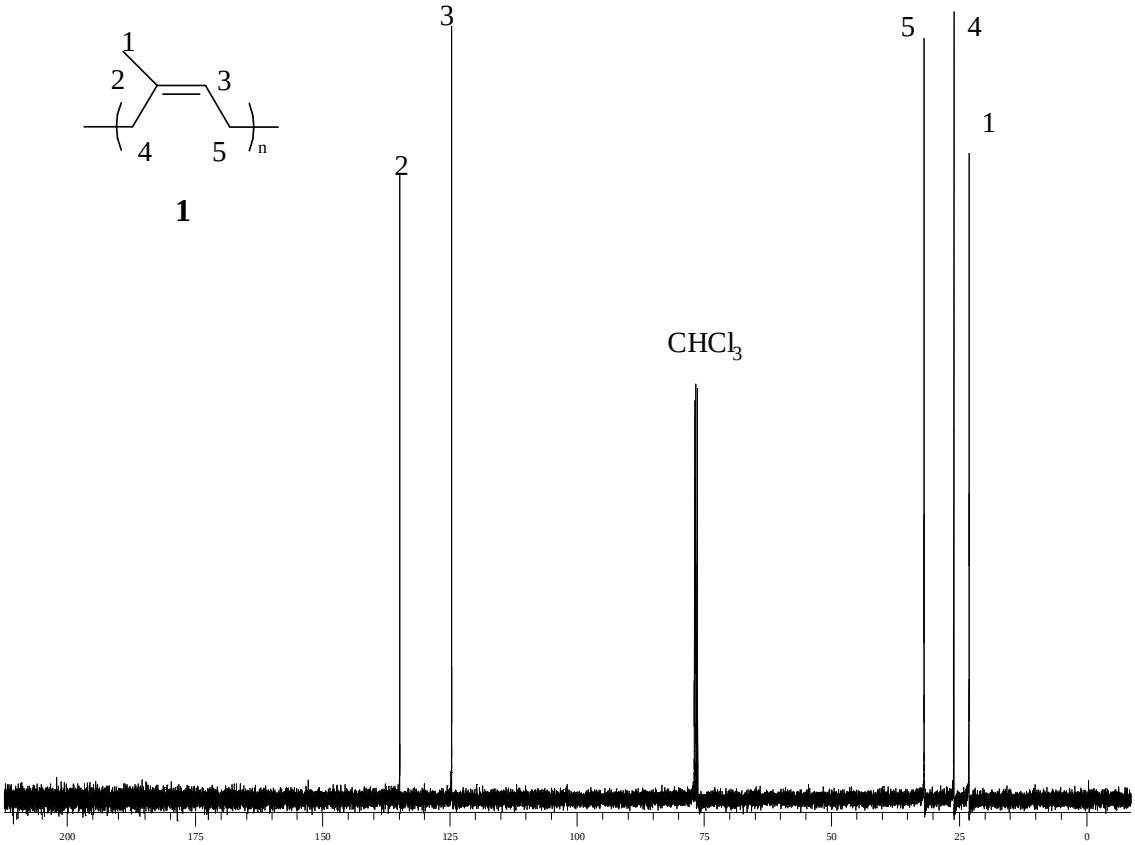
III.5. Observations au MEB (Microscopie Electronique à Balayage)

Cette technique a été utilisée pour vérifier l'efficacité de la méthode de décrochage des bactéries (vortex (1 min)/sonication (1 min)/vortex (1 min)). Dans ce but, une observation au MEB du même matériau avant et après l'opération de décrochage a été réalisée. Ainsi, après 3 heures d'adhésion bactérienne, deux échantillons du même PUs sont prélevés et rincés dans de l'eau stérile. Un bain de 30 min dans une solution de glutaraldéhyde (soluté) 2% (m/v) dans du cacodylate 0,1 M (solvant) permet ensuite de fixer les cellules bactériennes. Après 3 bains de rinçage de 10 min avec du cacodylate 0,2 M, les échantillons subissent une déshydratation par des bains successifs de 10 min dans des solutions d'éthanol de concentrations croissantes (30%, 50%, 80%) puis 2 bains dans de l'éthanol pur. Les échantillons sont séchés pendant 2 heures dans une étuve à 37°C, déposés sur un disque de carbone recouvert d'une solution de polylysine 0,004%, métallisés avec de l'or-palladium puis observés au microscope électronique à balayage (MEB Cambridge Stereoscan 2000).

Annexes

Annexe I.1 Spectres de RMN ^{1}H et de RMN ^{13}C du cis-1,4-polyisoprène **1** de départ.





Annexe I.2 Conditions expérimentales et quelques exemples d'essais réalisés pour la synthèse des cis-1,4-polyisoprènes carbonyl (PICT) et hydroxytéléchéliques (PIHT)

Epoxydation	**Clivage par l'acide Periodique**	**Réduction**
T = 0°C Solvant CH_2Cl_2 (600 mL) Temps = 6 h	T = 30°C Solvant THF (500 mL) Temps = 6 h	T = 60°C Solvant THF (250 mL) Temps = 6 h

Essai	Epoxydation : synthèse de **2**					Clivage par l'acide Periodique : synthèse de **3**					Réduction : synthèse de **4**				
	m_{PI}[1] (g)	m_{PIE}[1] (g)	m_{mCPBA}[1] (g)	τ_{RMN}[2] (%)	rdt[3] (%)	m_{PIE}[1] (g)	m_{PICT}[1] (g)	rdt[3] (%)	$\overline{Mn}_{RMN}$[4] (g.mol^{-1})	$\overline{Mn}_{CES}$[5] (g.mol^{-1})	m_{PICT}[1] (g)	m_{PIHT}[1] (g)	rdt[3] (%)	$\overline{Mn}_{RMN}$[4] (g.mol^{-1})	$\overline{Mn}_{CES}$[5] (g.mol^{-1})
1	14,23	14,20	3,06	5,05	99	14,20	11,84	82	1600	1730	9,01	8,00	89	1900	1760
2	23,00	22,60	4,93	4,33	98	22,10	18,56	83	1660	1730	16,93	16,80	99	1530	1750
3	24,00	23,33	5,15	4,37	97	22,83	18,44	80	1660	1710	16,74	13,55	81	1460	1730
4	24,65	24,48	5,28	4,44	99	26,90	24,85	91	1730	1700	22,50	19,70	87	1600	1690
5	28,75	26,64	5,52	4,76	93	26,65	24,44	90	1660	1530	22,17	19,57	88	1530	1730
6	25,57	25,35	5,48	4,16	99	25,48	21,13	82	1660	1410	18,28	17,40	88	1530	1450
7	24,00	23,94	5,15	4,54	99	25,37	23,34	91	1660	1560	20,58	19,90	90	1600	1590
8	26,62	26,35	5,12	4,35	99	27,74	22,96	82	1800	1510	21,30	19,40	91	1670	1590

I- m_{PI} = masse du cis-1,4-polyisoprène ; m_{PIE} = masse du cis-1,4-polyisoprène époxydé **2** récupéré ; m_{mCPBA} = masse de l'acide m-chloroperbenzoïque ; m_{CTPI} = masse du cis-1,4-polyisoprène carbonyltéléchélique récupéré ; m_{PIHT} = masse du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique.

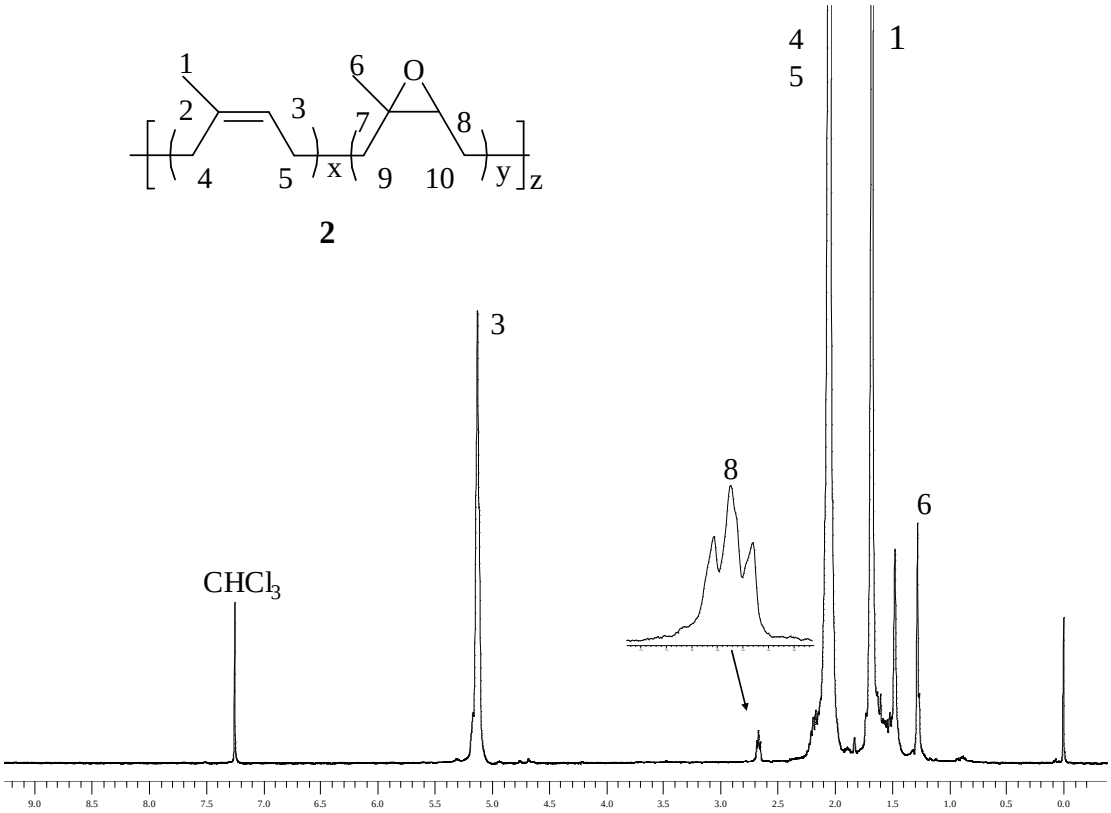
II- τ_{NMR} = taux d'époxydation estimé à partir des intégrations des signaux obtenus en RMN ^{1}H des motifs époxyde à 2,67 ppm et des motifs isoprène à 5,11 ppm.

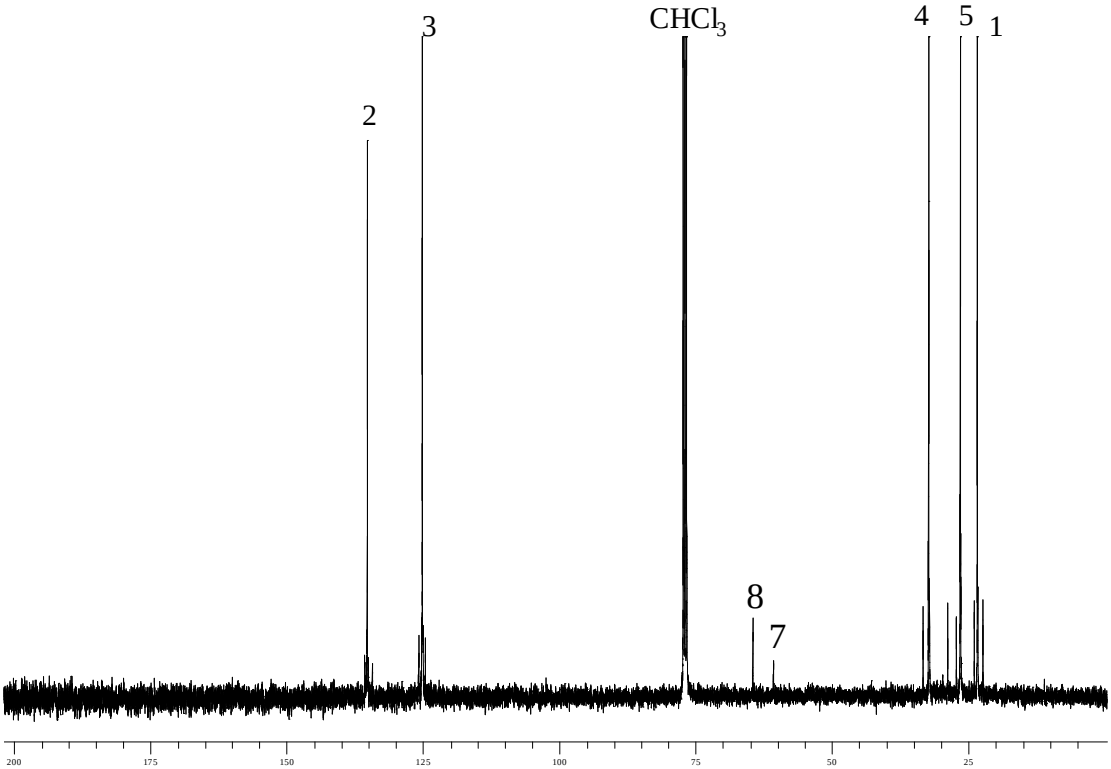
III- rdt (%) : les rendements massiques de récupération des polymères.

IV- $\overline{Mn}_{RMN}$ déterminée selon la relation : $\overline{Mn}_{PIHT} = [I_{C=CH}/ I_{CHOH}] \times 68 + 104$; $\overline{Mn}_{PICT} = [2I_{C=CH}/ I_{CH2CO}] \times 68 + 100$.

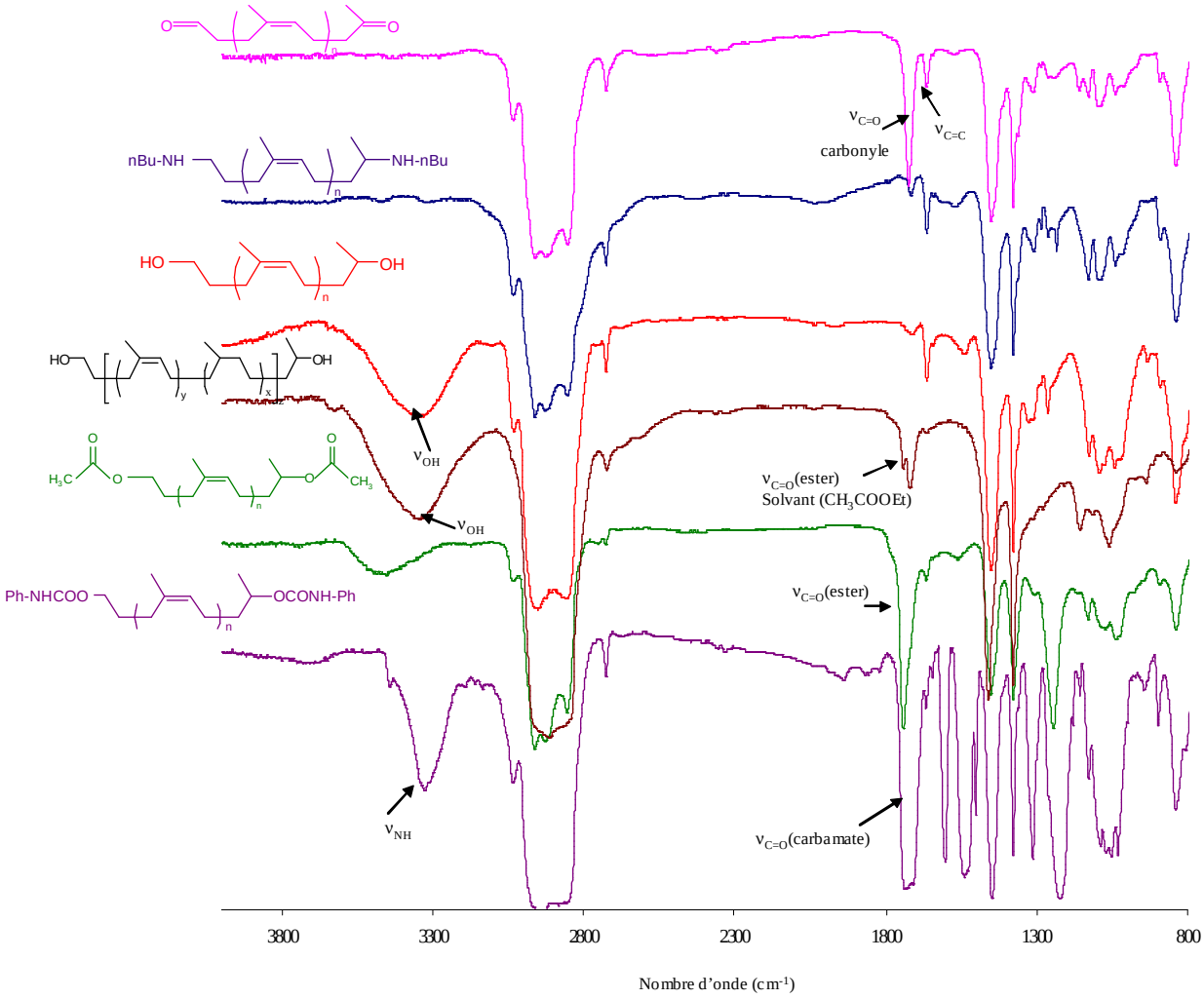
V- $\overline{Mn}_{CES}$ déterminée avec des standards polystyrène et corrigée en utilisant le facteur de Benoit (0,67 pour le polyisoprène) ($\overline{Mn}_{CES}PI = 0,67 \times \overline{Mn}_{CES}PS$)

Annexe I.3 Spectres de RMN ^{1}H et RMN ^{13}C du cis-1,4-polyisoprène époxydé **2**.

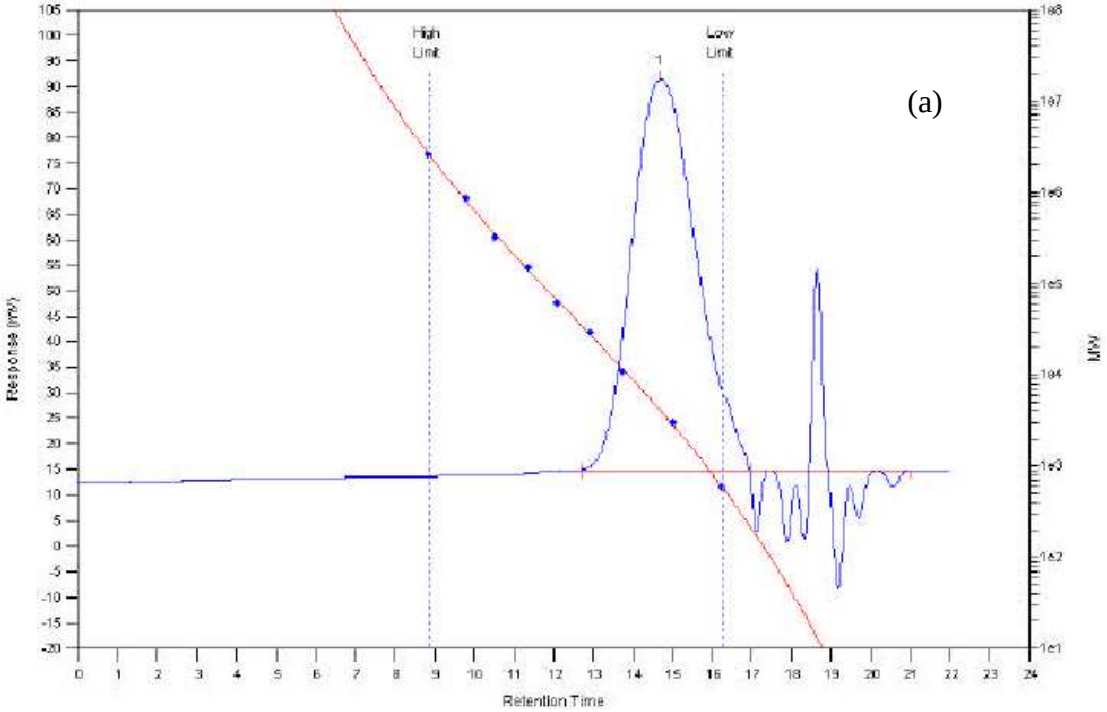


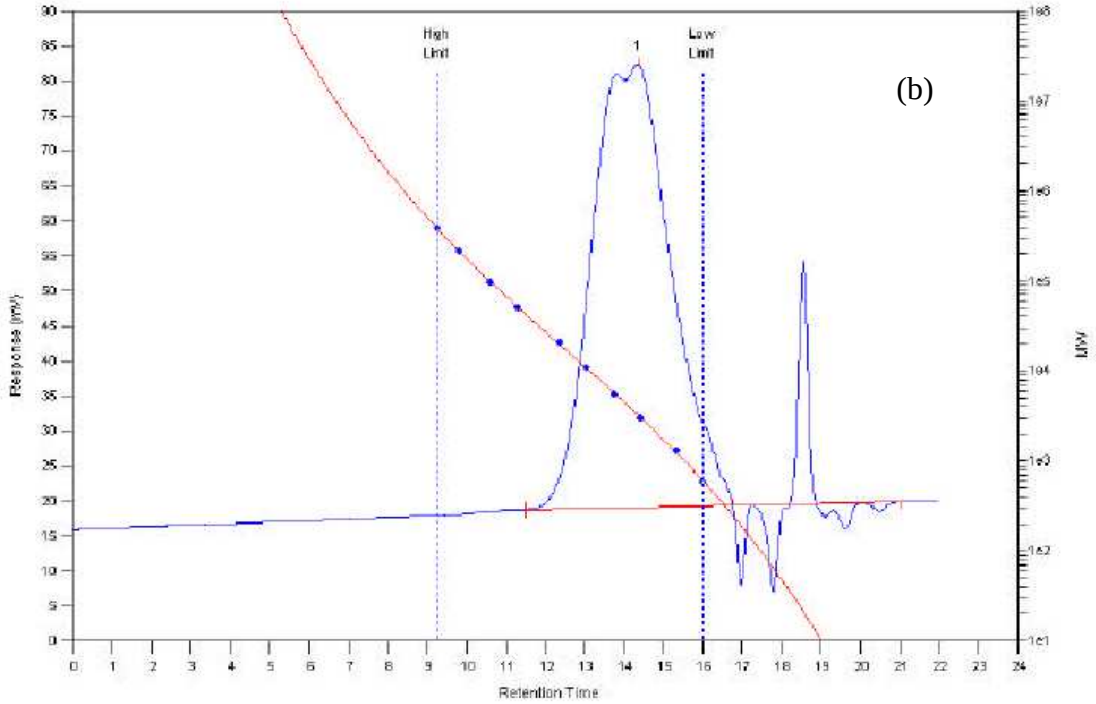


Annexe I.4 Spectres IRTF obtenus à l'issu de quelques modifications chimiques sur le PIHT ou sur son précurseur le PICT.

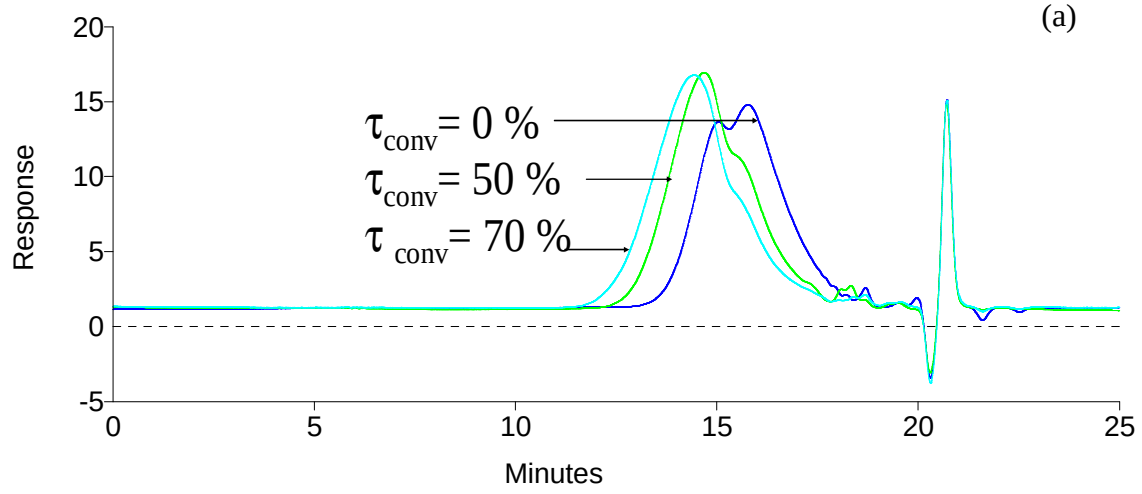


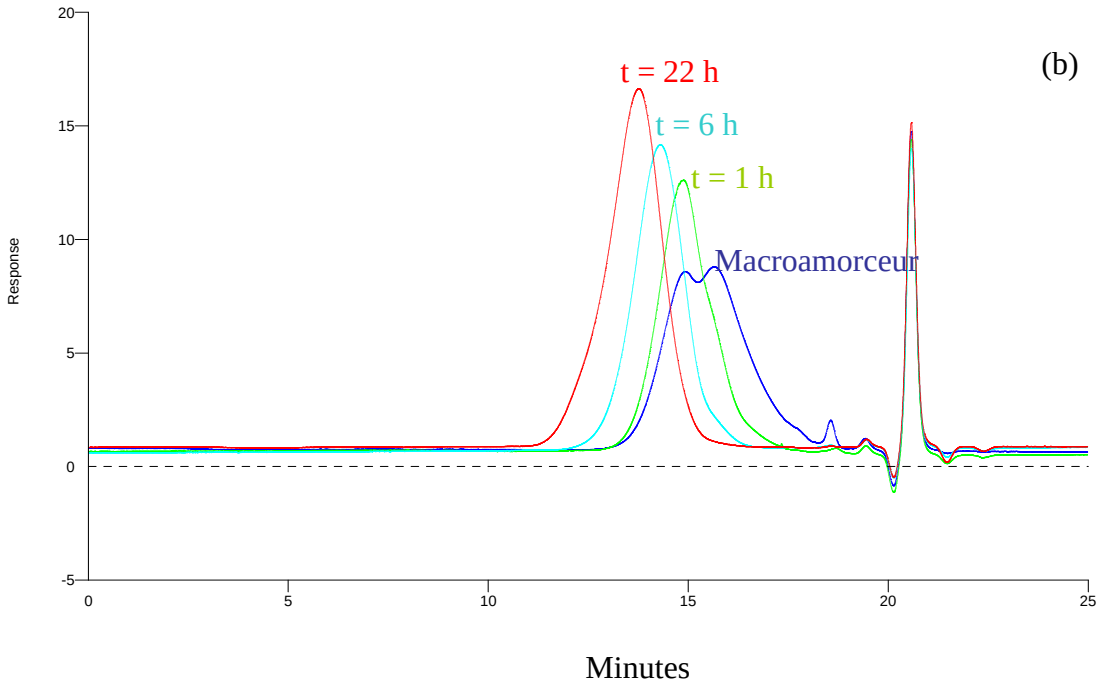
Annexe I.5 Exemples types de chromatogrammes d'un PICT (ou PIHT) obtenus sur un jeu de colonne MIXED-C (a) et MIXED-D (b).



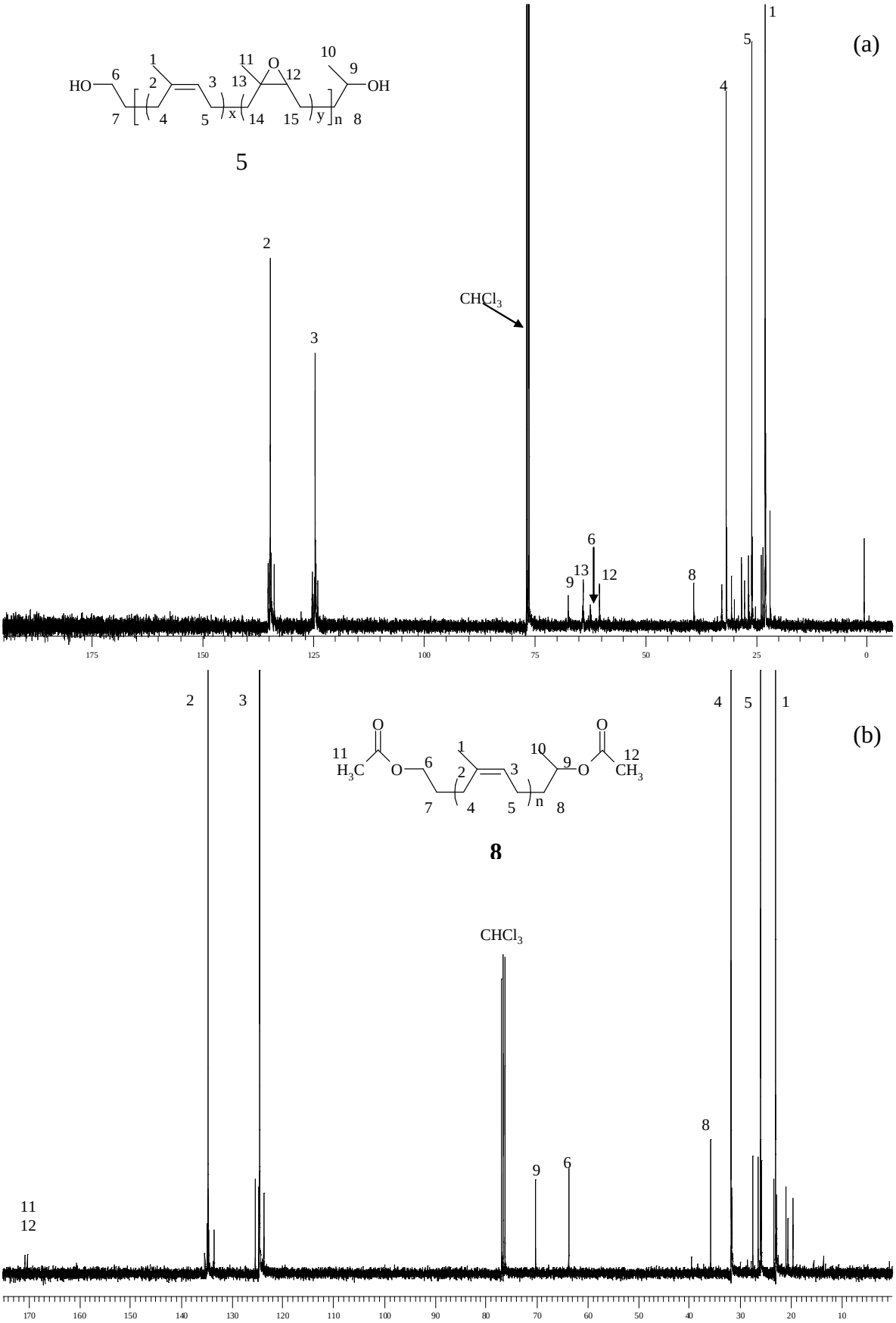


Annexe I.6 Exemples de chromatogrammes obtenus sur un jeu de colonne MIXED-D montrant la disparition de l'épaulement en fonction de la conversion des extrémités : réaction de polyaddition du PIHT avec le MDI (a) ; réaction d'ATRP sur le PIHT modifié effectuée dans le cadre des travaux de DEA d'Alexandre TROGE.

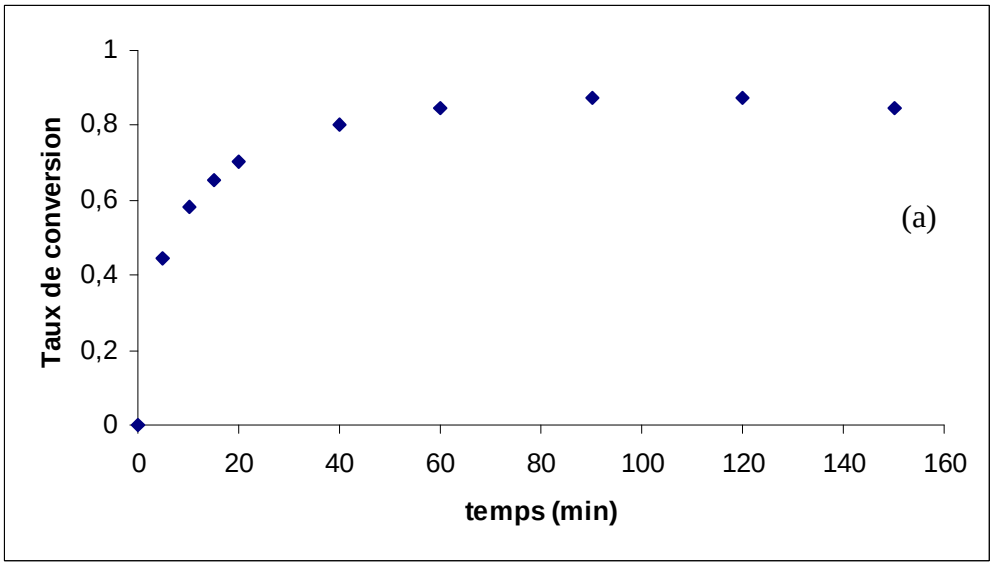


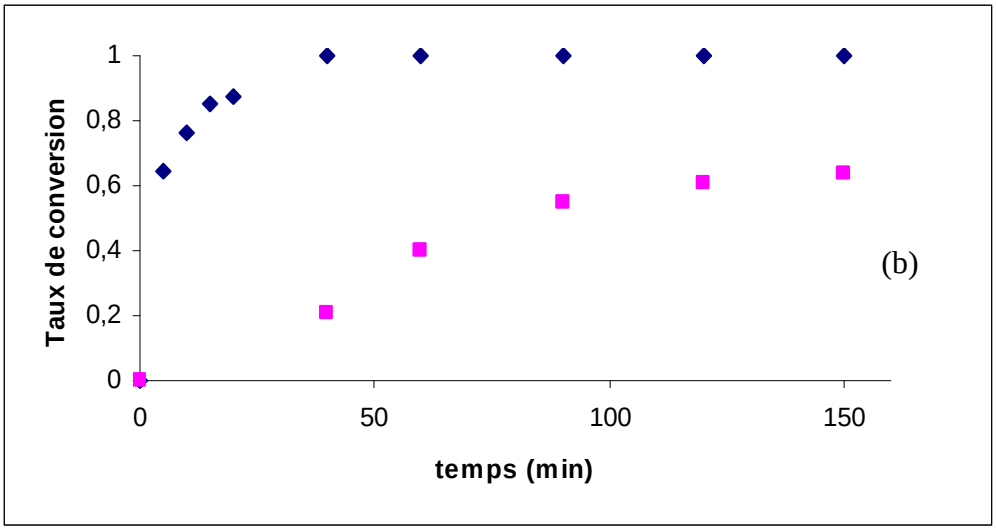


Annexe I.7 Spectres de RMN ^{13}C du : cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique époxydé **5** (a) ; du cis-1,4-polyisoprène acétoyltéléchélique **8** (b).

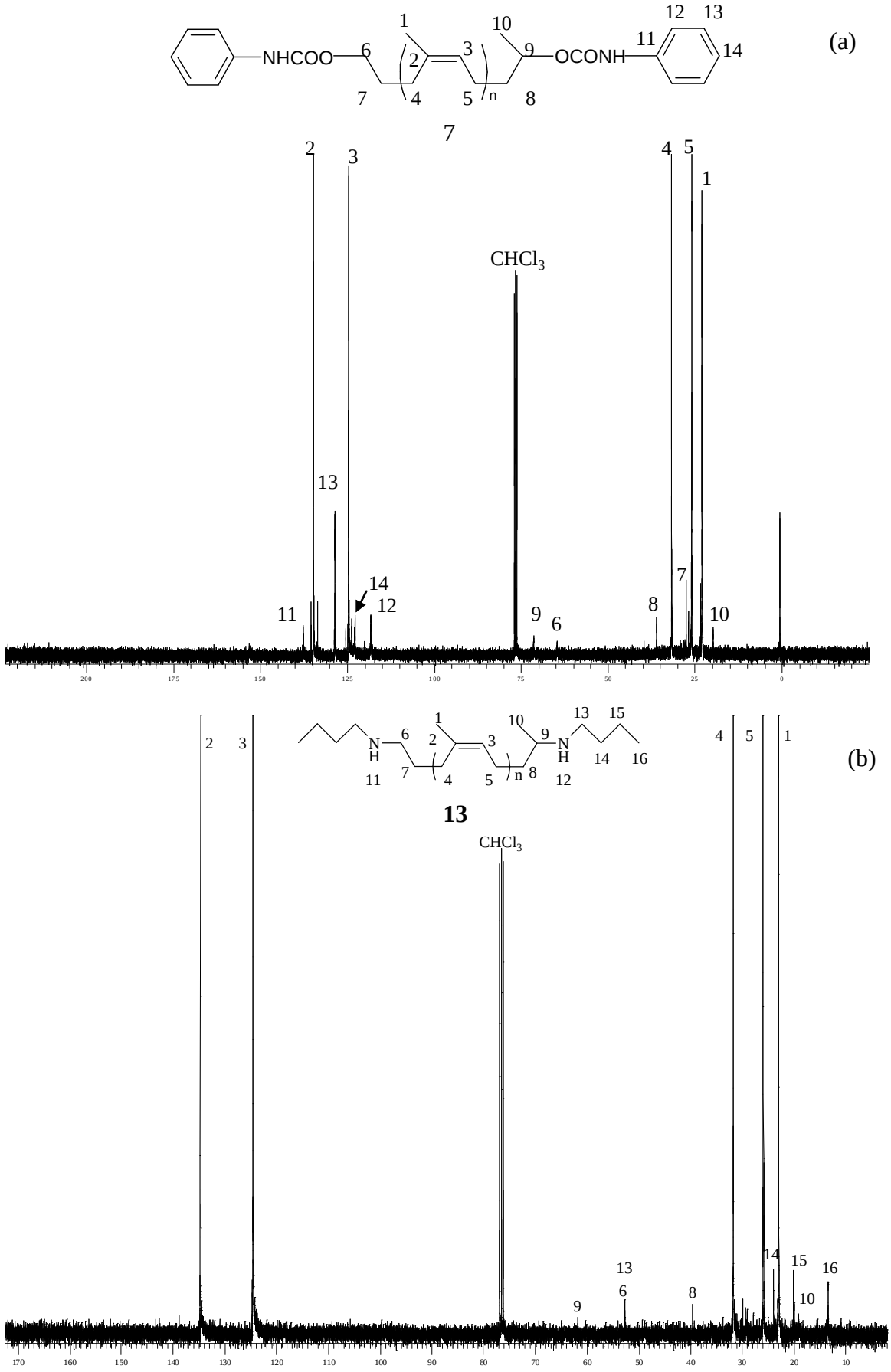


Annexe I.8 Conversion en fonction du temps de réaction de l'alcool primaire (♦) et de l'alcool secondaire (■) du PIHT avec le MDI pour un rapport [NCO]/[OH] de : 0,5 (a) et 0,8 (b).

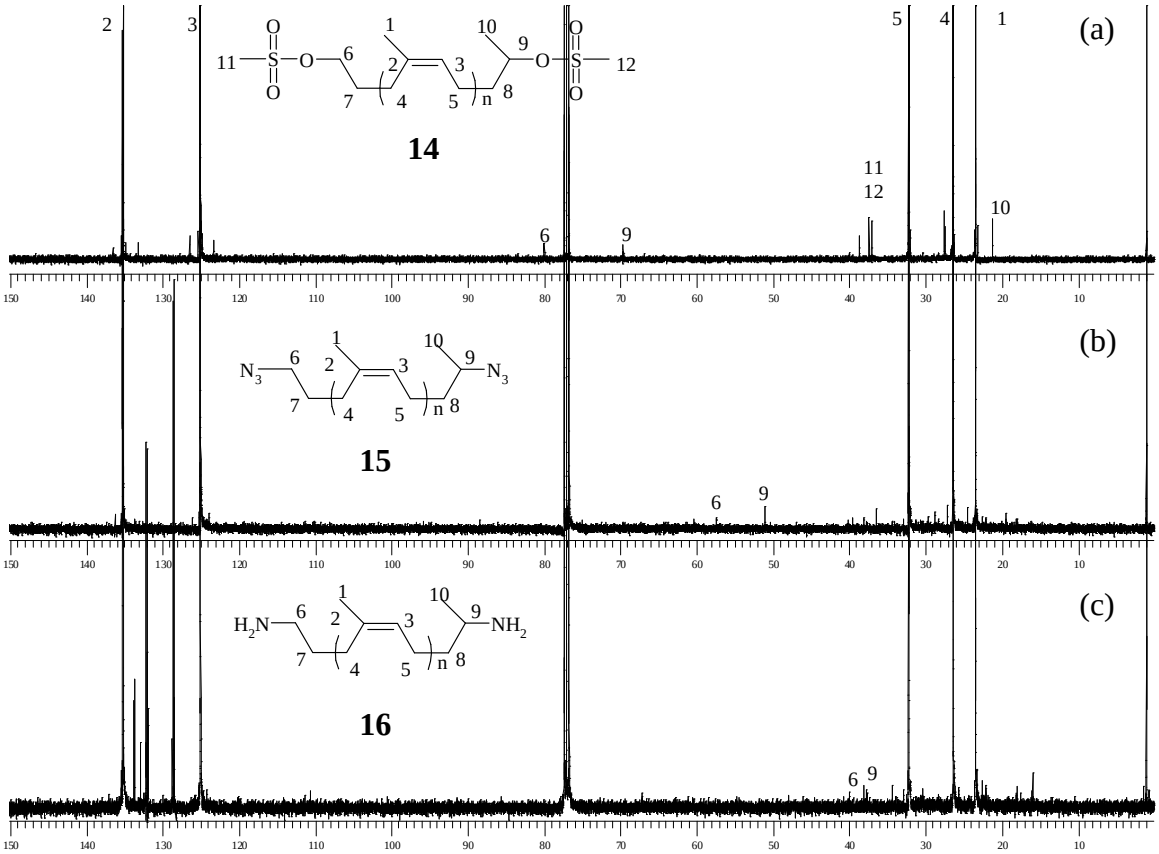


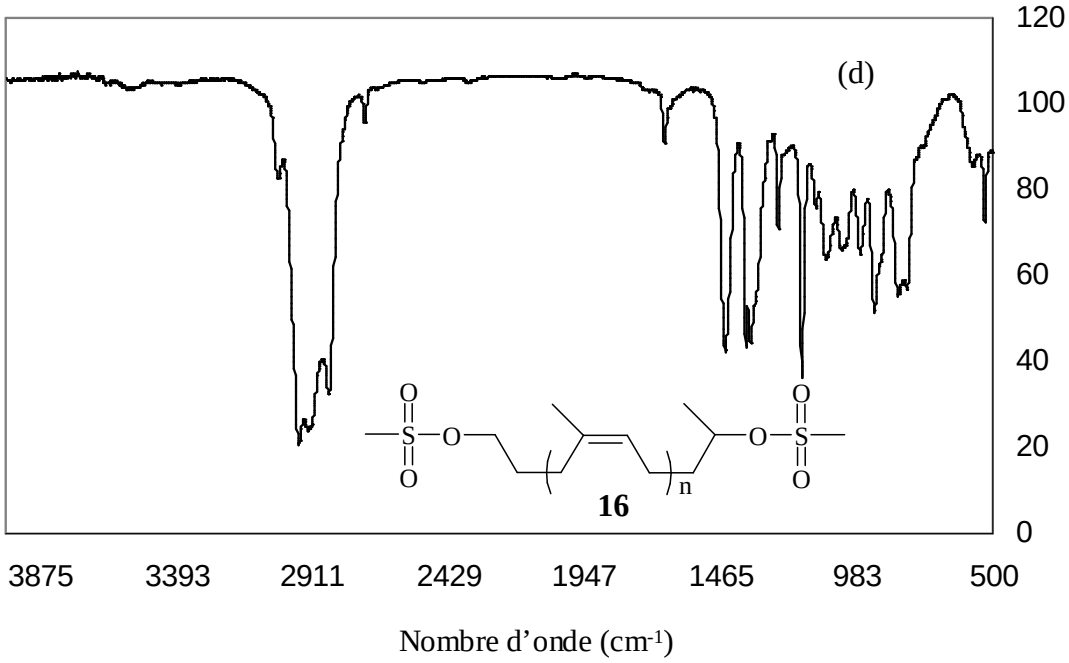


Annexe I.9 Spectre de RMN ^{13}C du : cis-1,4-polyisoprène phénylcarbamatotéléchélique **7** (a) ; du cis-1,4-polyisoprène n-butylaminotéléchélique **13** (b).

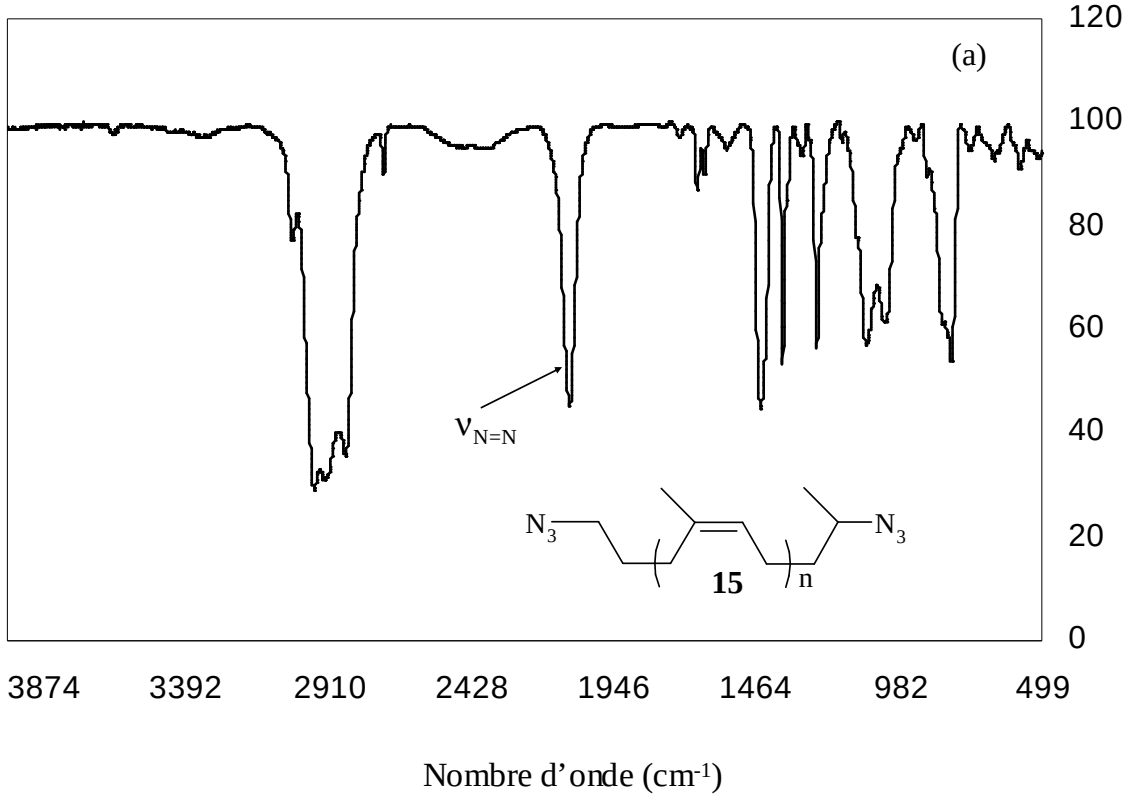


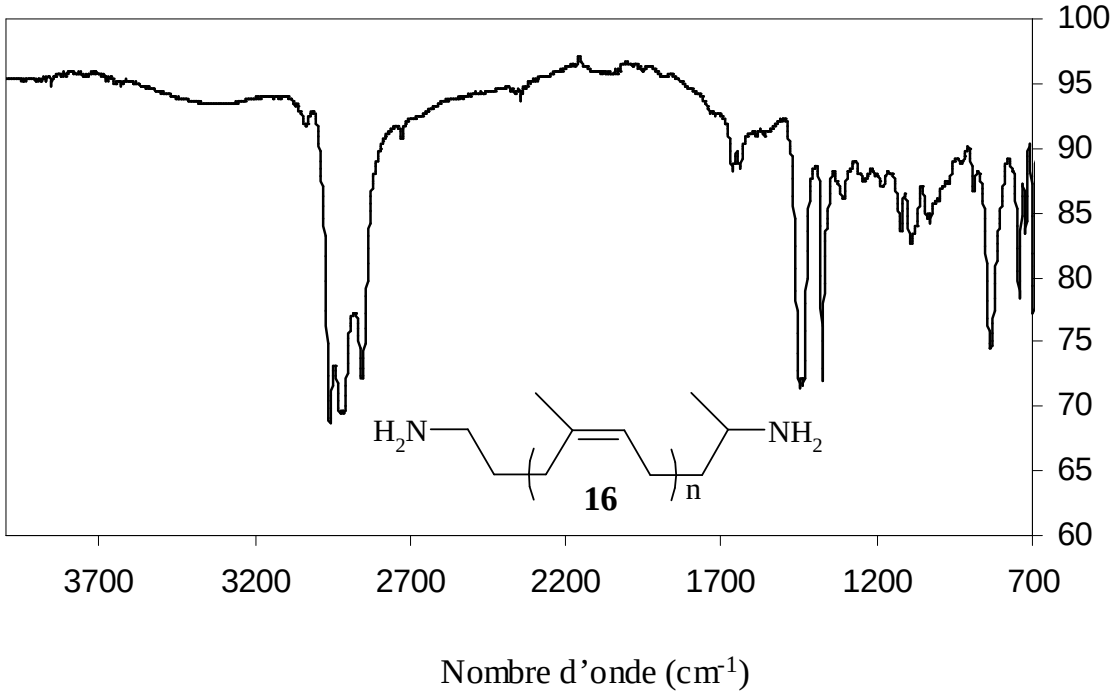
Annexe I.10 Spectres de RMN ^{13}C du : cis-1,4-polyisoprène méthylsulfonyltéléchélique **14** (a) cis-1,4-polyisoprène azoturetéléchélique **15** (b) ; du cis-1,4-polyisoprène aminotéléchélique **16** (c). Spectre IRTF du cis-1,4-polyisoprène méthylsulfonyltéléchélique **14** (d).



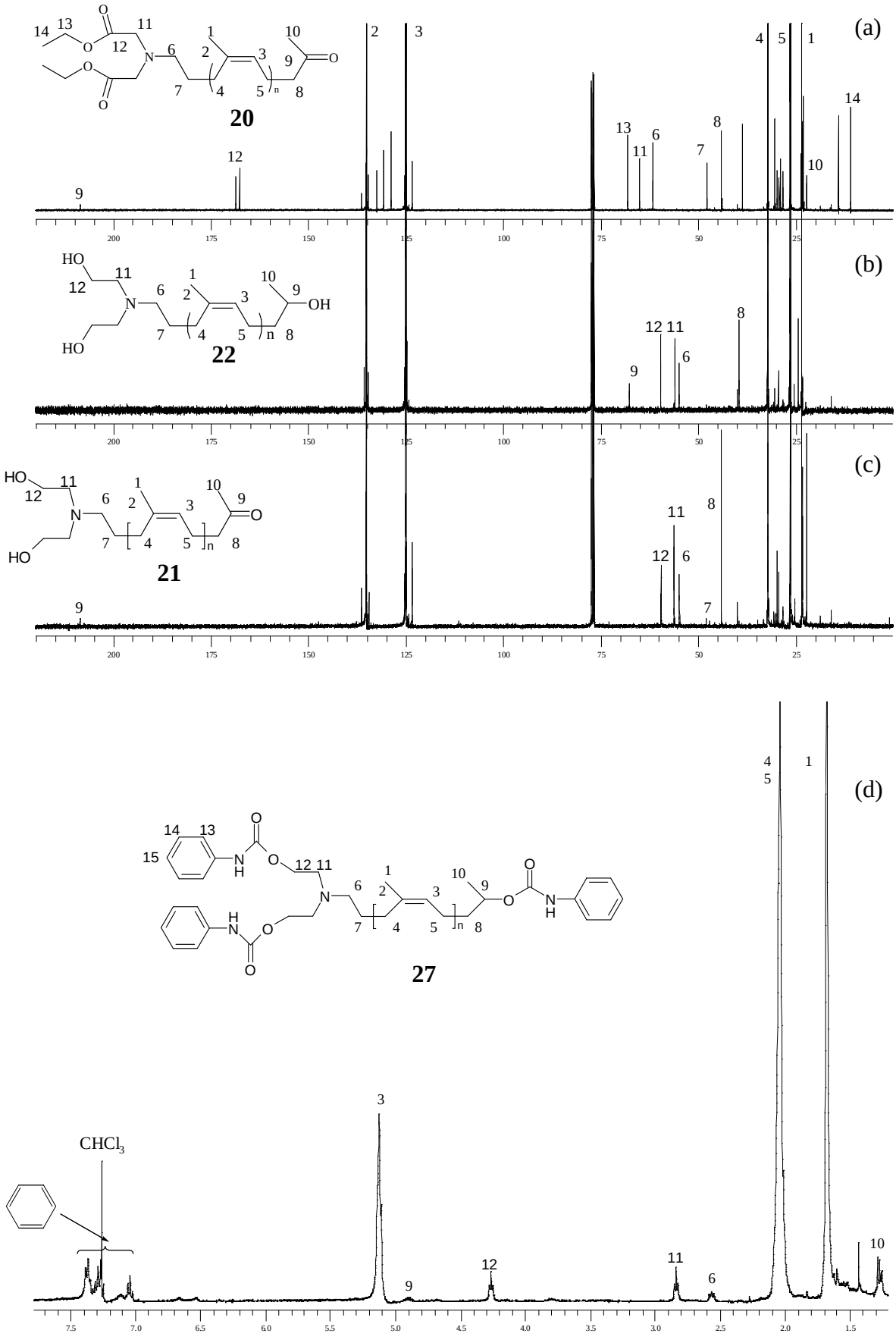


Annexe I.11 Spectres IRTF du : cis-1,4-polyisoprène azoturetéléchélique **15** (a) ; du cis-1,4-polyisoprène aminotéléchélique **16** (b).

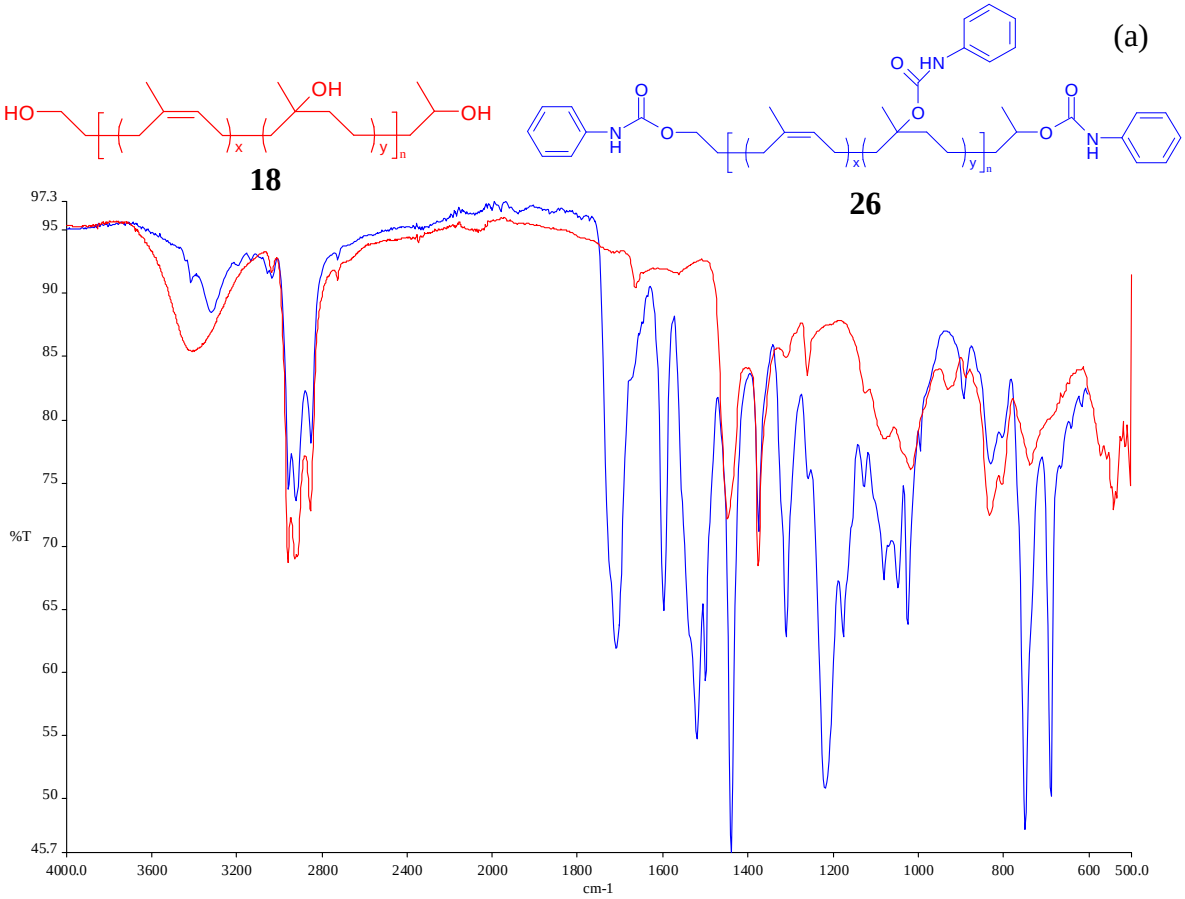


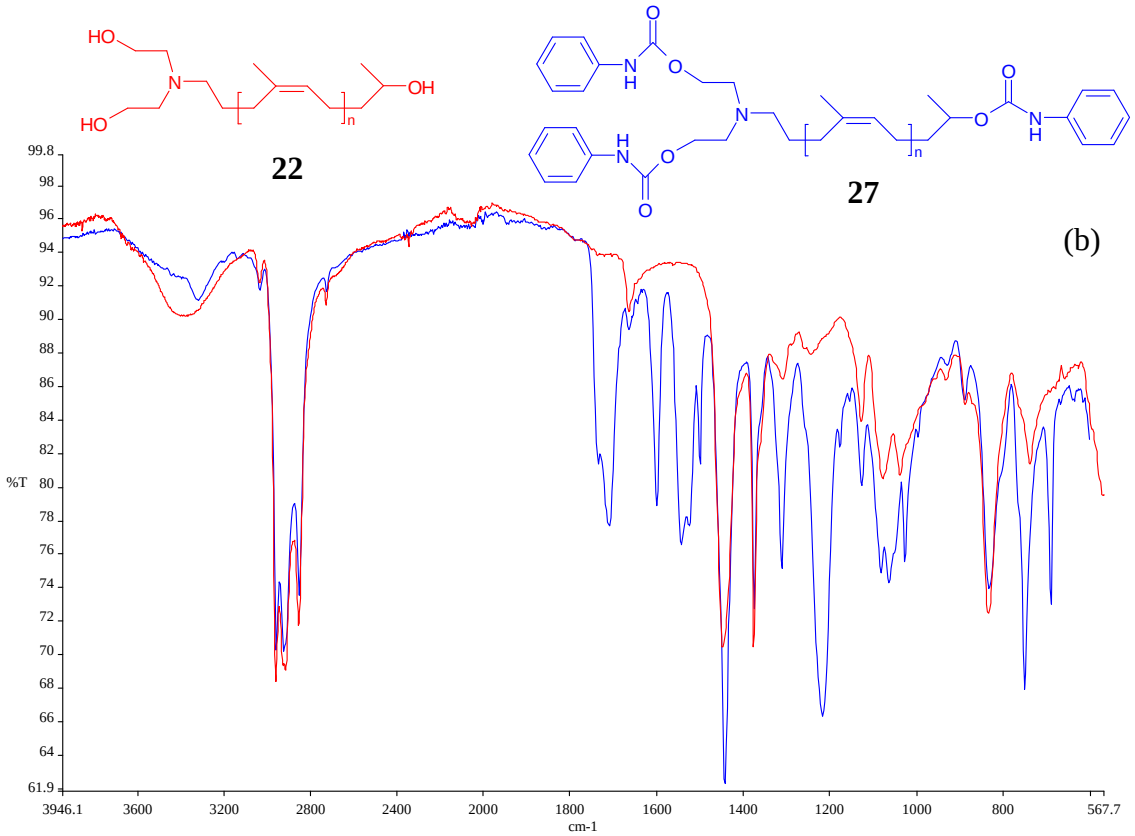


Annexe I.12 Spectres de RMN ^{13}C des composés : **20** (a) **22** (b) ; **21** (c). Spectre de RMN ^{1}H du composé **22** après réaction avec l'isocyanate de phényle **27** (d).

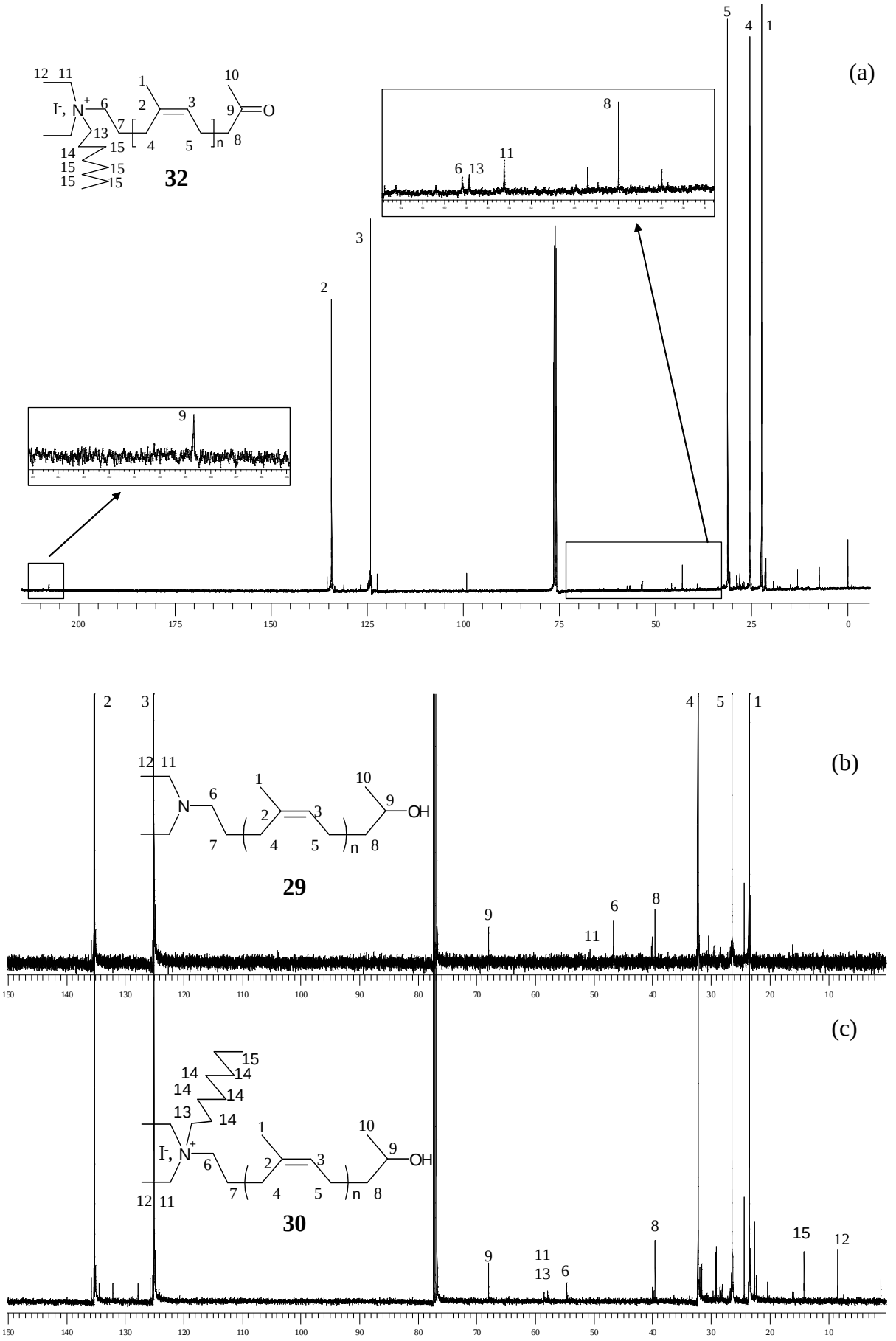


Annexe I.13 Spectres IRTF des composés : **18** (a) **22** (b) avant et après réaction avec l'isocyanate de phényle (**26** (a) et **27** (b), respectivement).

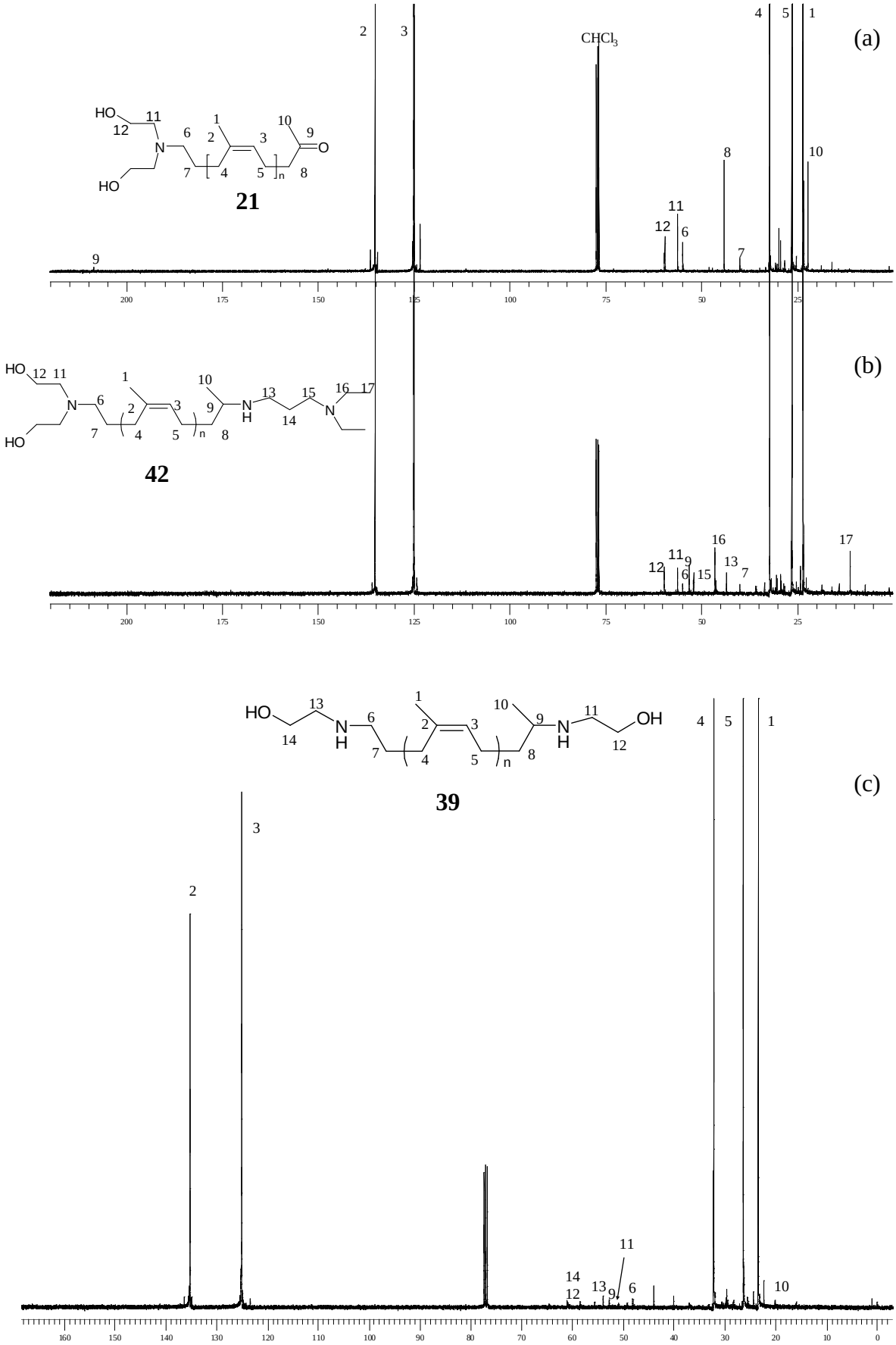




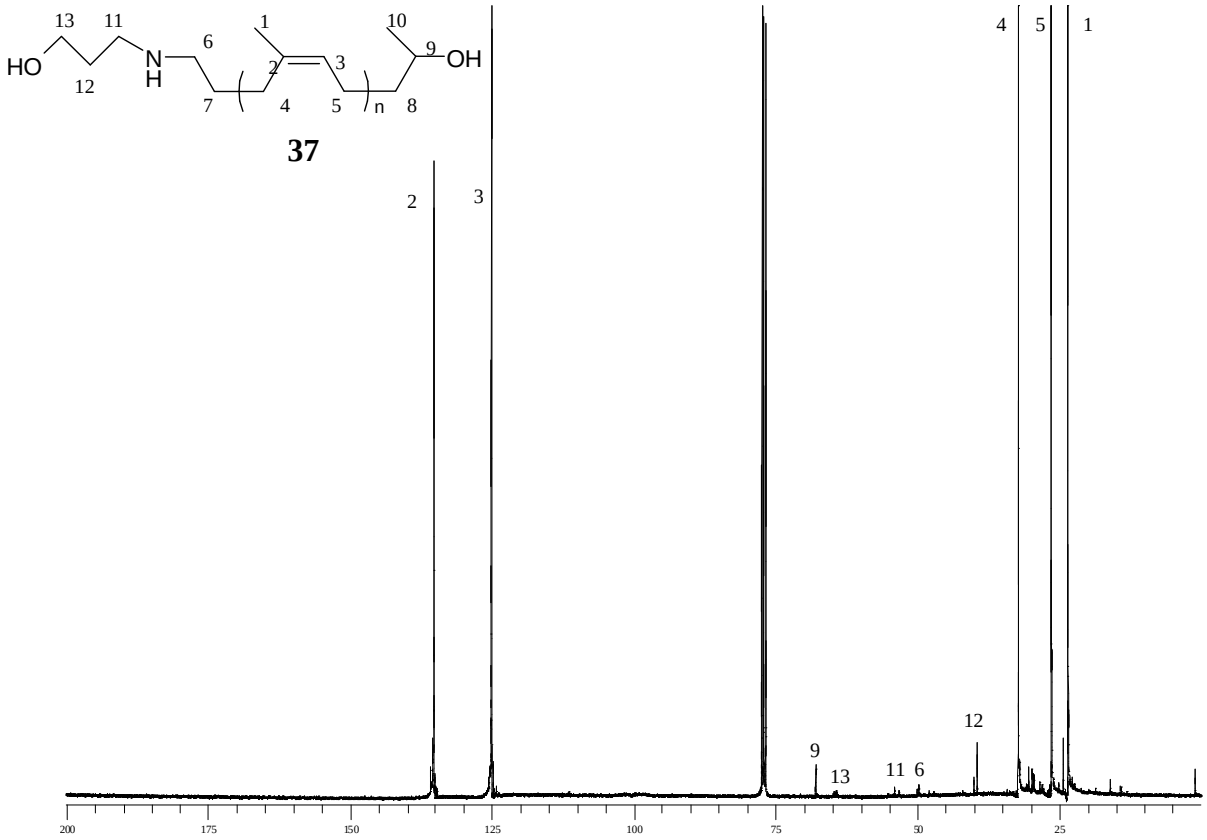
Annexe I.14 Spectres de RMN ^{13}C des : produit de la réaction du composé 28 avec l'iodure d'octyle dans le dichlorométhane 3**2** (a) ; composé **29** (b) ; composé **30** (c).

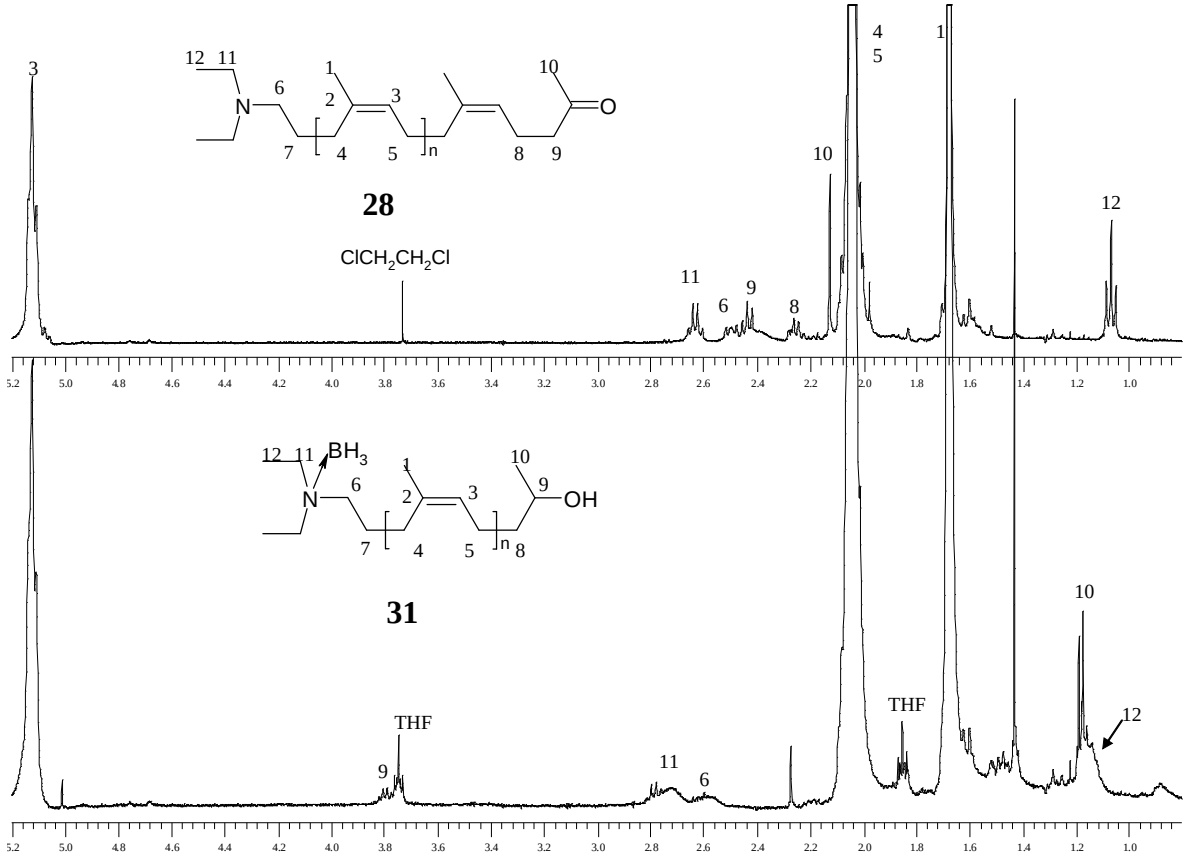


Annexe I.15 Spectres de RMN ^{13}C des composés : **21** (a) ; **42** (b) ; **39** (c).

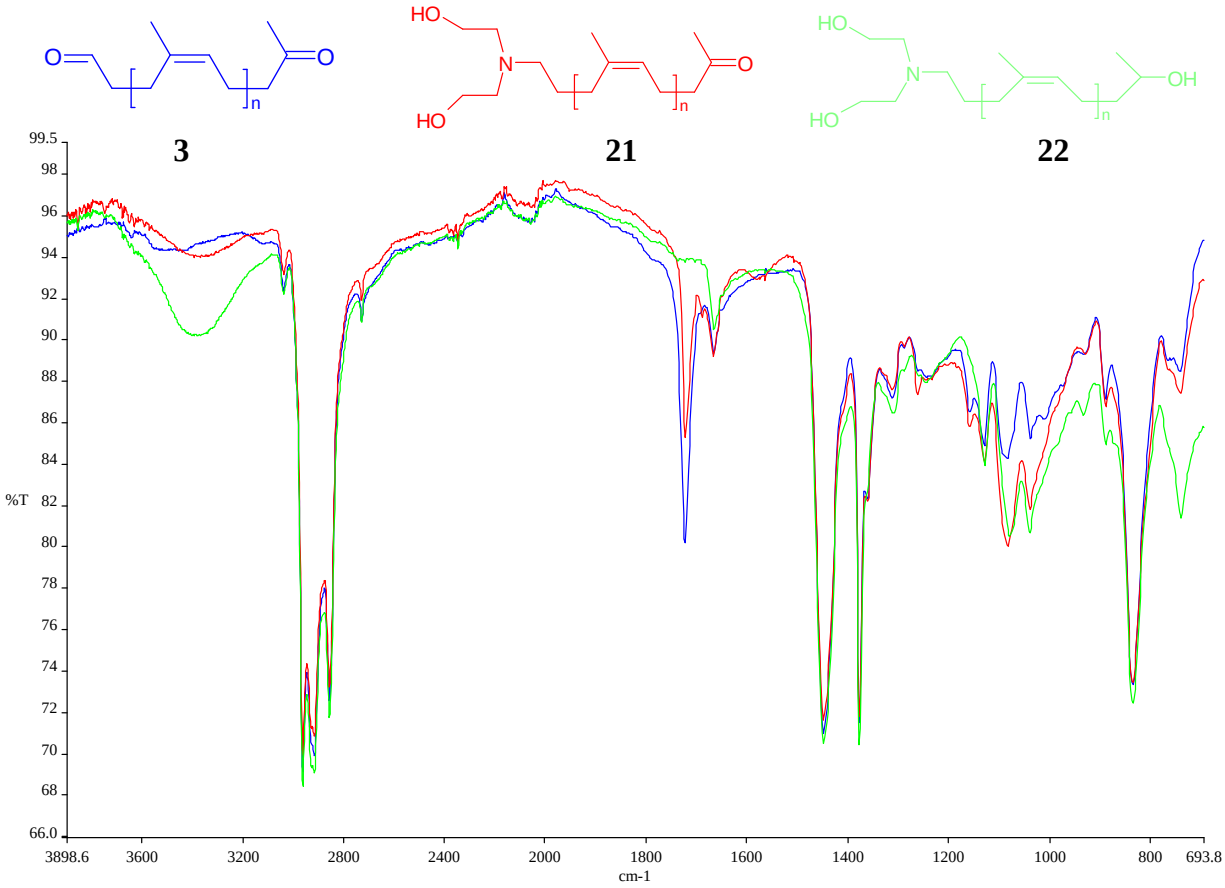


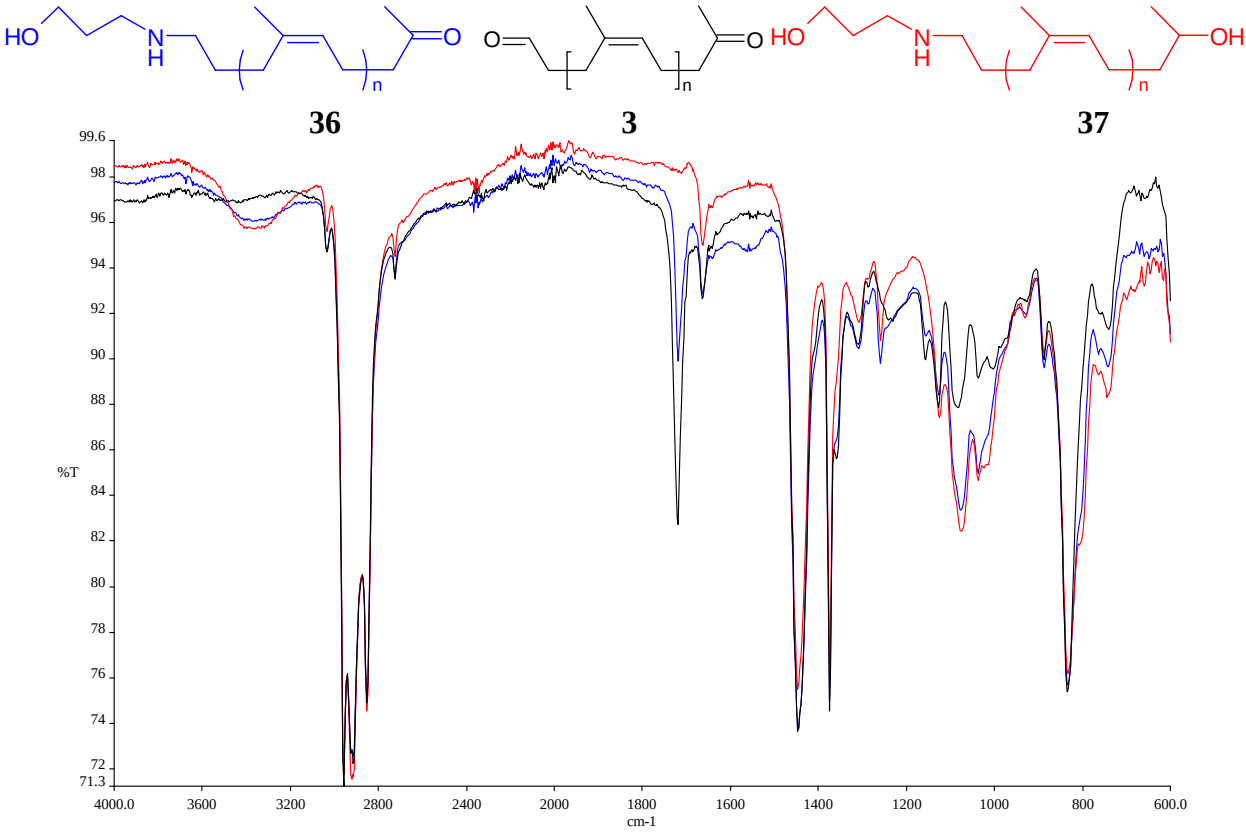
Annexe I.16 Spectre de RMN ^{13}C du composé **37** ; spectre de RMN ^{1}H du composé **31** comparé à celui du composé **28**.



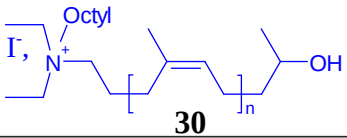


Annexe I.17 Exemples de spectres IRTF obtenus mettant en évidence la conversion de la fonction aldéhyde suivie de celle de la fonction méthyle cétone.

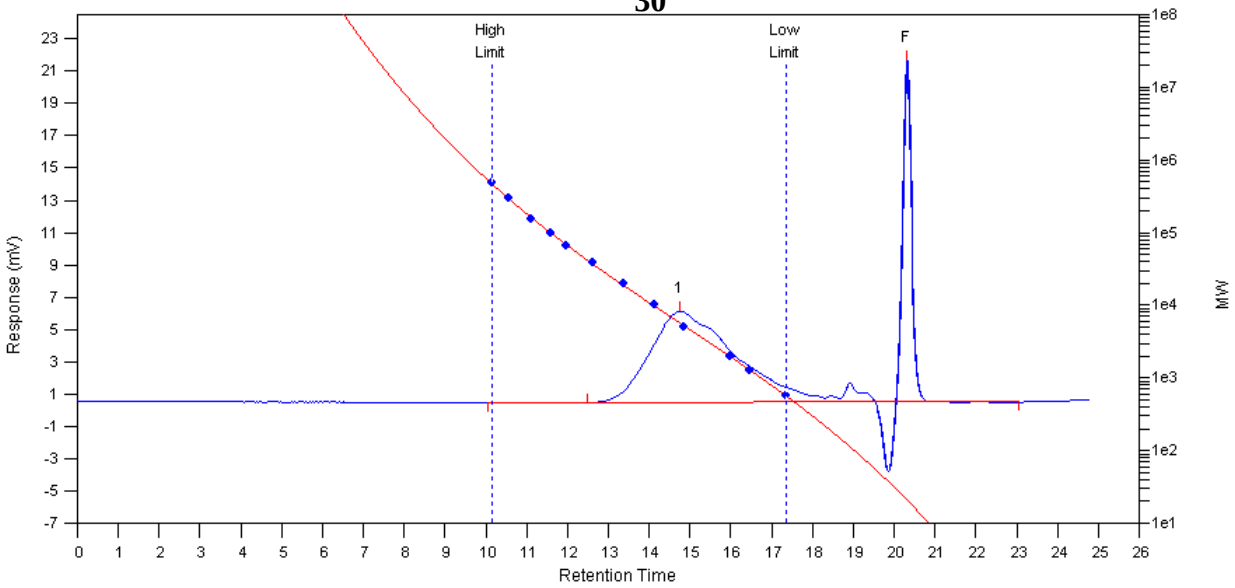


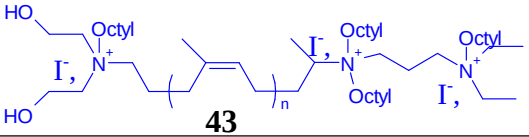


Annexe I.18 Exemples de chromatogrammes obtenus en CES de cationomères.

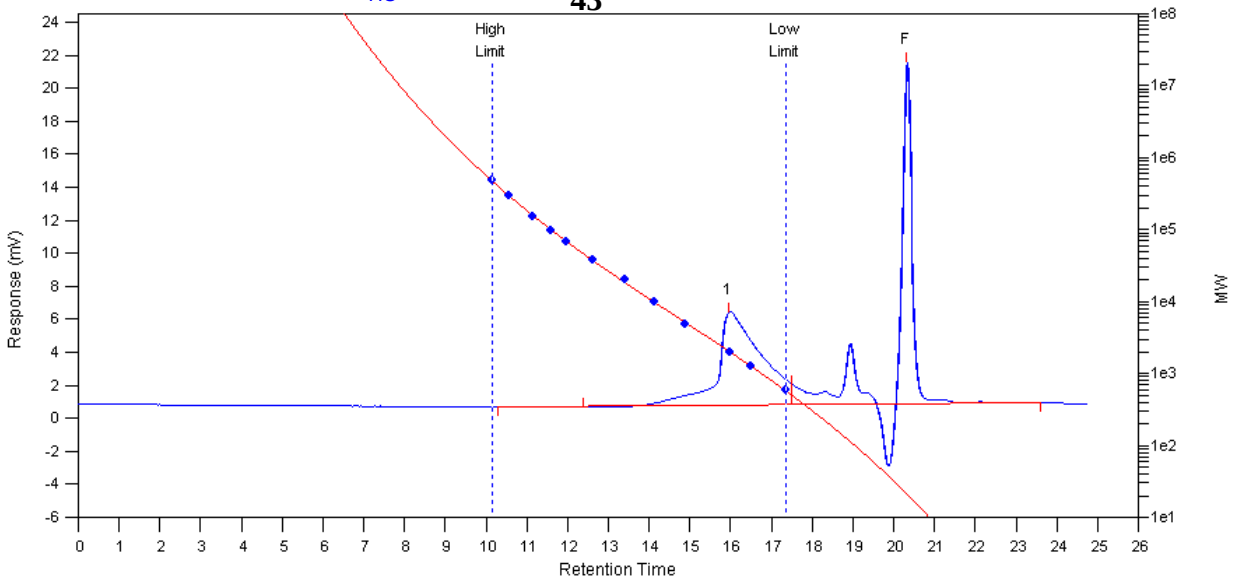


30

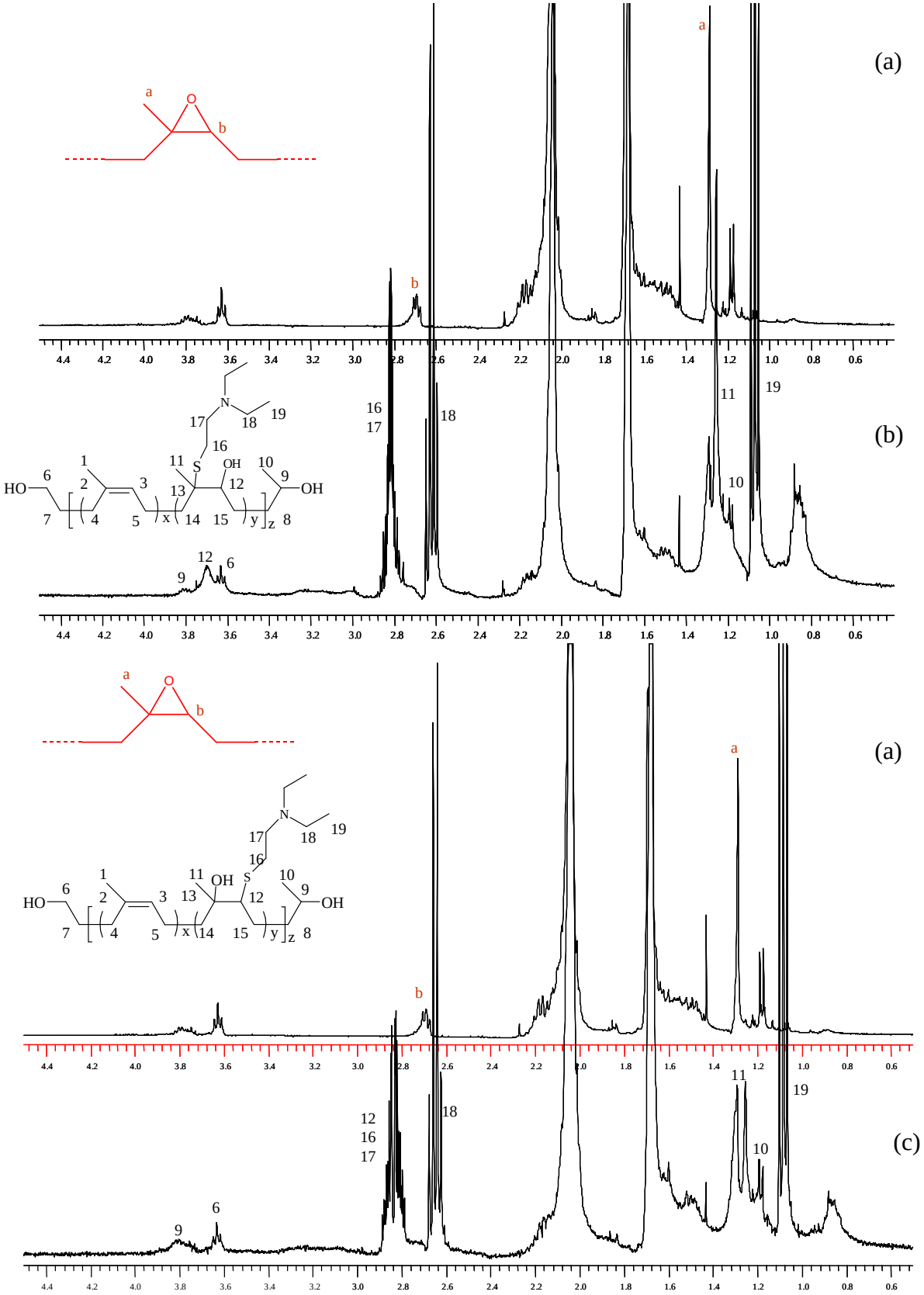




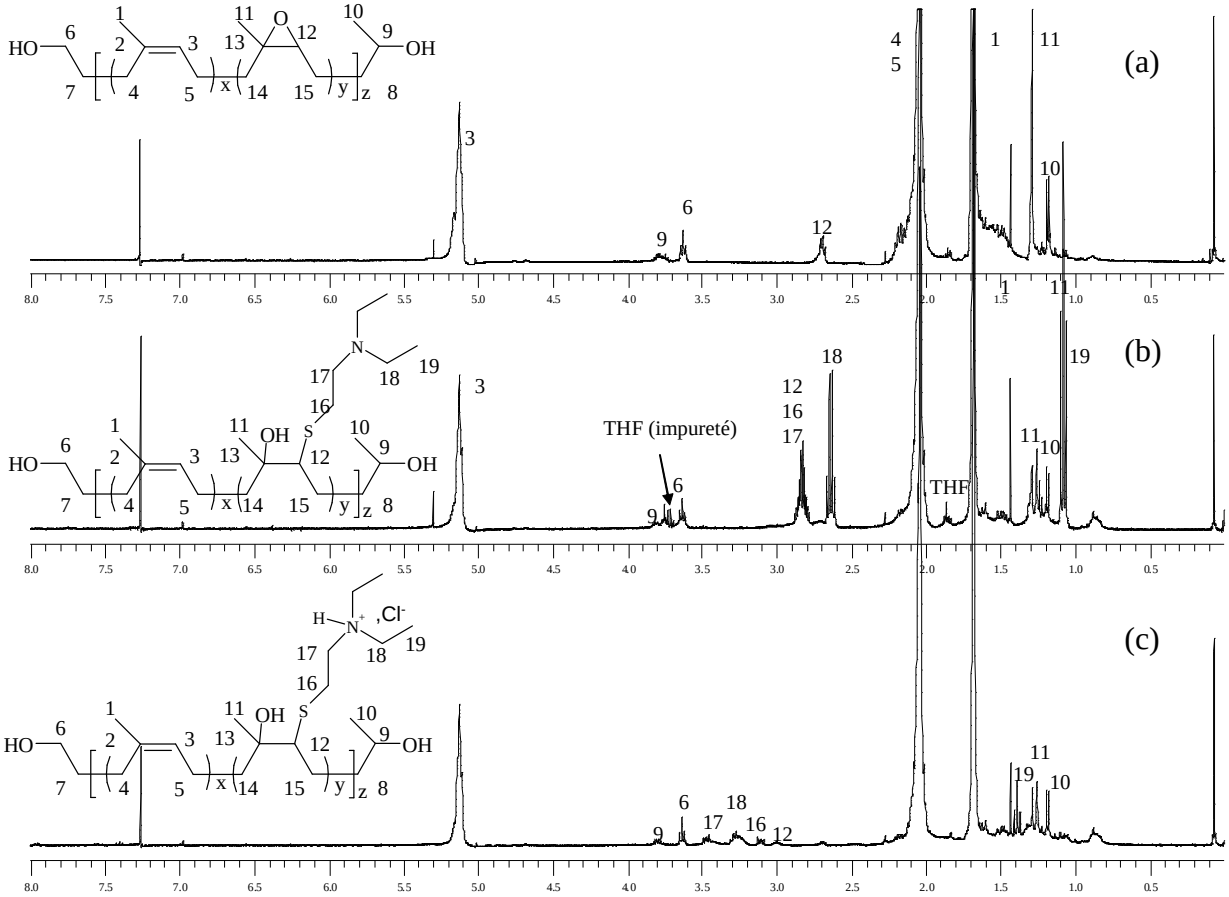
43



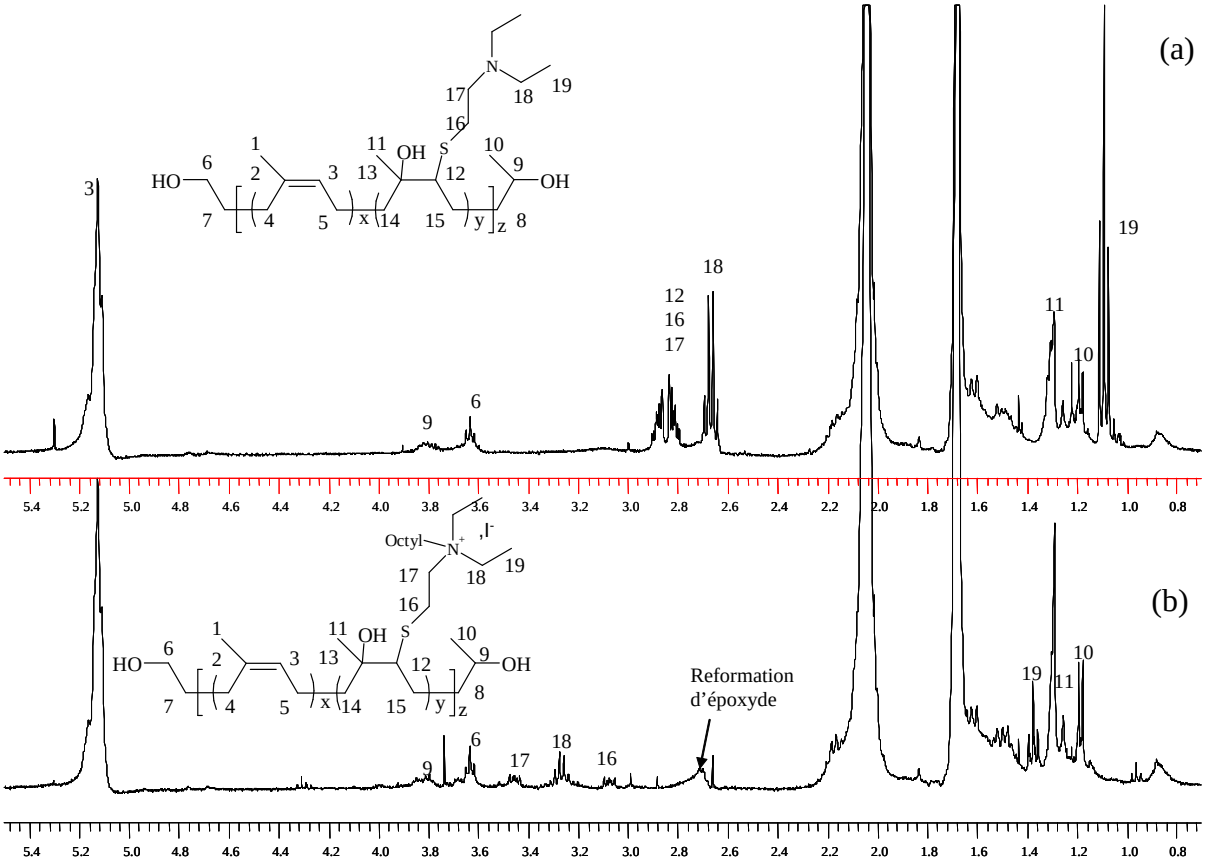
Annexe I.19 Spectres de RMN ^{1}H des produits de la réaction du N,N-diéthylamino éthanethiol avec le cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique époxydé **5** : 24 heures à 30°C dans le dichlorométhane (b) 24 heures à 45°C dans le dichlorométhane (c), comparés avec celui du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique époxydé **5** (a).



Annexe I.20 Spectres de RMN ^{1}H des produits de la réaction du N,N-diéthylamino éthanethiol avec le cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique époxydé **5** à 30°C (b) après lavage avec une solution de HCl (1M) (c), comparés avec celui du cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique époxydé **5** (a).



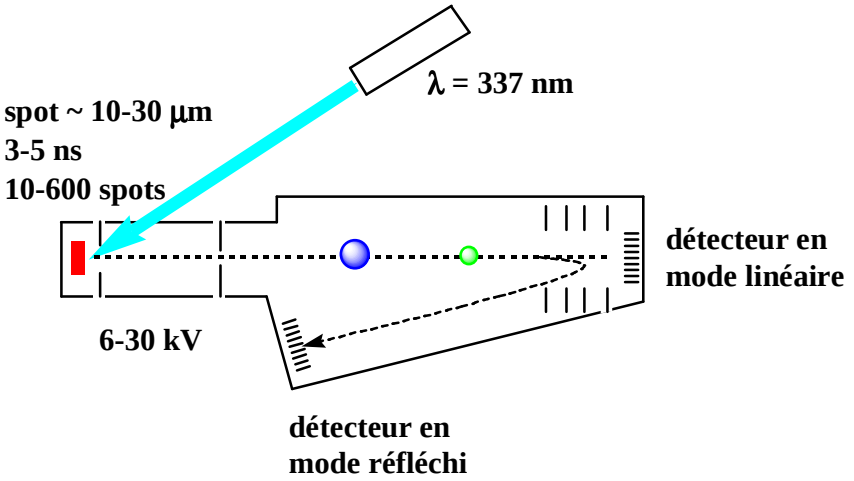
Annexe I.21 Spectres de RMN ^{1}H des produits de la réaction du N,N-diéthylamino éthanethiol avec le cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique époxydé **5** à 30°C (a) après réaction avec l'iodure d'octyle (b).



Annexe II.1 Schéma du principe de la MALDI-TOF MS.

Spectrométrie de masse à temps de vol
avec désorption-ionisation par laser assistée par matrice

MALDI - TOF MS



échantillon/matrice ~1:1000

résolution = $\frac{m}{\Delta m}$ **= 50 - 2000**

précision en masse
0,1 à 0,01%

matrice :
- -
acide 2-(4-hydroxyphenylazo)benzoïque
acide 2,4-dihydroxybenzoïque
acides cinnamiques
graphite
thiourée
1,5-diaminonaphtalène

Annexe II.2 Quelques exemples de valeurs théoriques et observées de masses au pic de quelques composés.

Nombre de motifs : n	Masses monoisotopiques observées	Masses calculées
7	639,60	639,42
8	707,69	707,48
9	775,85	775,55
10	843,98	843,61
11	912,10	911,67
12	980,25	979,73
13	1048,31	1047,80
14	1116,39	1115,86
15	1184,51	1183,92
16	1252,60	1251,98
17	1320,68	1320,05
18	1388,79	1388,11
19	1458,86	1457,17
20	1528,94	1525,24
21	1594,07	1593,30
22	1663,25	1661,36
23	1730,25	1730,43
24	1798,38	1798,49
25	1867,38	1867,55
26	1933,30	1934,61
27	2002,35	2002,68

Masses aux pics observées et calculées d'un échantillon de PICT.

Nombre de motifs : n	Masses monoisotopiques observées	Masses calculées
7	643,69	643,45
8	711,78	711,51
9	779,90	779,58
10	848,09	847,64
11	916,21	915,70
12	984,32	983,76
13	1052,41	1051,83
14	1120,52	1119,89
15	1188,63	1187,95
16	1256,75	1256,01
17	1324,82	1324,08
18	1392,94	1392,14
19	1461,07	1461,21
20	1529,17	1529,27
21	1597,25	1597,33
22	1665,35	1665,39
23	1734,43	1734,46
24	1803,62	1803,52
25	1871,61	1871,58
26	1938,67	1938,64
27	2007,74	2007,71
28	2074,75	2074,77
29	2142,80	2142,83
30	2211,64	2210,90

Masses aux pics observées et calculées d'un échantillon de PIHT.

Annexe II.3 Quelques exemples de valeurs théoriques et observées de masses au pic de quelques composés.

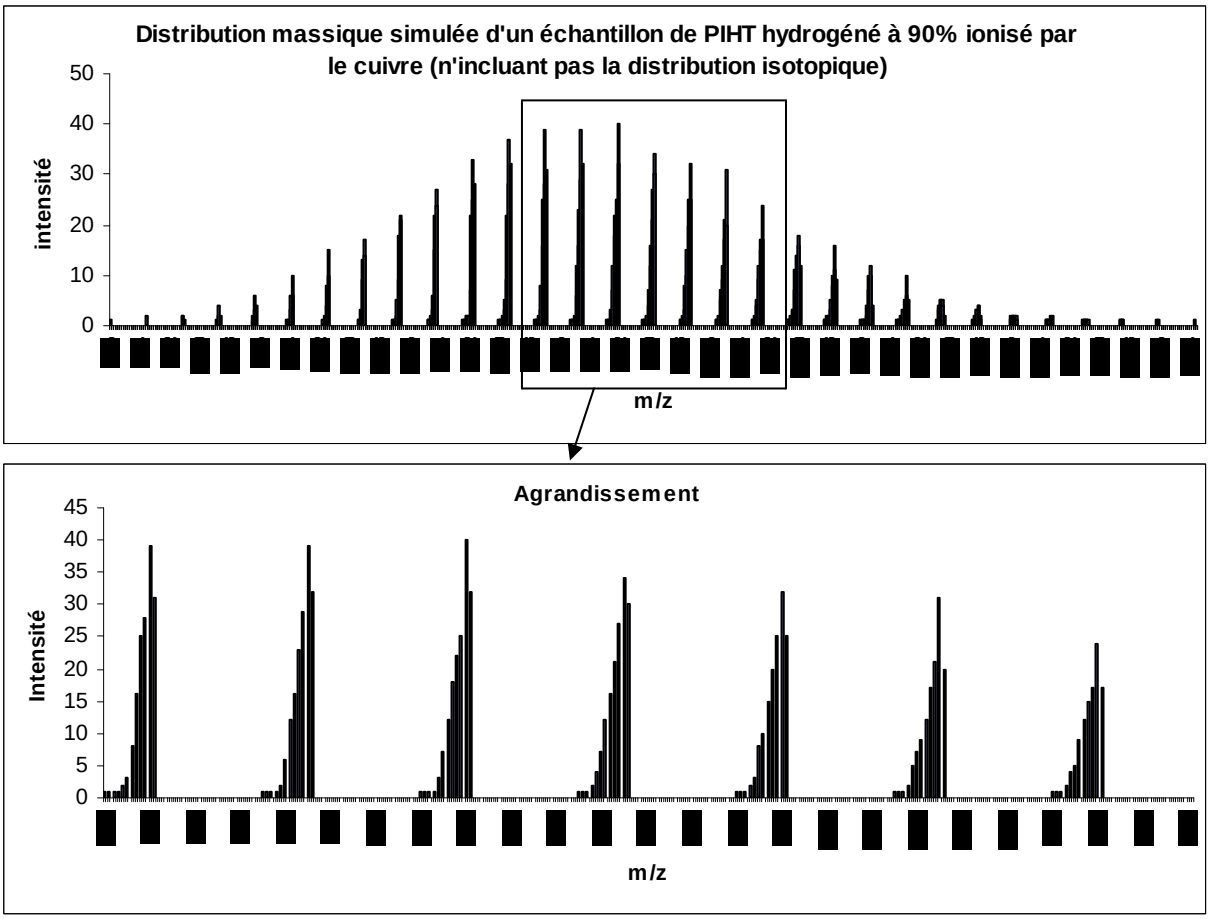
	Masses observées			Masses calculées		
Nombre de motif : n	(+16)	(+32)	(+48)	(+16)	(+32)	(+48)
7	659,42	675,30	/	659,45	675,44	691,44
8	727,50	743,06	/	727,51	743,50	759,50
9	794,86	/	/	795,57	811,57	827,56
10	863,69	879,67	895,70	863,63	879,63	895,62
11	933,48	949,35	/	931,70	947,69	963,69
12	1001,32	1017,33	1135,36	1001,76	1017,75	1033,75
13	1069,35	1085,32	1101,38	1069,82	1085,82	1101,81
14	1135,36	1151,47	1169,45	1135,88	1151,88	1167,87
15	1203,41	1219,54	1235,20	1203,95	1219,94	1235,94
16	1272,72	1289,61	1305,50	1272,01	1288,00	1304,00
17	1341,49	1357,61	1374,62	1342,07	1358,07	1374,06
18	1407,37	/	1439,58	1408,13	1424,13	1440,12
19	/	1493,33	1509,65	1477,20	1493,20	1509,19
20	1545,58	1561,48	1577,81	1545,26	1561,26	1577,25
21	1613,73	1630,77	1647,19	1615,33	1631,32	1647,32
22	1681,55	1698,30	1714,71	1681,39	1697,38	1713,38
23	1749,29	1766,09	1783,44	1751,45	1767,45	1783,44

Masses aux pics observées et calculées d'un échantillon de PIHT époxydé à 10%.

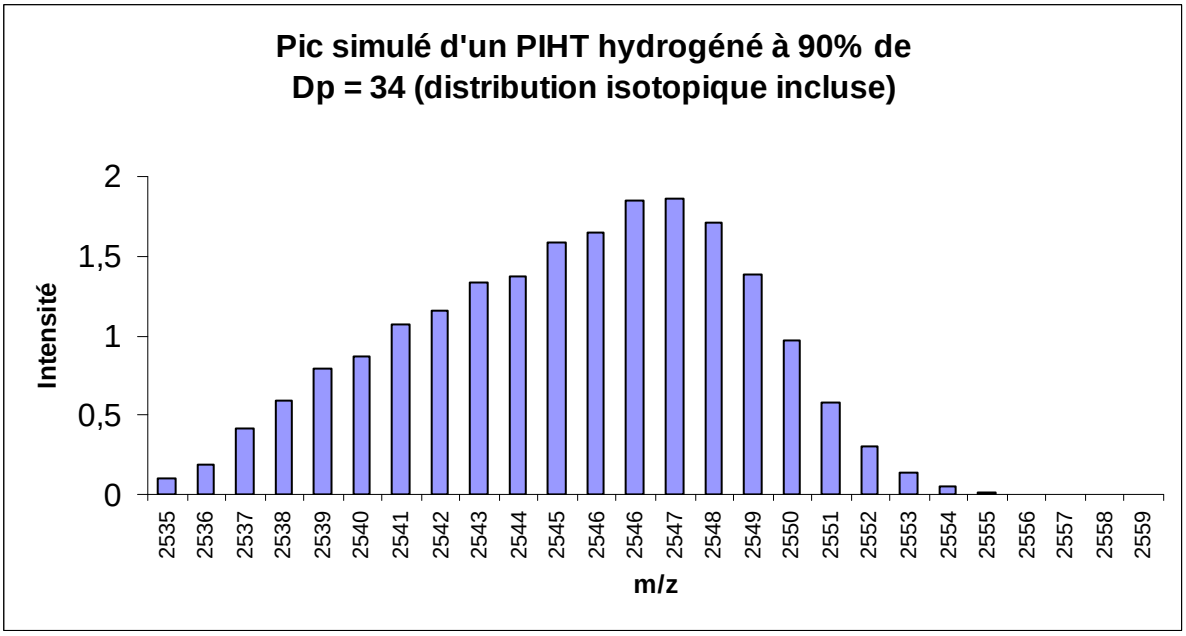
Nombre de motifs : n	Masses monoisotopiques observées	Masses calculées
6	815,19	815,46
7	882,13	881,53
8	951,05	951,59
9	1019,06	1019,65
10	1087,10	1087,71
11	1157,16	1157,78
12	1223,28	1223,84
13	1292,92	1292,90
14	1360,47	1361,50
15	1428,49	1428,03
16	1494,69	1496,09
17	1565,33	1565,15
18	1633,45	1633,20
19	1701,33	1701,26
20	1769,58	1769,32

Masses aux pics observées et calculées d'un échantillon de PIHT modifié par un excès d'isocyanate de phényle.

Annexe II.4 Spectrogramme simulé du PIHT hydrogéné à 90% ionisé par le cuivre.

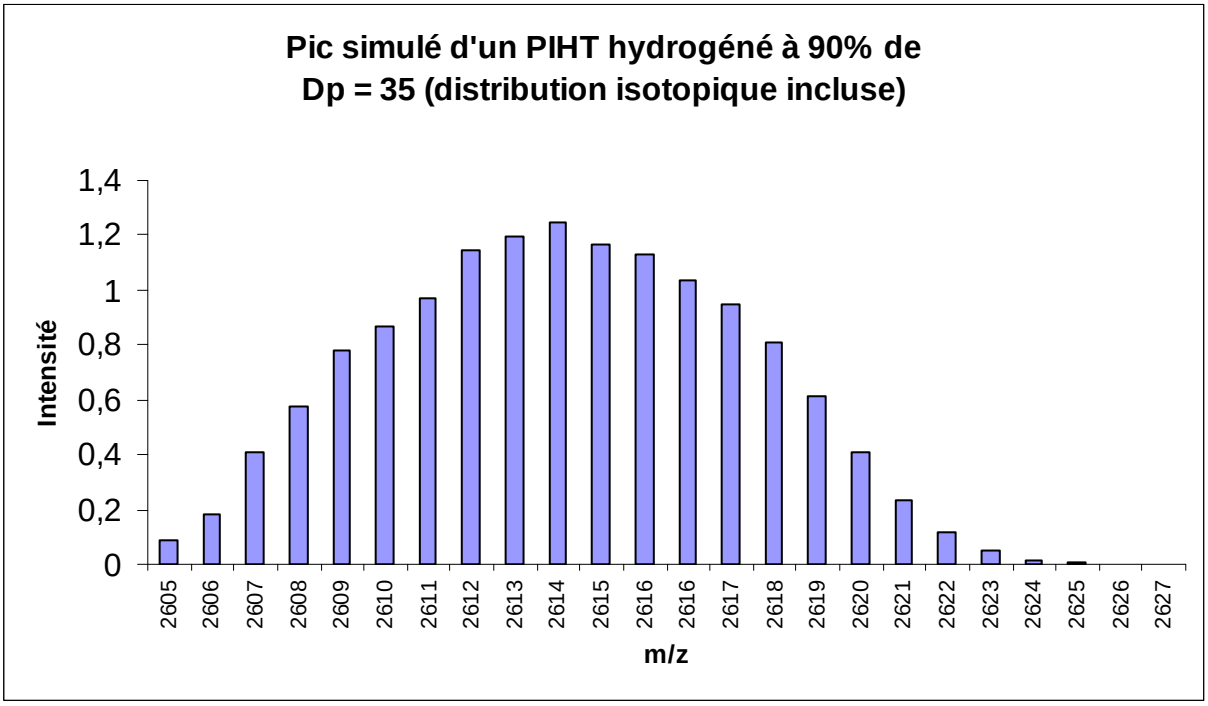


Spectrogramme simulé du PIHT hydrogéné à 90% ionisé par le cuivre.

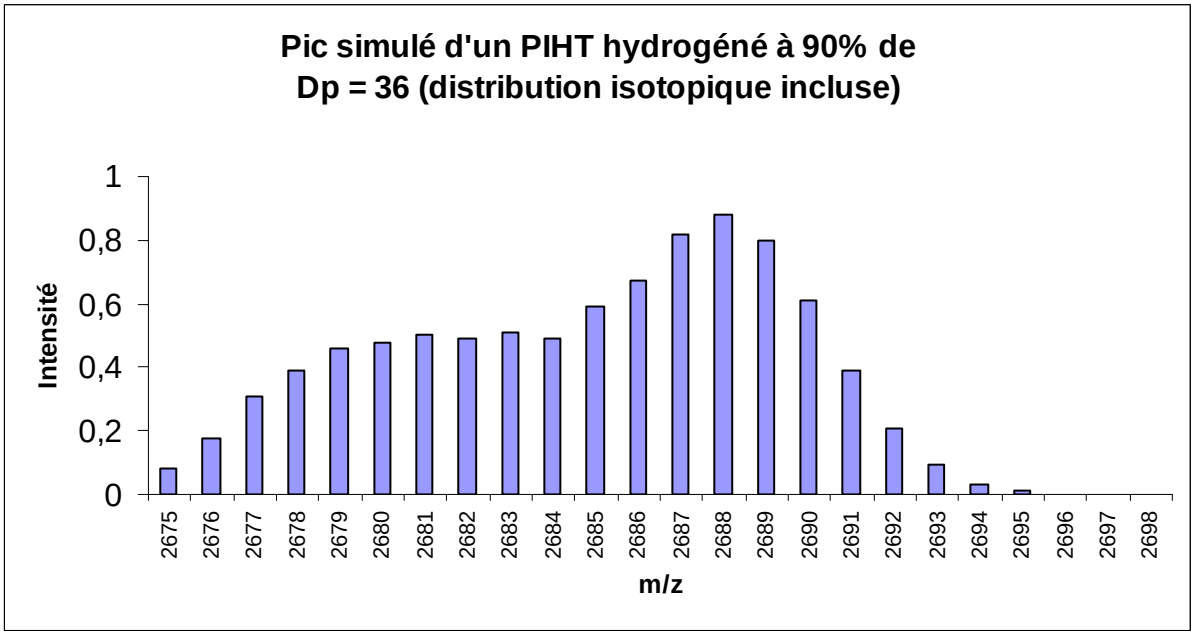


Pic simulé d'un PIHT hydrogéné à 90% ionisé par le cuivre de Dp = 34.

Annexe II.5 Spectrogramme simulé du PIHT hydrogéné à 90% ionisé par le cuivre.

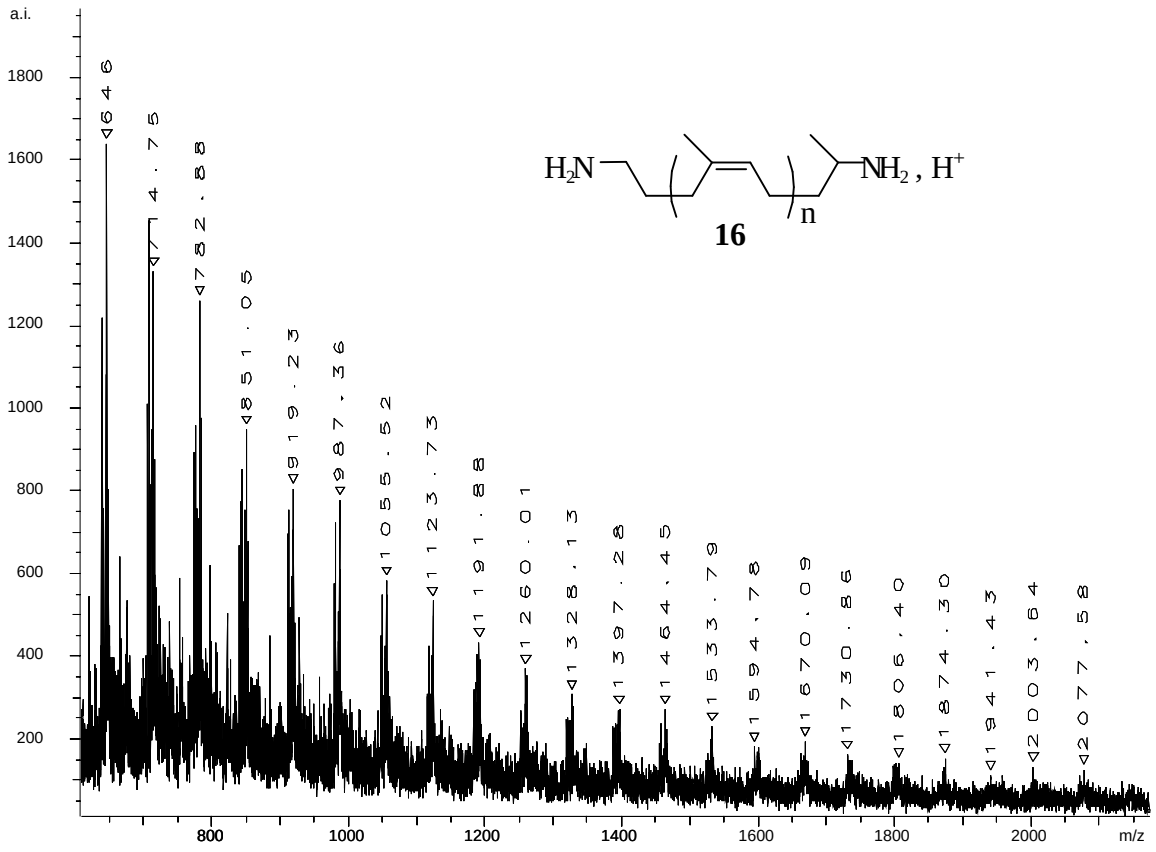


Pic simulé d'un PIHT hydrogéné à 90% ionisé par le cuivre de Dp = 35.

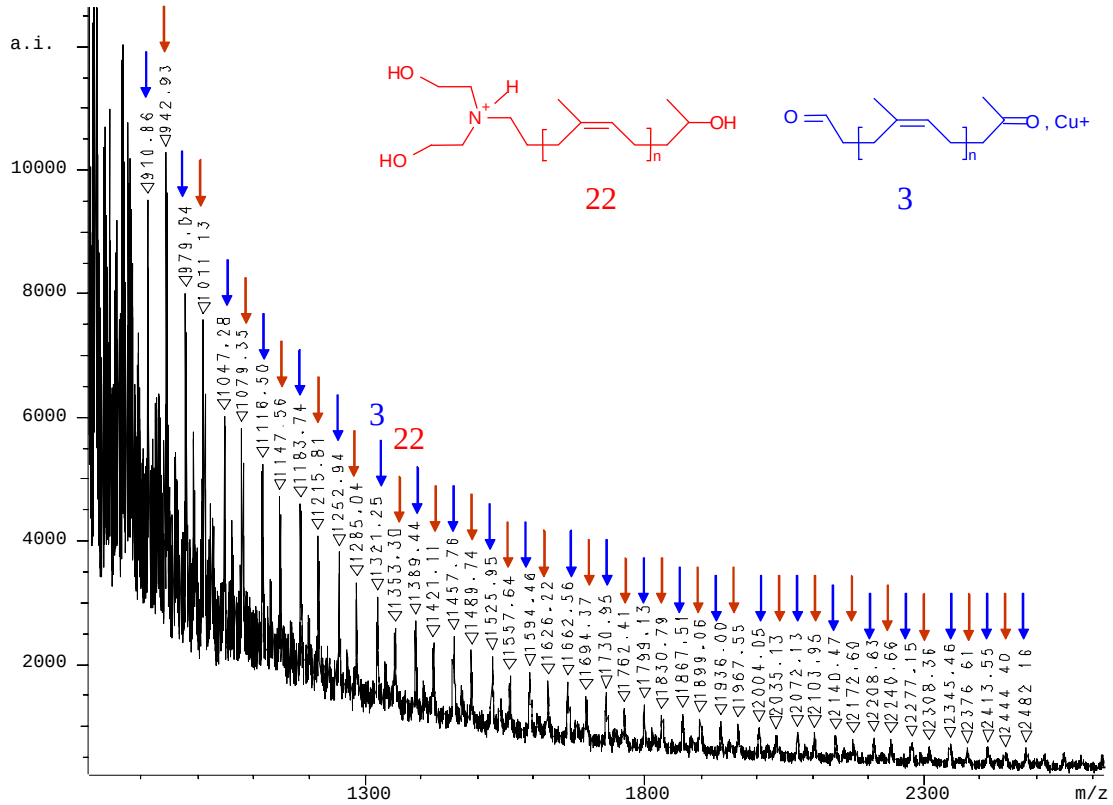


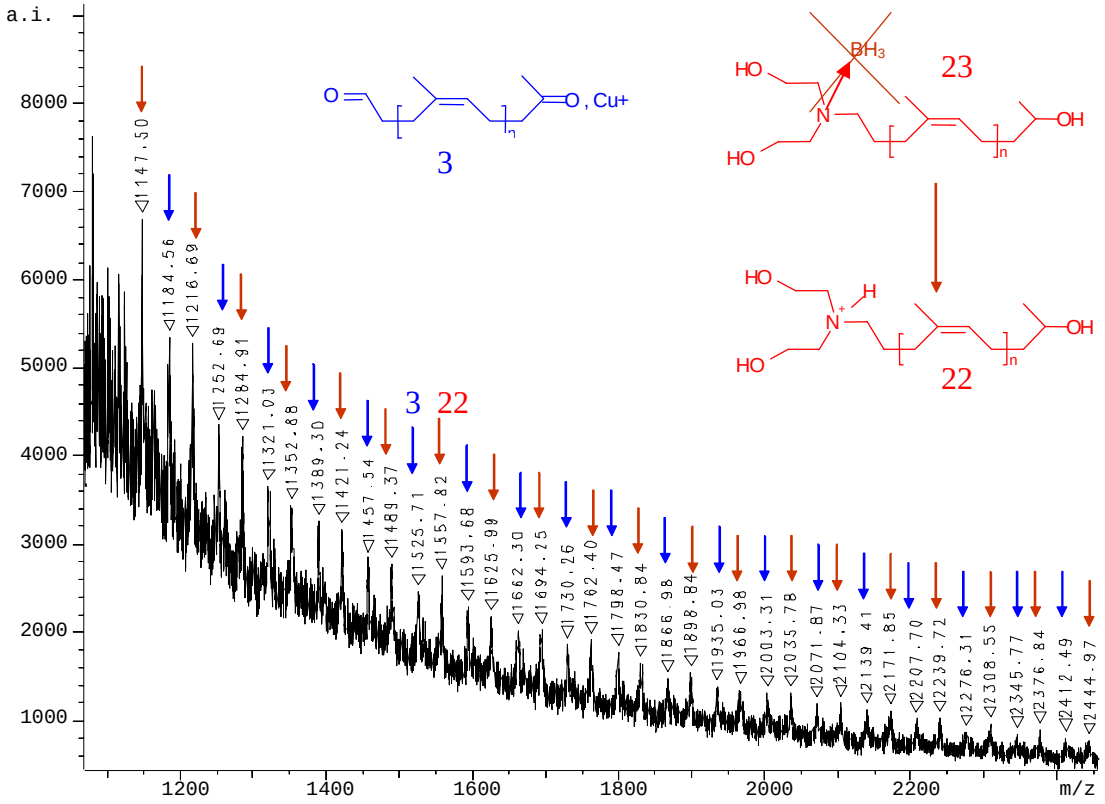
Pic simulé d'un PIHT hydrogéné à 90% ionisé par le cuivre de Dp = 36.

Annexe II.6 Spectrogramme du cis-1.4-polyisoprène aminotéléchélique.

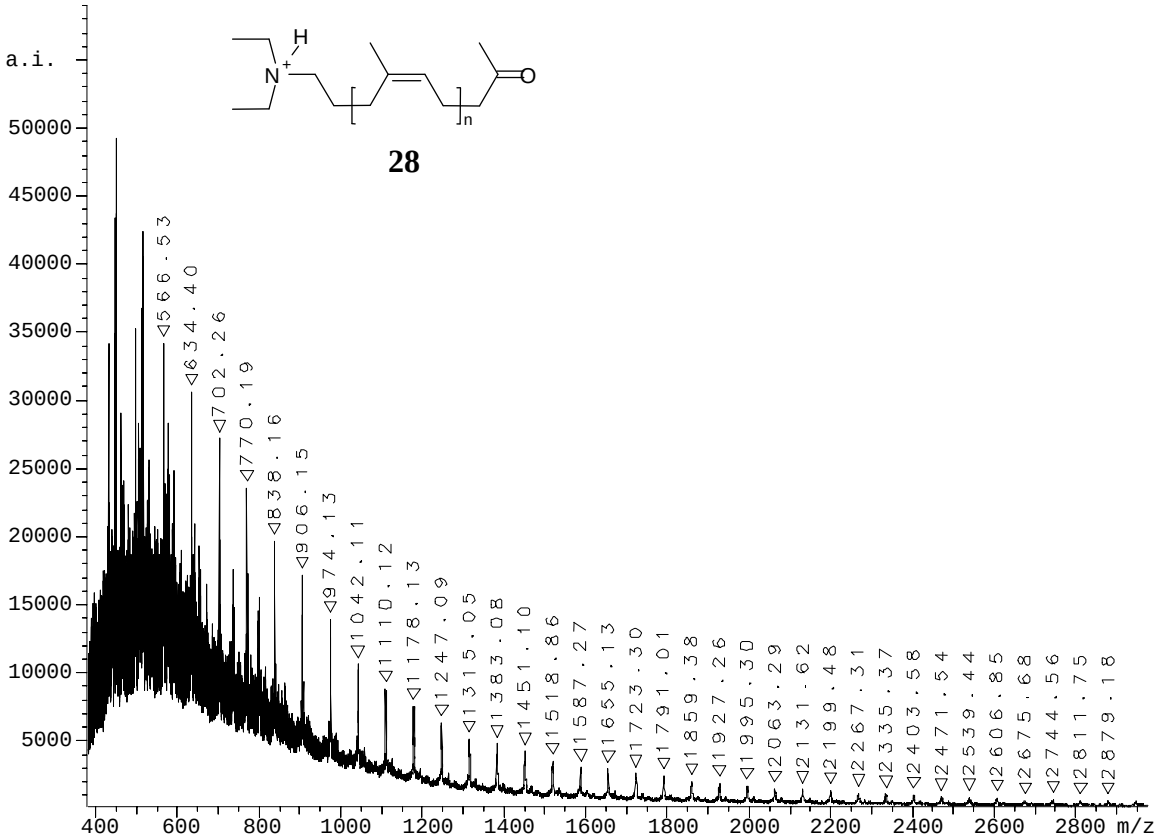


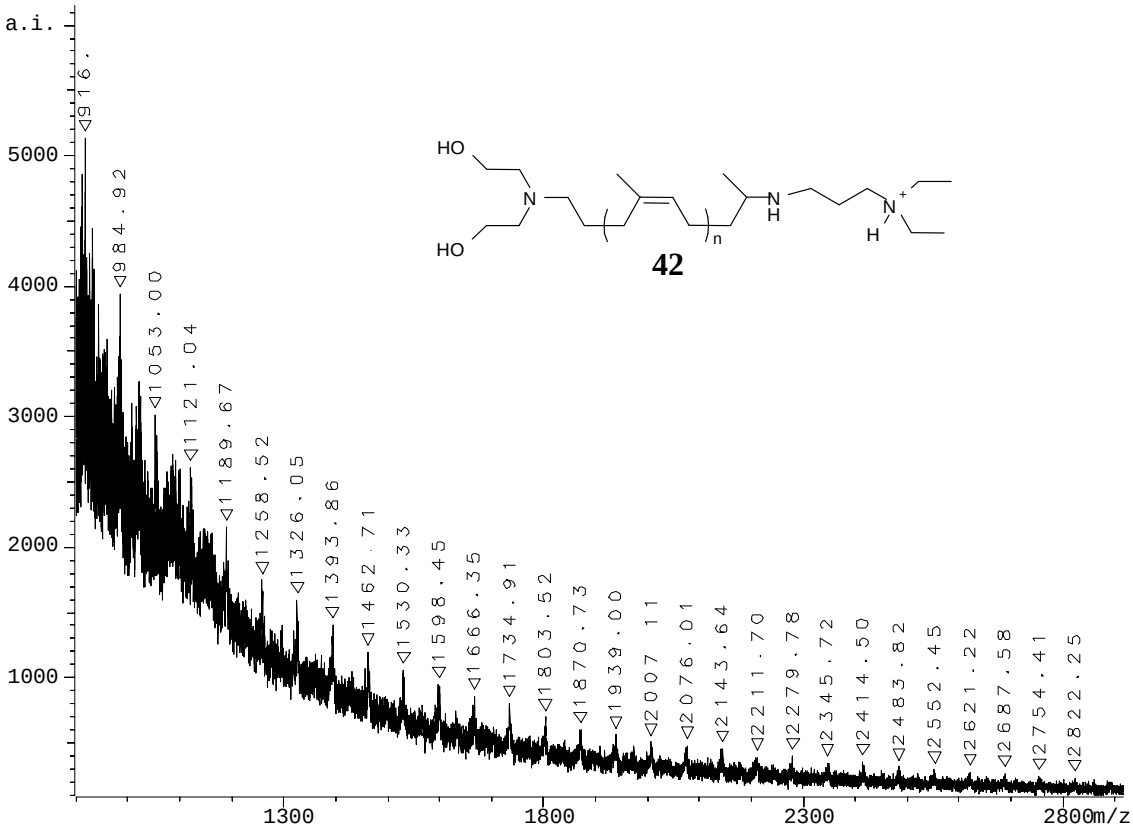
Annexe II.7 Spectrogrammes MALDI TOF MS des composés **22** et **23**.



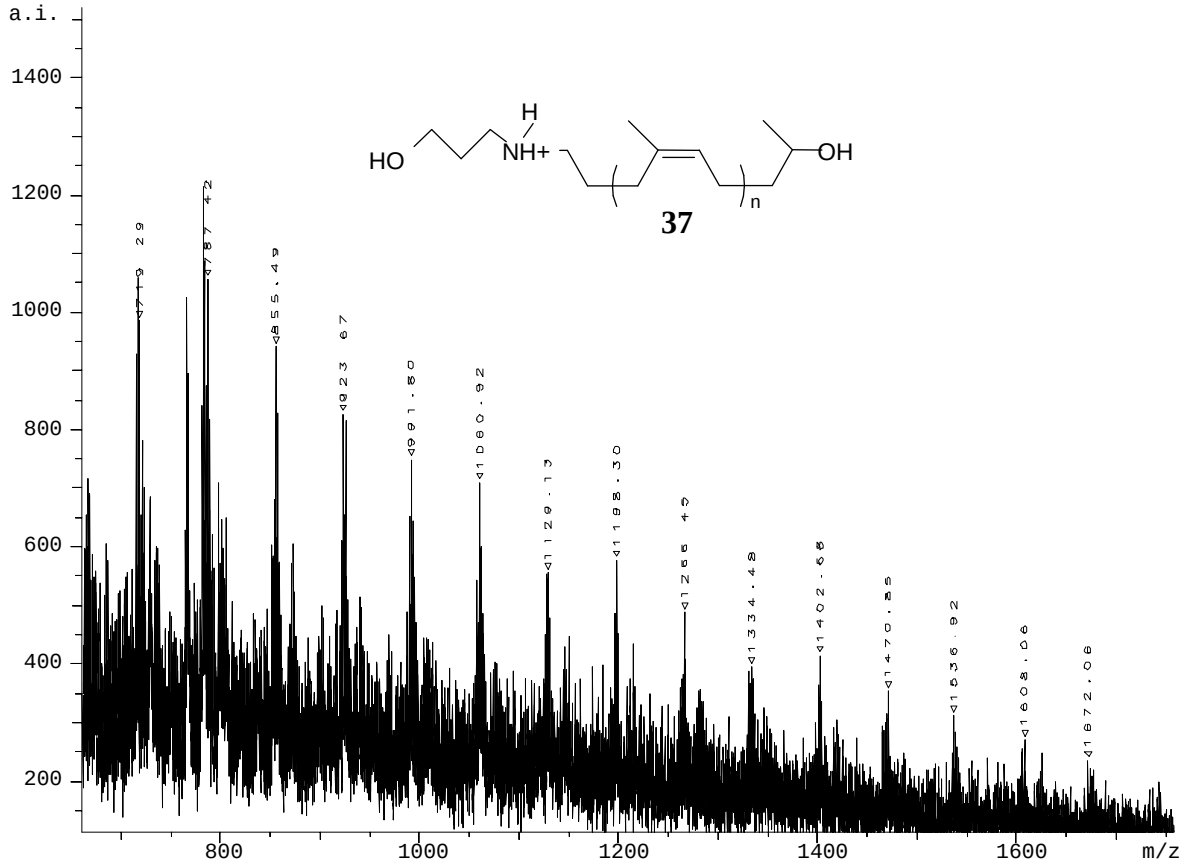


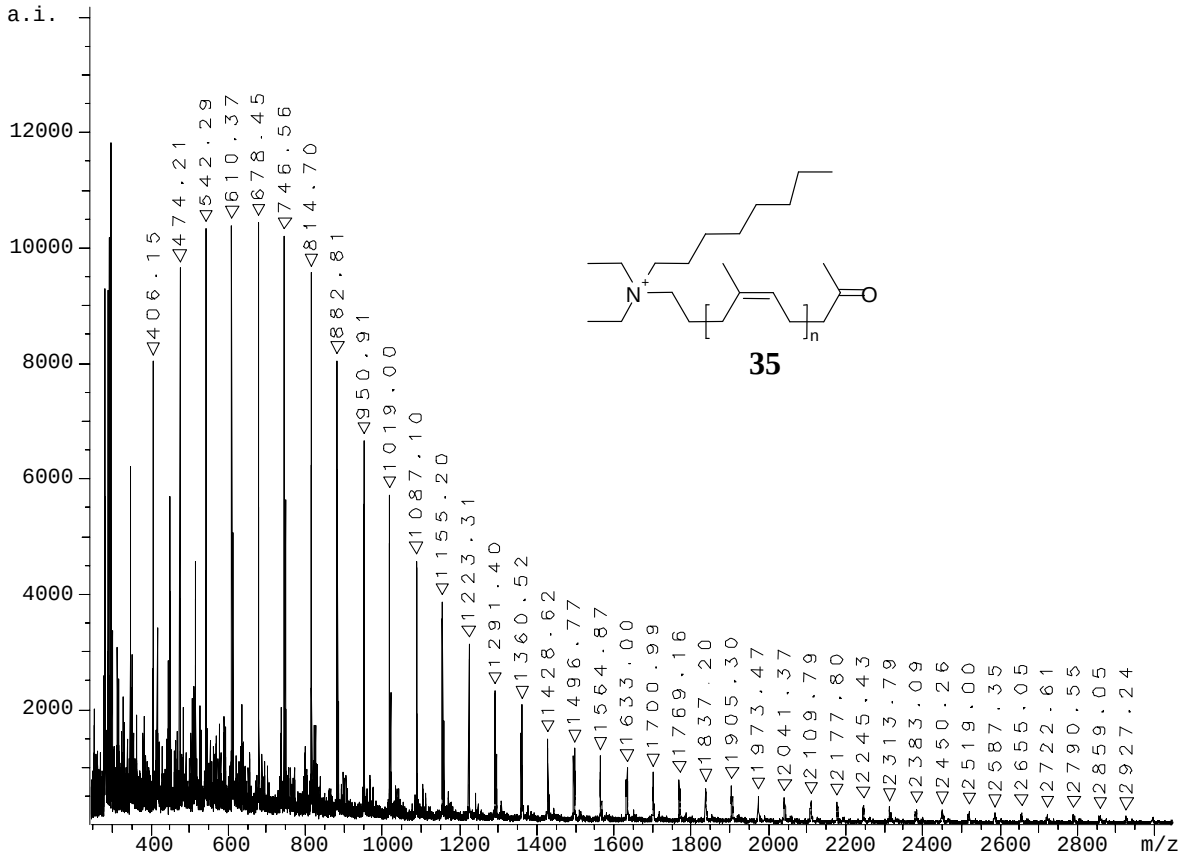
Annexe II.8 Spectrogrammes MALDI TOF MS des composés **28** et **42**.



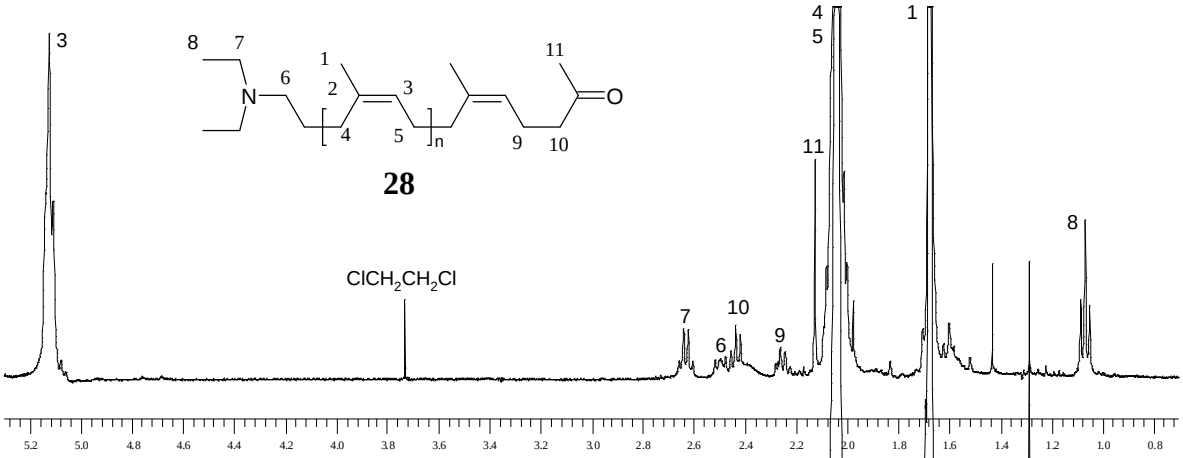


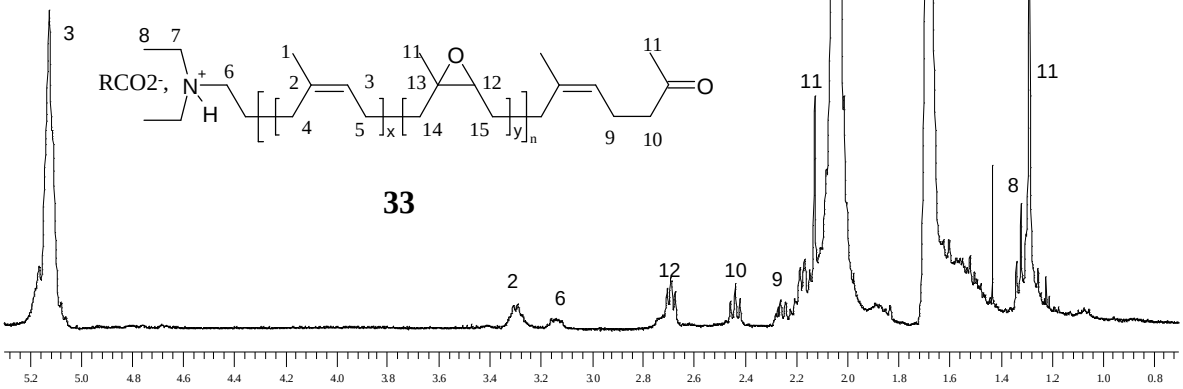
Annexe II.9 Spectrogrammes MALDI TOF MS des composés **37** et **35**.

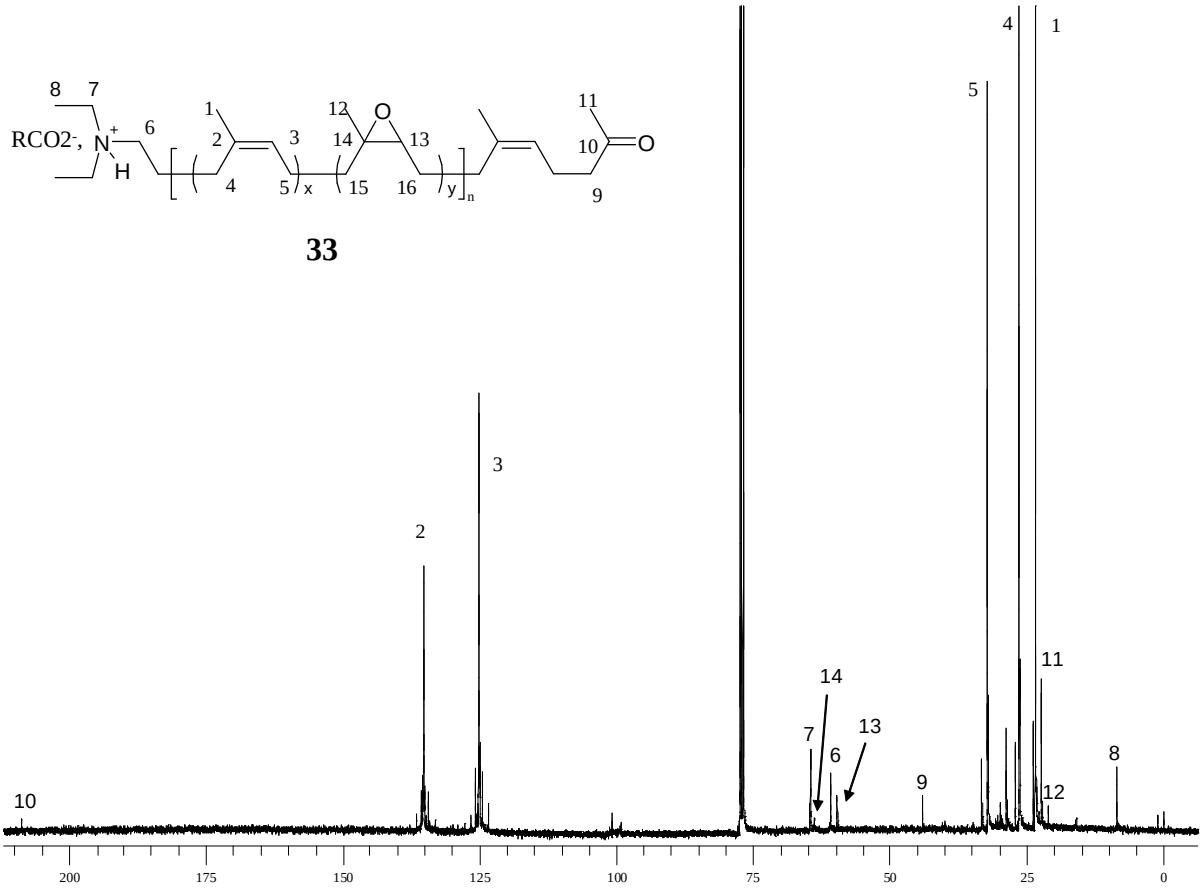




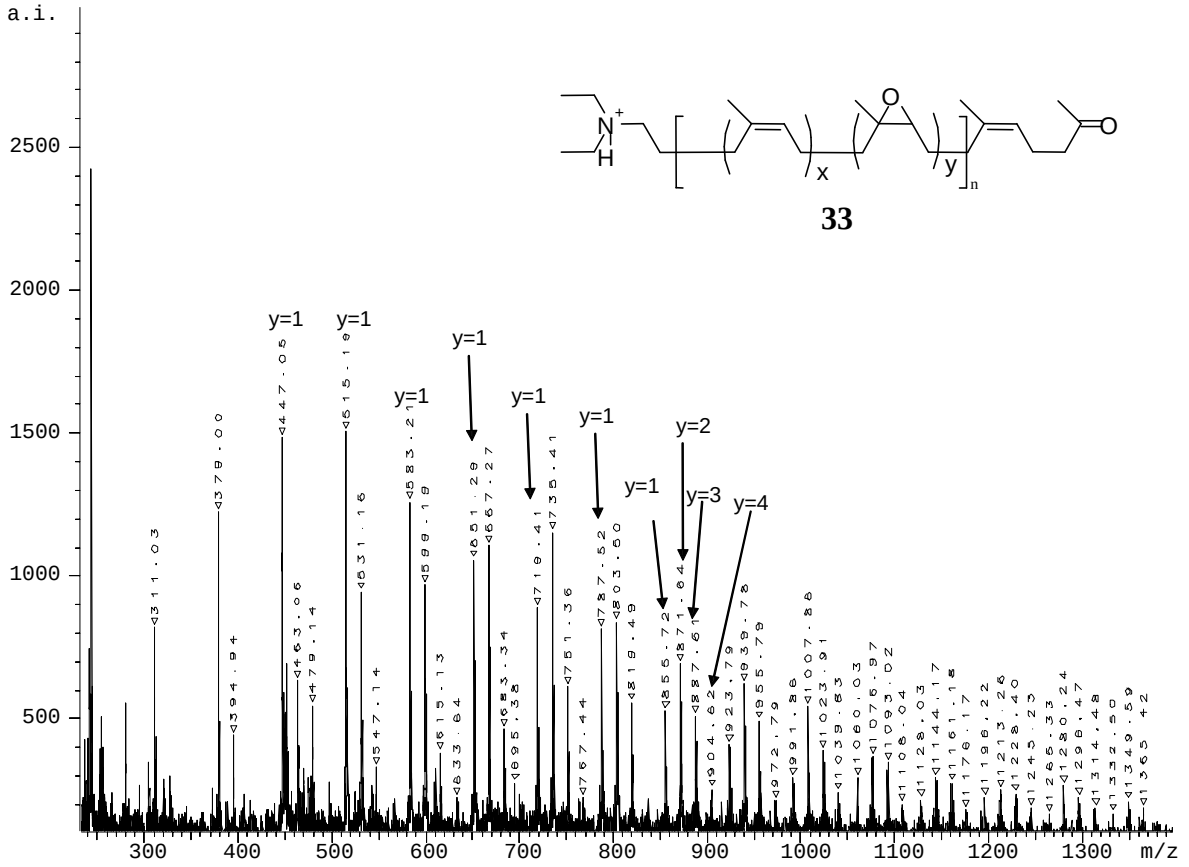
Annexe II.10 Spectres de RMN ^{1}H et de RMN ^{13}C du composé **33**.

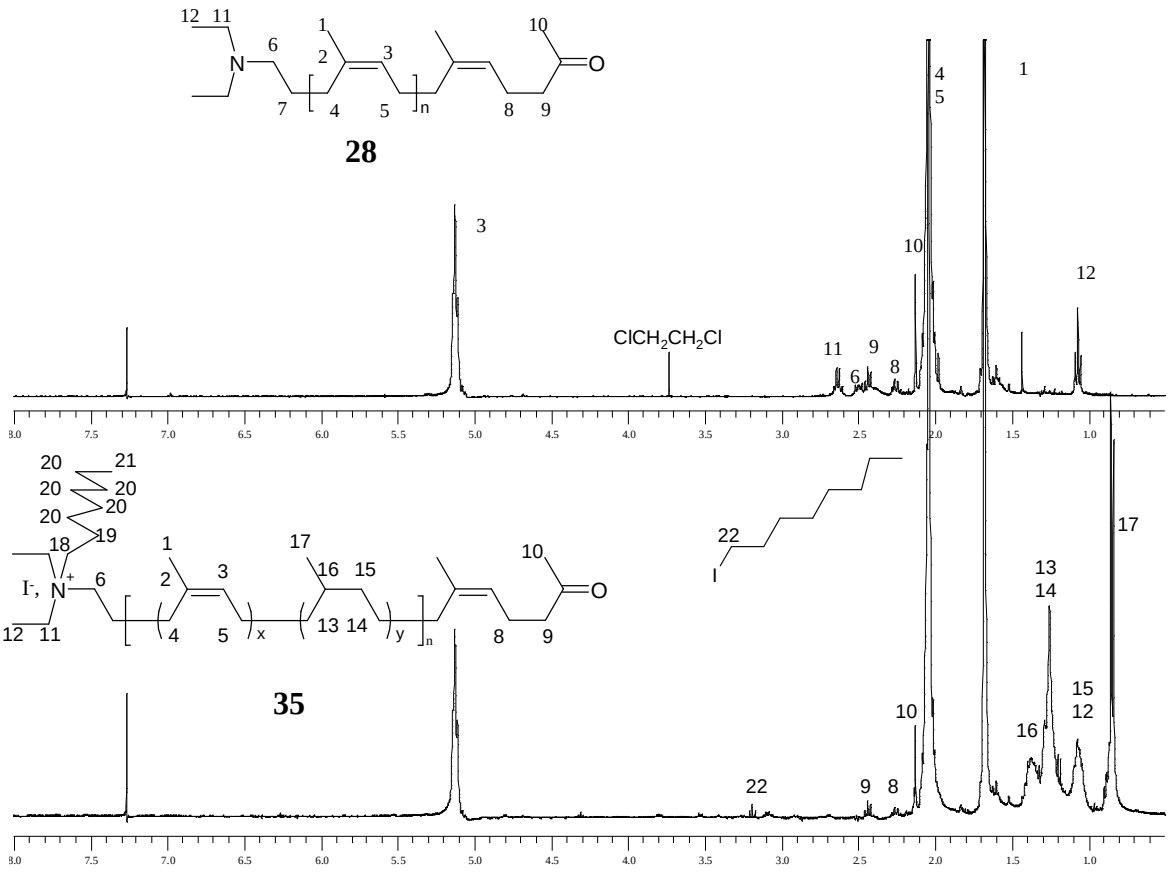




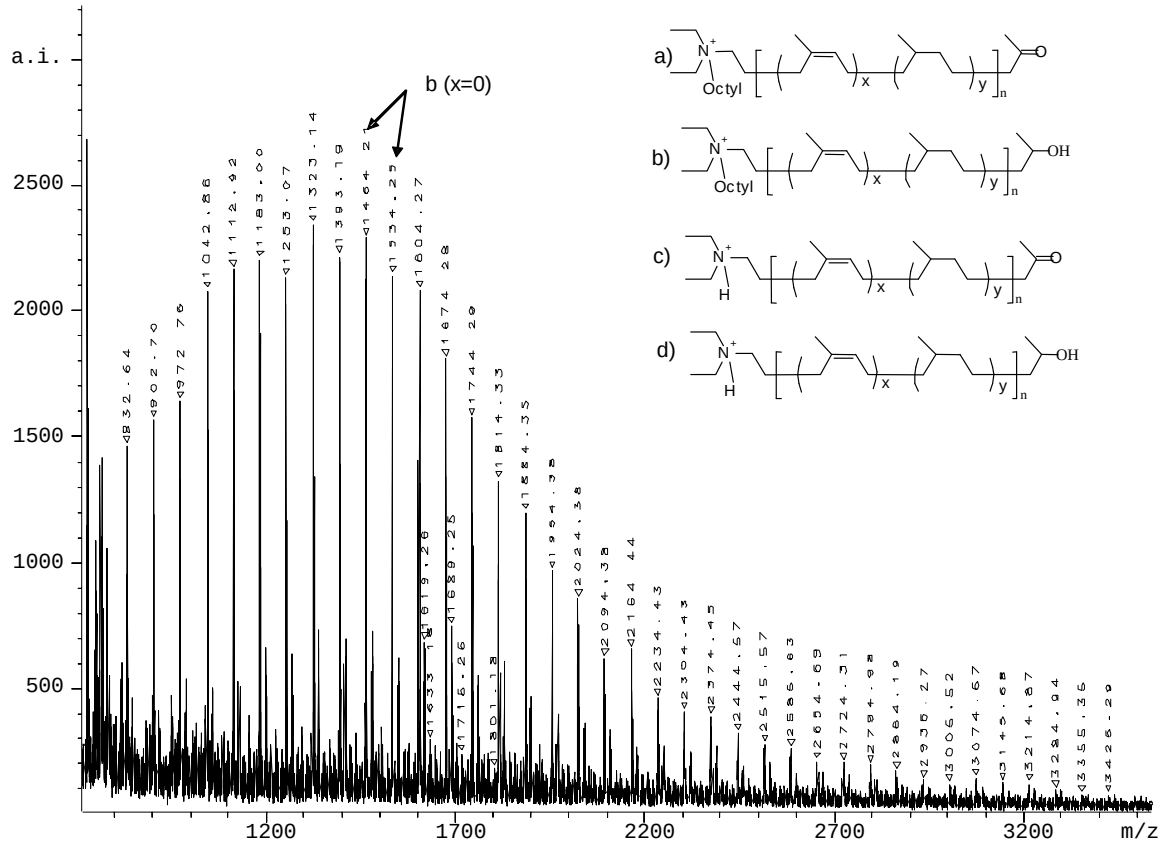


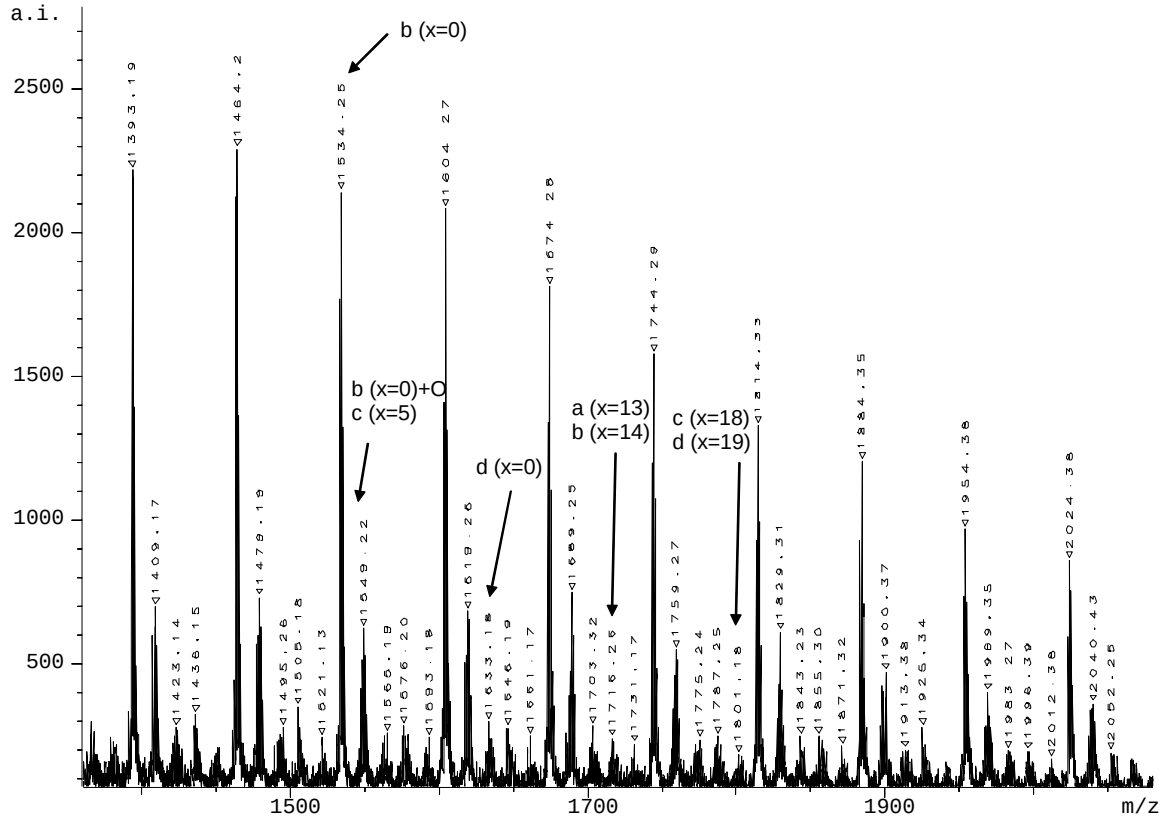
Annexe II.11 Spectrogramme MALDI TOF MS du composé **33** et Spectre de RMN ^{1}H du composé **35** comparé à celui de son précurseur **28**.



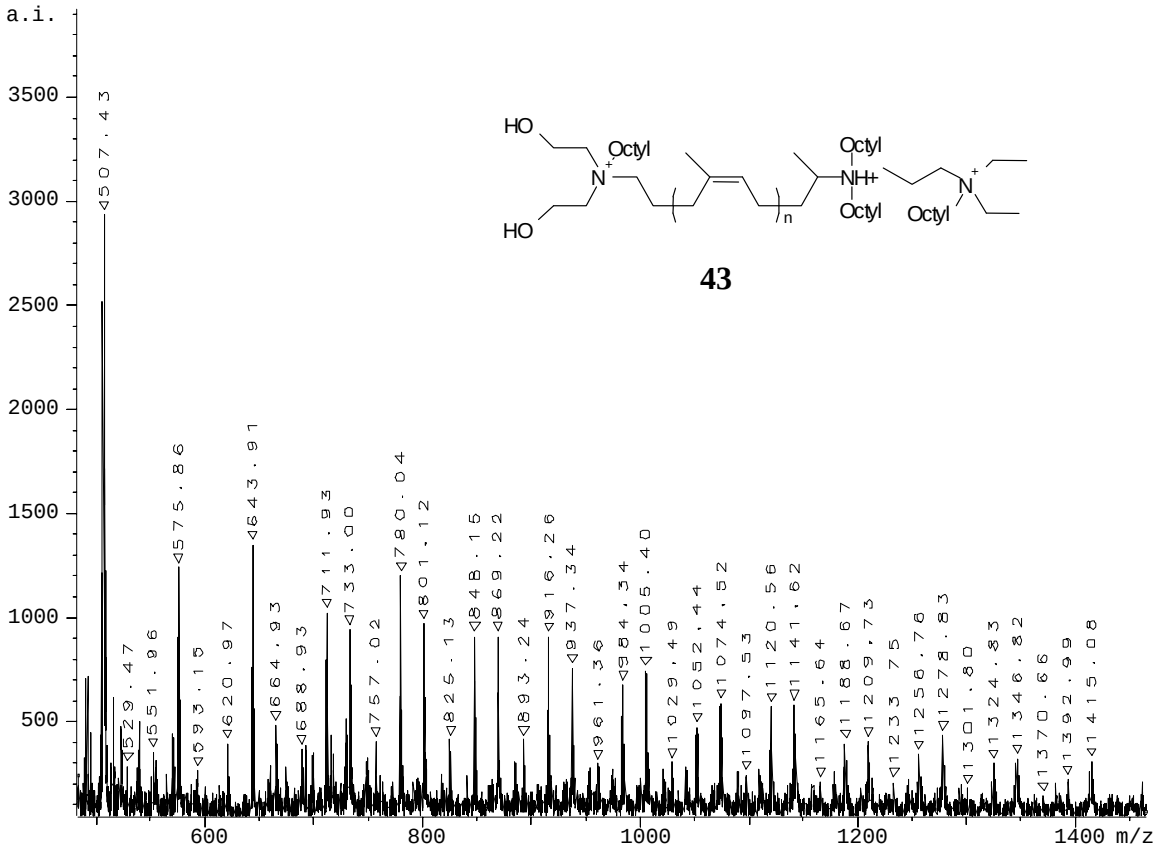


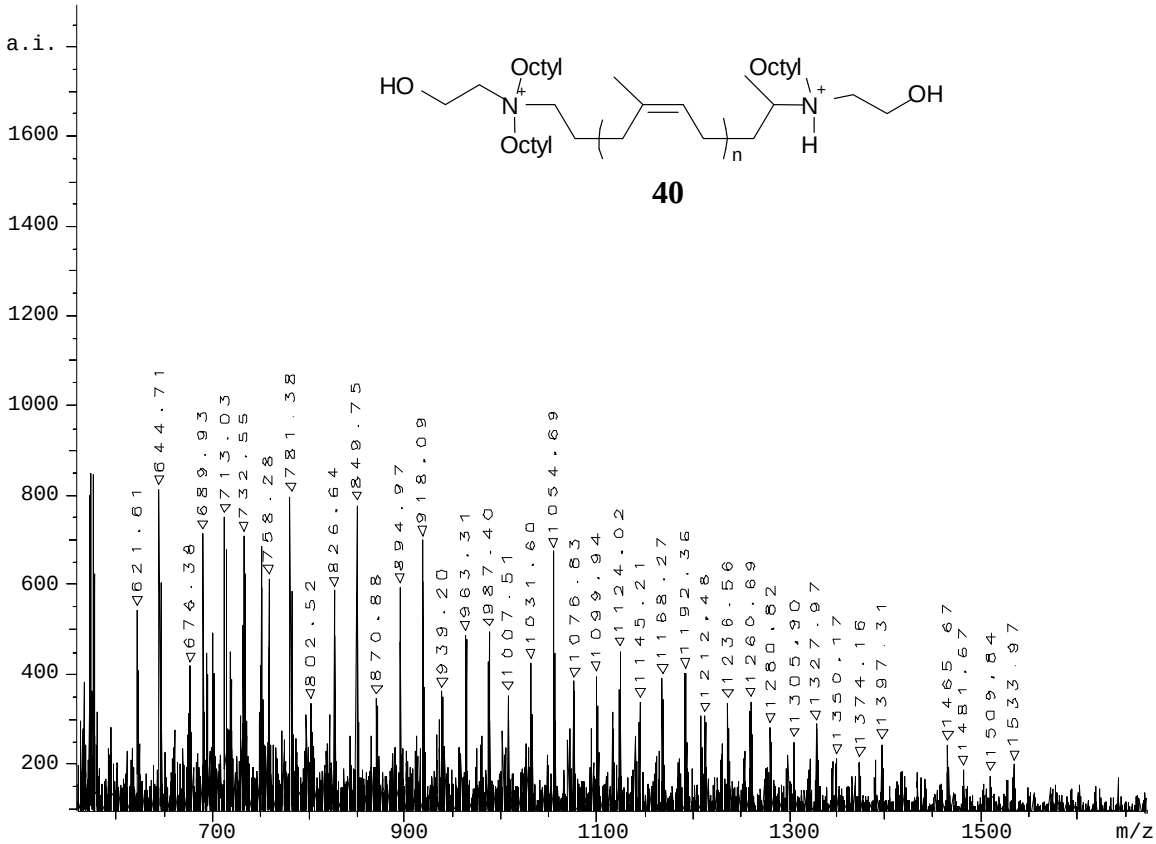
Annexe II.12 Spectrogramme MALDI TOF MS du composé **35**.



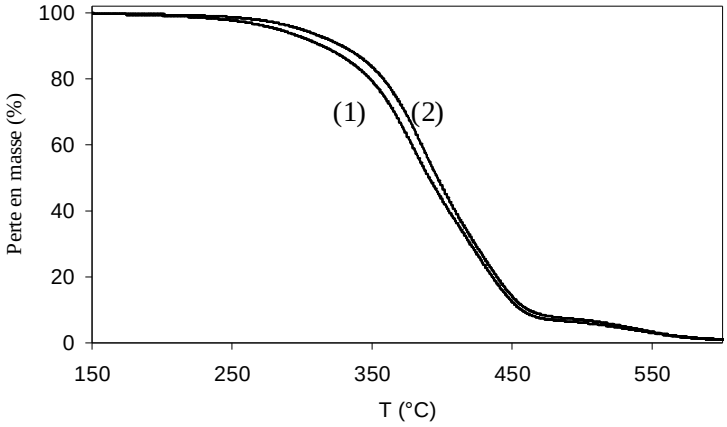


Annexe II.13 Spectrogramme MALDI-TOF MS des composés **43** et **40**.

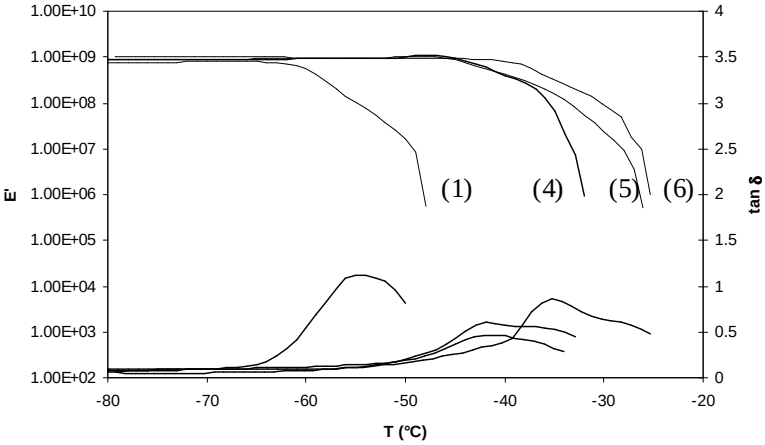




Annexe III.1 stabilité thermique et comportement thermo-mécanique de quelques précurseurs.

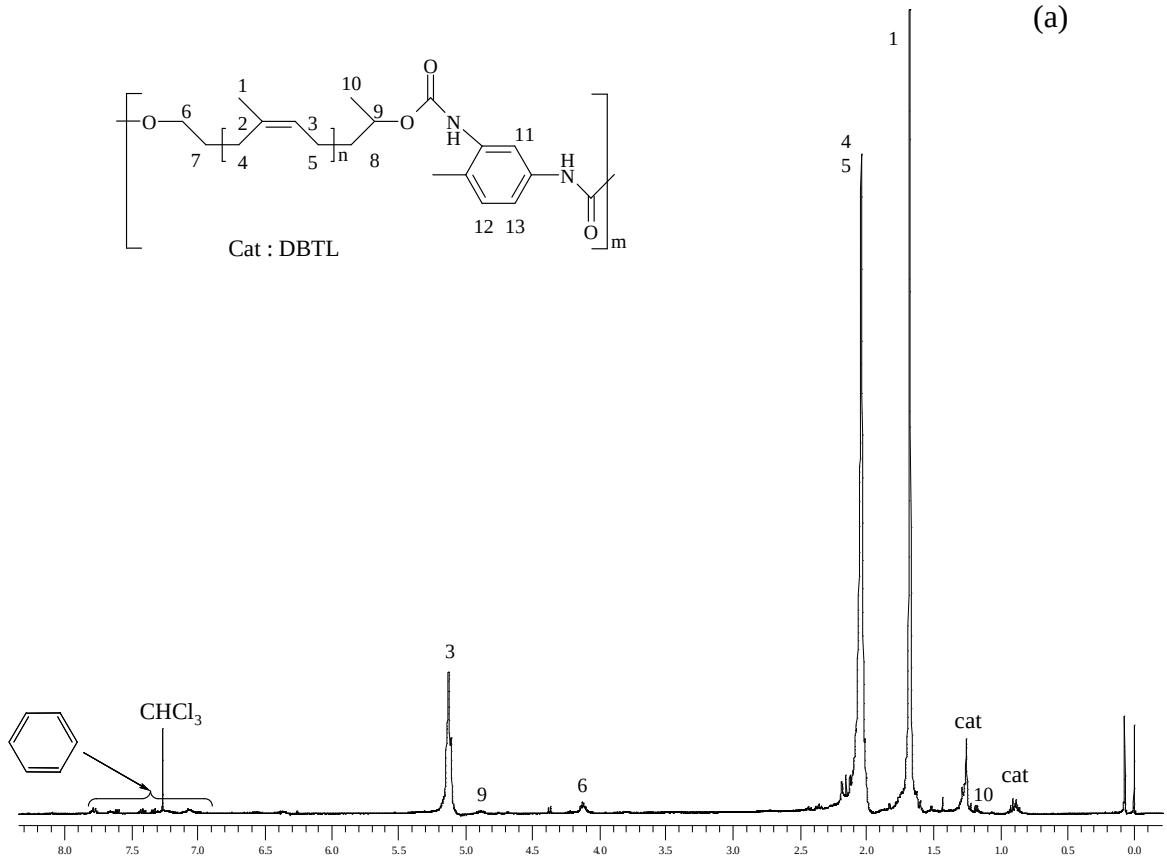


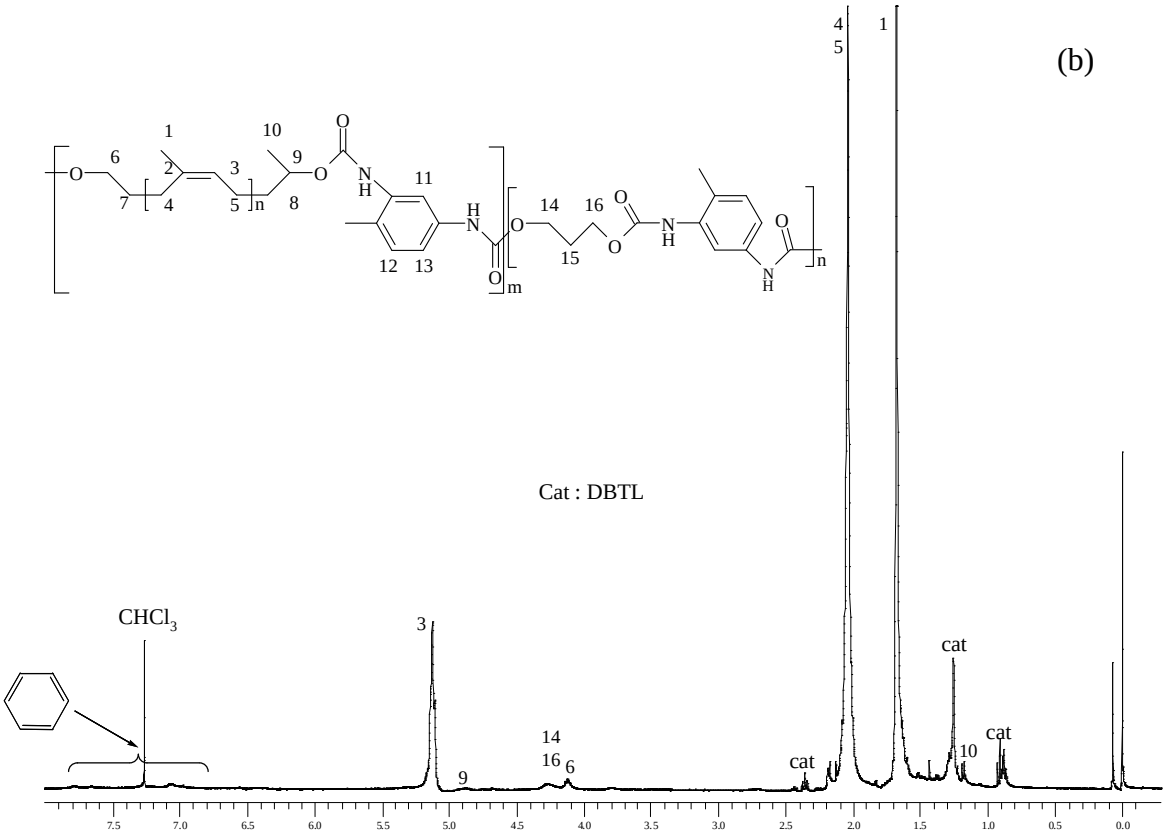
Dégradation thermique sous air du : (1) PIHT,1600 ; (2) PIHT,3600



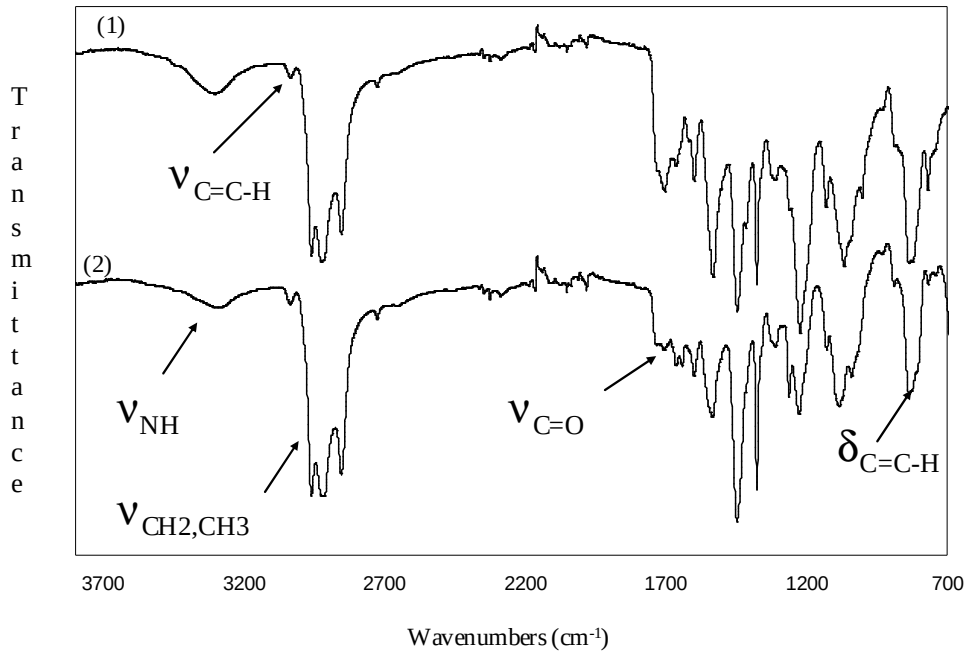
Comportement thermo-mécanique des oligomères époxydés : (4) PIHTE,10% ; (5) PIHTE,15% ; (6) PIHTE,20% comparé à celui du : (1) PIHT,1600.

Annexe III.2 Spectres de RMN ^{1}H de quelques polyuréthanes linéaires : (a) sans extenseur de chaîne ; (b) avec extenseur de chaîne.

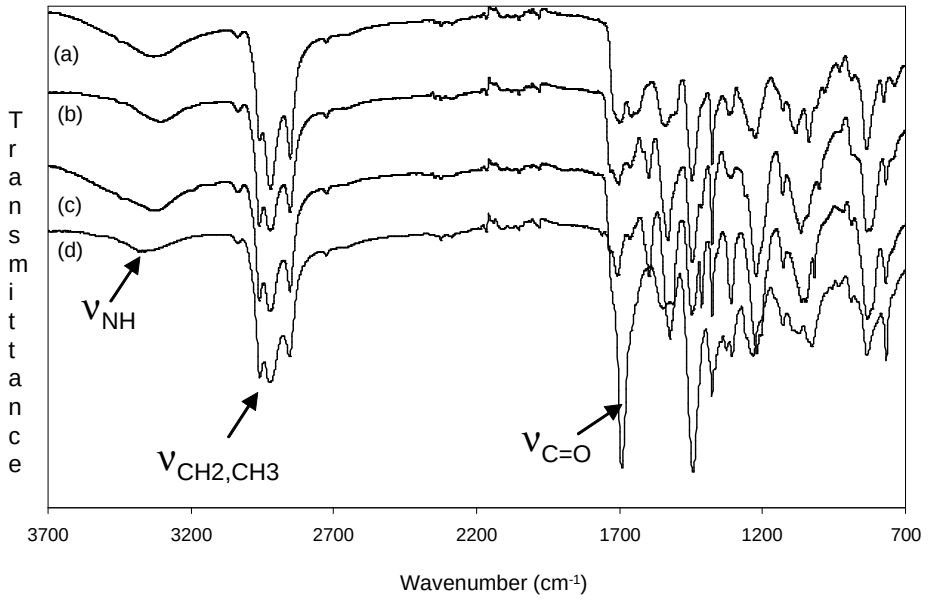




Annexe III.3 Spectres IRTF-ATR de quelques élastomères de polyuréthane obtenus.

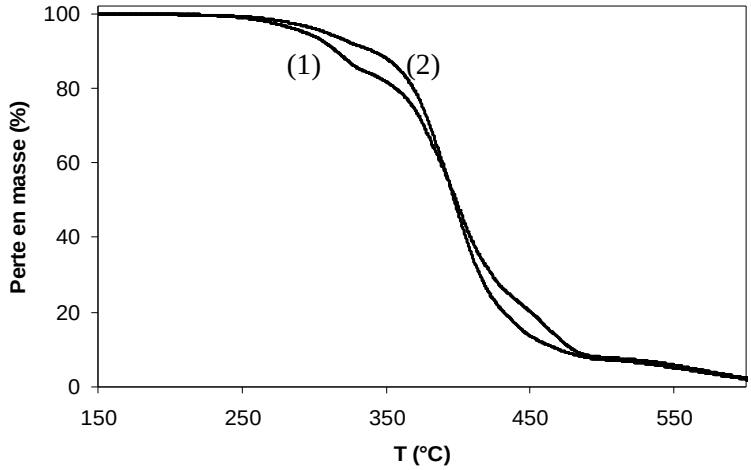


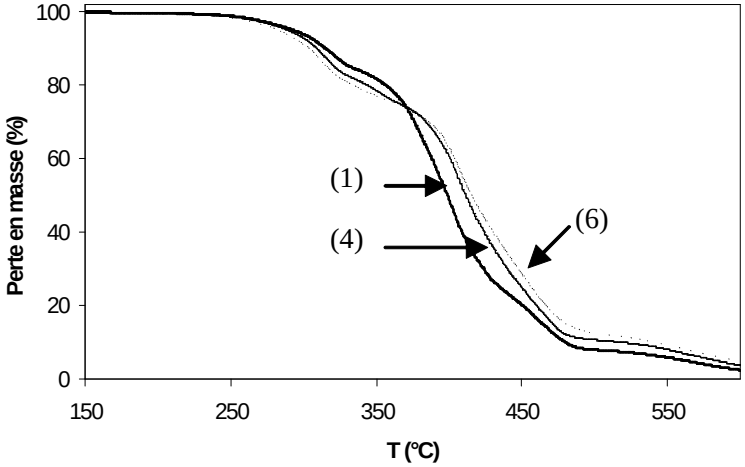
(1) PU1 (2) PU2

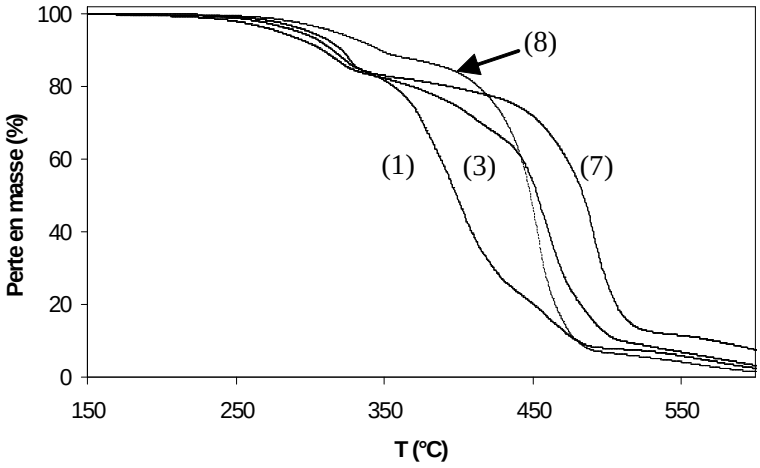


(a) PU28 (b) PU1 (c) PU18 (d) PU33

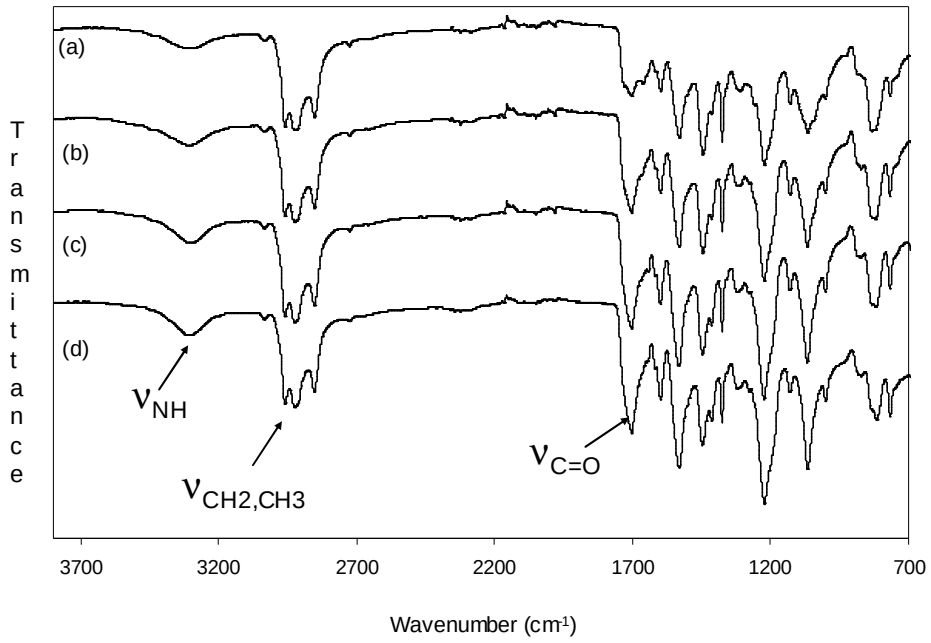
Annexe III.4 Courbes obtenues en ATG de quelques élastomères de polyuréthane : (1) PU1 ; (2) PU2 ; (3) PU3 ; (4) PU4 ; (6) PU6 ; (7) PU7 ; (8) PU8.



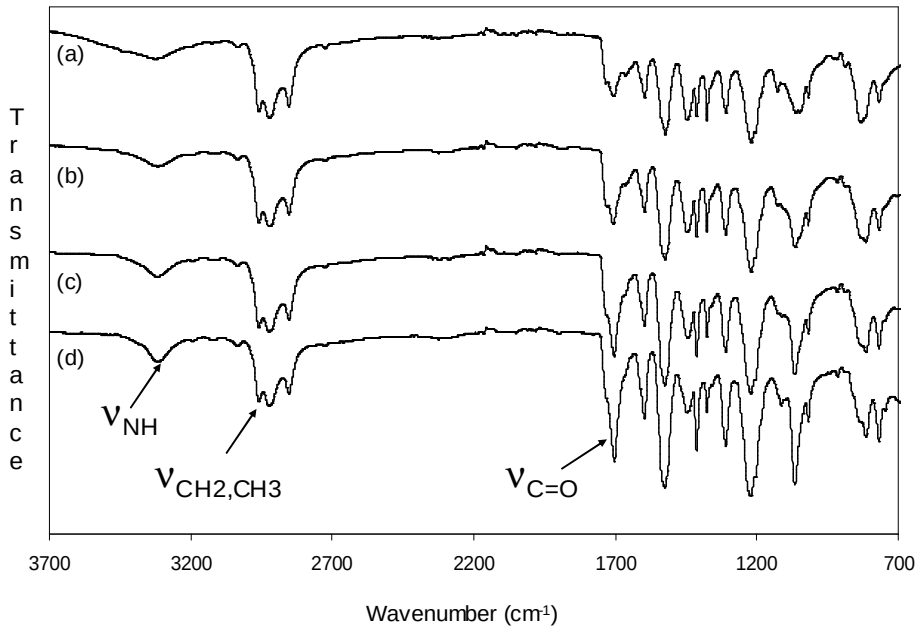




Annexe III.5 Spectres IRTF-ATR de quelques polyuréthanes thermoplastiques montrant l'augmentation de l'intensité des bandes $\nu_{C=O}$ en fonction de la concentration en segments durs.

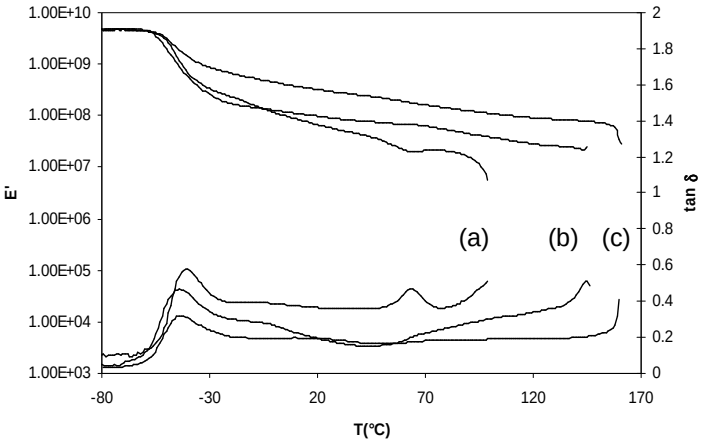


(a) PU1 ; (b) PU15 ; (c) PU16 ; (d) PU17

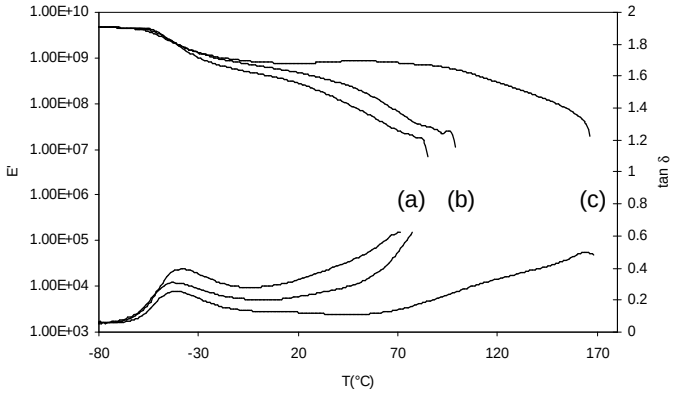


(a) PU18 ; (b) PU20 ; (c) PU21 ; (d) PU22

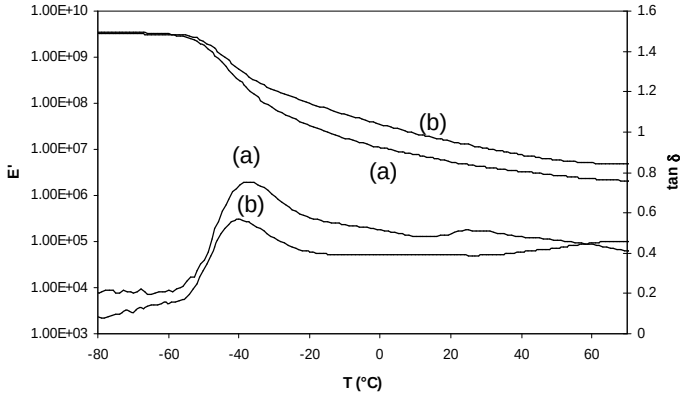
Annexe III.6 Comportement thermo-mécanique de quelques polyuréthanes thermoplastiques.



(a) PU20 ; (b) PU21 ; (c) PU22

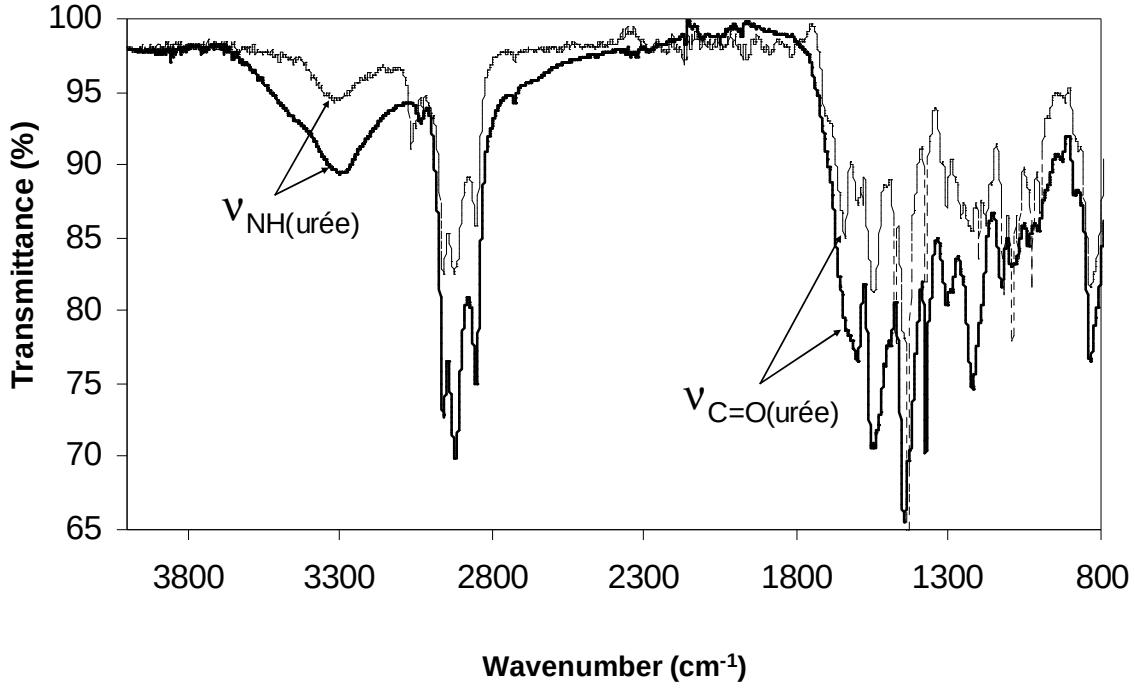


(a) PU30 ; (b) PU31 ; (c) PU32



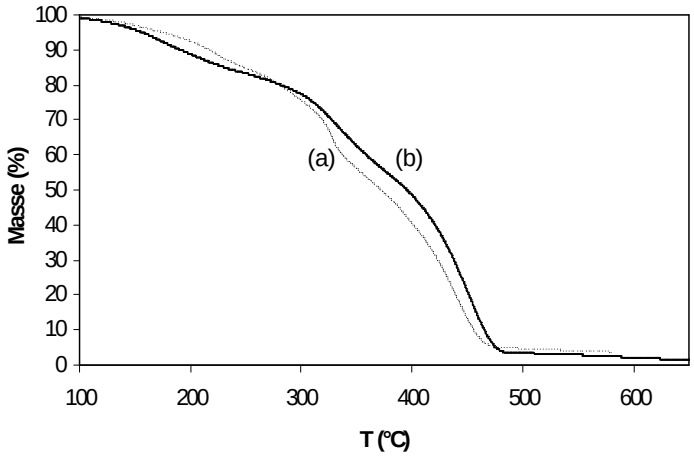
(a) PU28 ; (b) PU29

Annexe III.7 Spectres IRTF-ATR des polyurées obtenues.

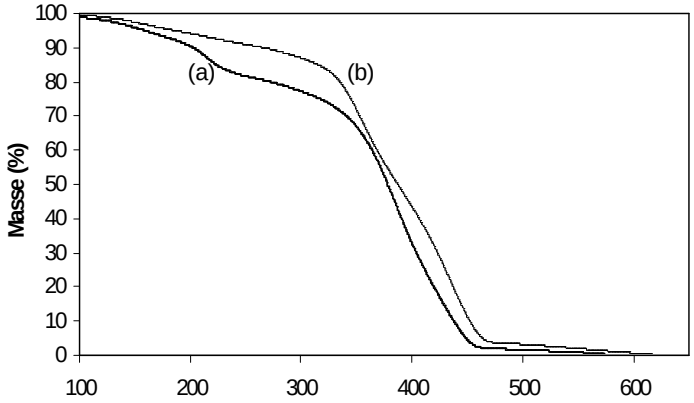


(-------) Polyurée à base du précurseur **16** (PUR16) ; (_____) Polyurée à base du précurseur **13** (PUR13)

Annexe IV.1 Stabilité thermique des cationomères sous azote.

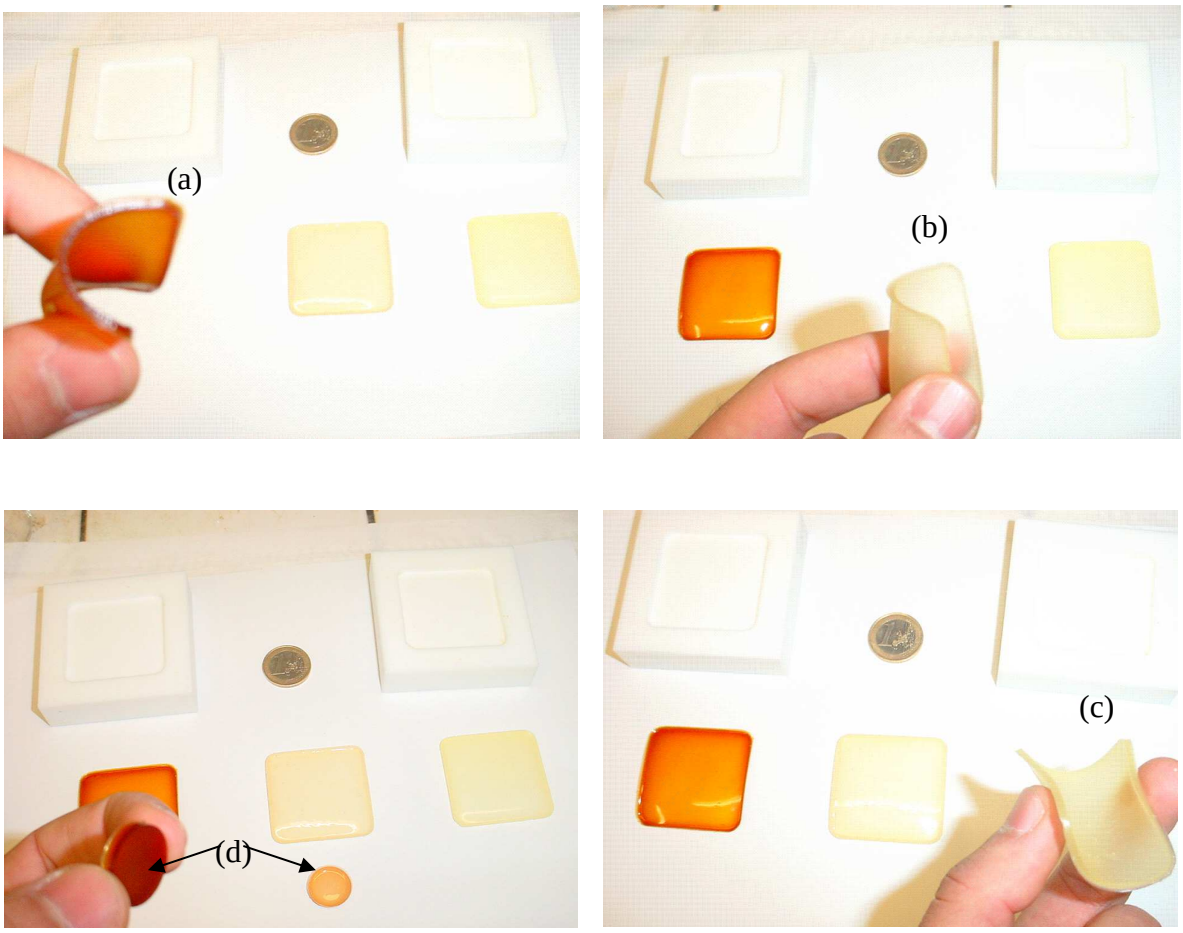


(a) CAT3 (b) CAT2

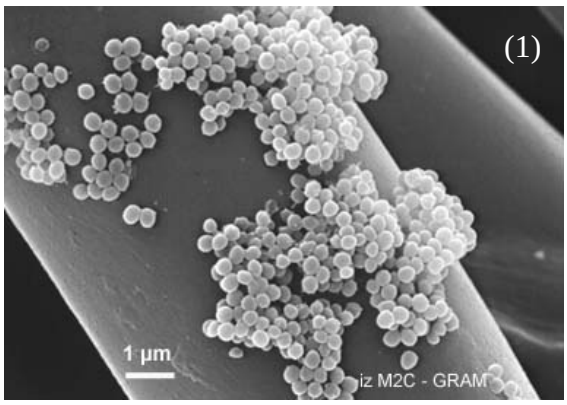


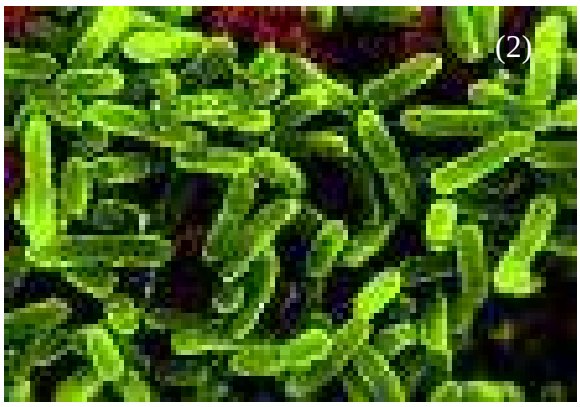
(a) CAT1A (b) CAT1B

Annexe IV.2 Aspect physique de quelques matériaux polyuréthane obtenus : (a) PU(CAT2) (b) PU(PIHT) (c) PU(PIHTE) (d) matériaux pour l'analyse DMTA.

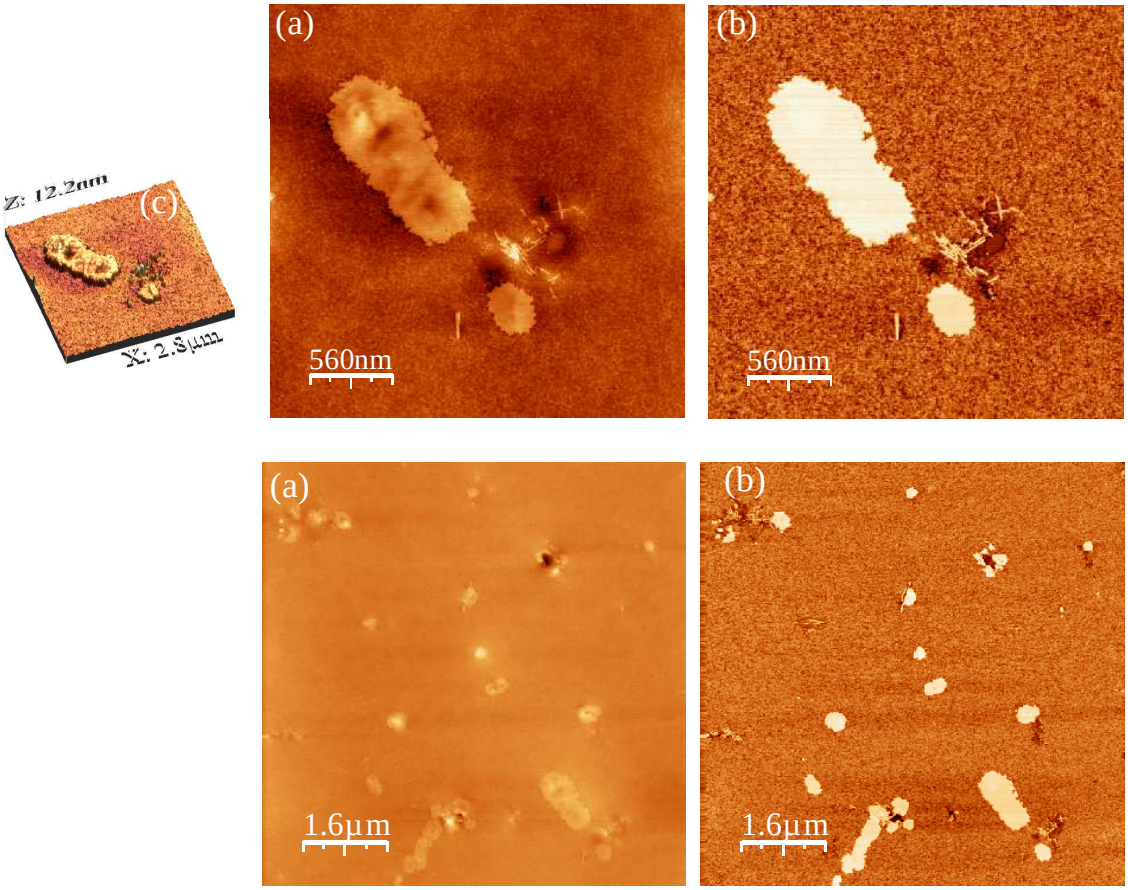


Images microscopiques des souches bactériennes utilisées : (1) *Staphylococcus epidermidis* (2) *Pseudomonas aeruginosa*.

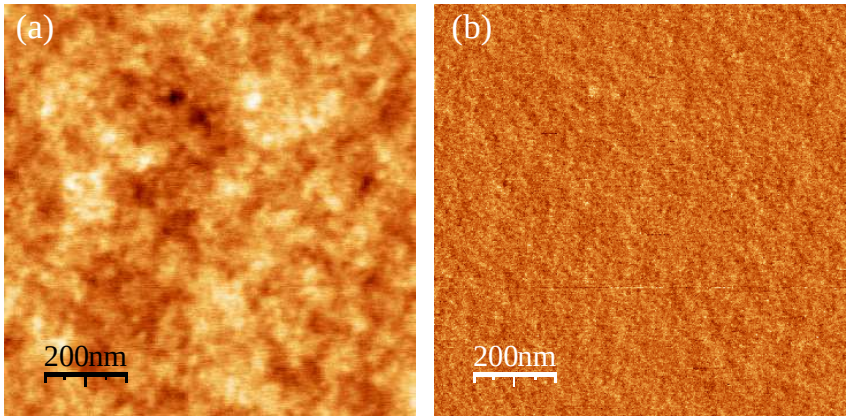




Annexe IV.3 Images AFM de quelques polyuréthanes et copolyuréthanes ioniques.

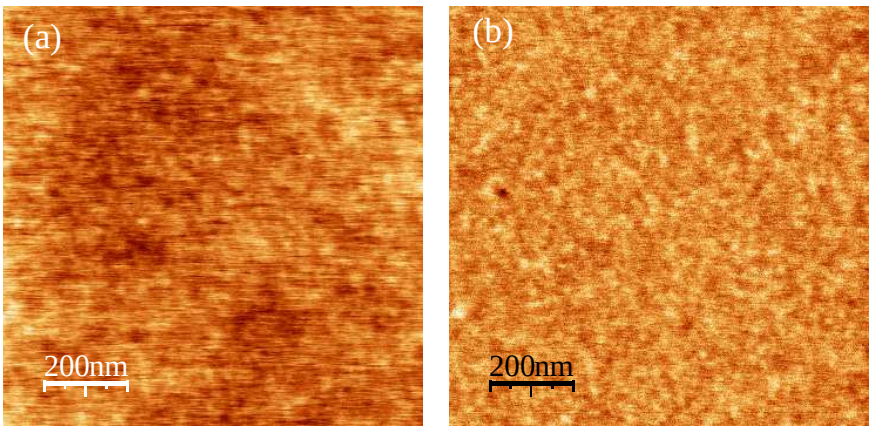


Images d'autres zones explorées en AFM sur des échelles différentes du Copo 1-2 (rugosité = 3 Å) en mode : (a) topographie (b) phase (c) topographie en 3D.



Images obtenues en AFM du Copo 2-3 (rugosité = 3,2 Å) en mode: (a) topographie (b) phase.

Annexe IV.4 Images AFM de quelques polyuréthanes et copolyuréthanes ioniques.



Images obtenues en AFM du Copo 0-1A (rugosité = 3,1 Å) en mode : (a) topographie (b) phase.

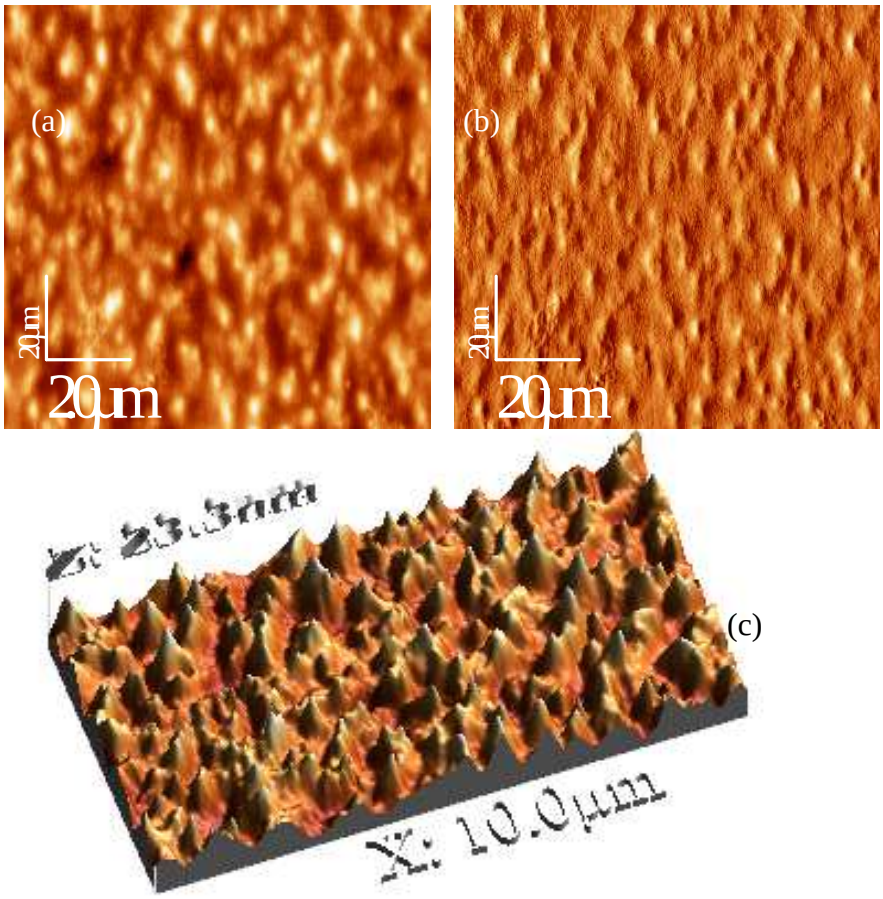
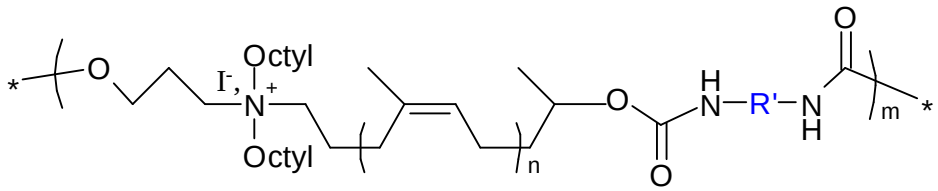
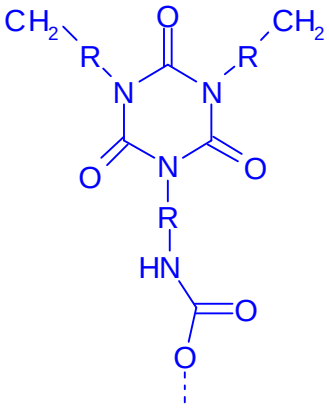


Image obtenues en AFM du Copo 0-3 sans DBTL (rugosité = 33 Å) en mode : (a) topographie (b) phase (c) topographie en 3D.

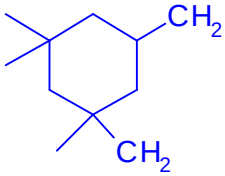
Annexe IV.5 Exemples de structures chimiques des polyuréthanes et copolyuréthanes obtenus.

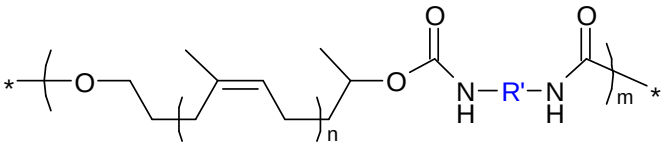


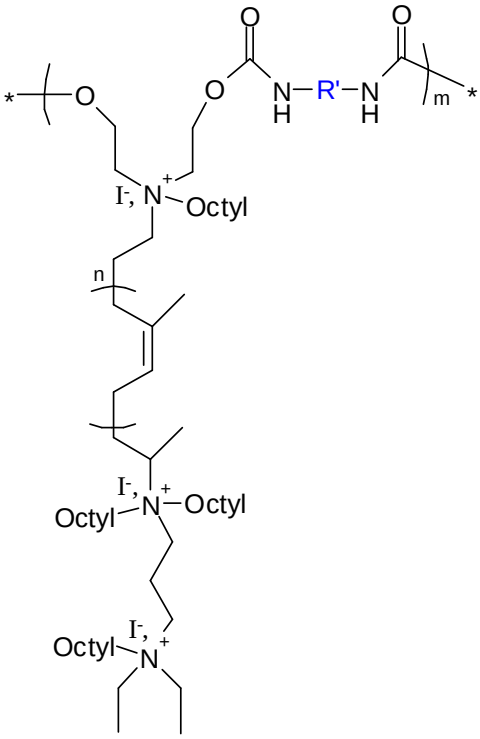
AVEC R' :



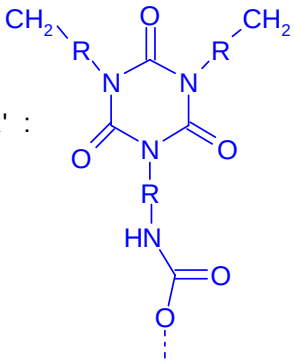
R :



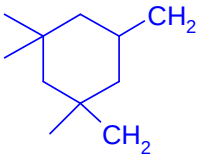




AVEC R' :

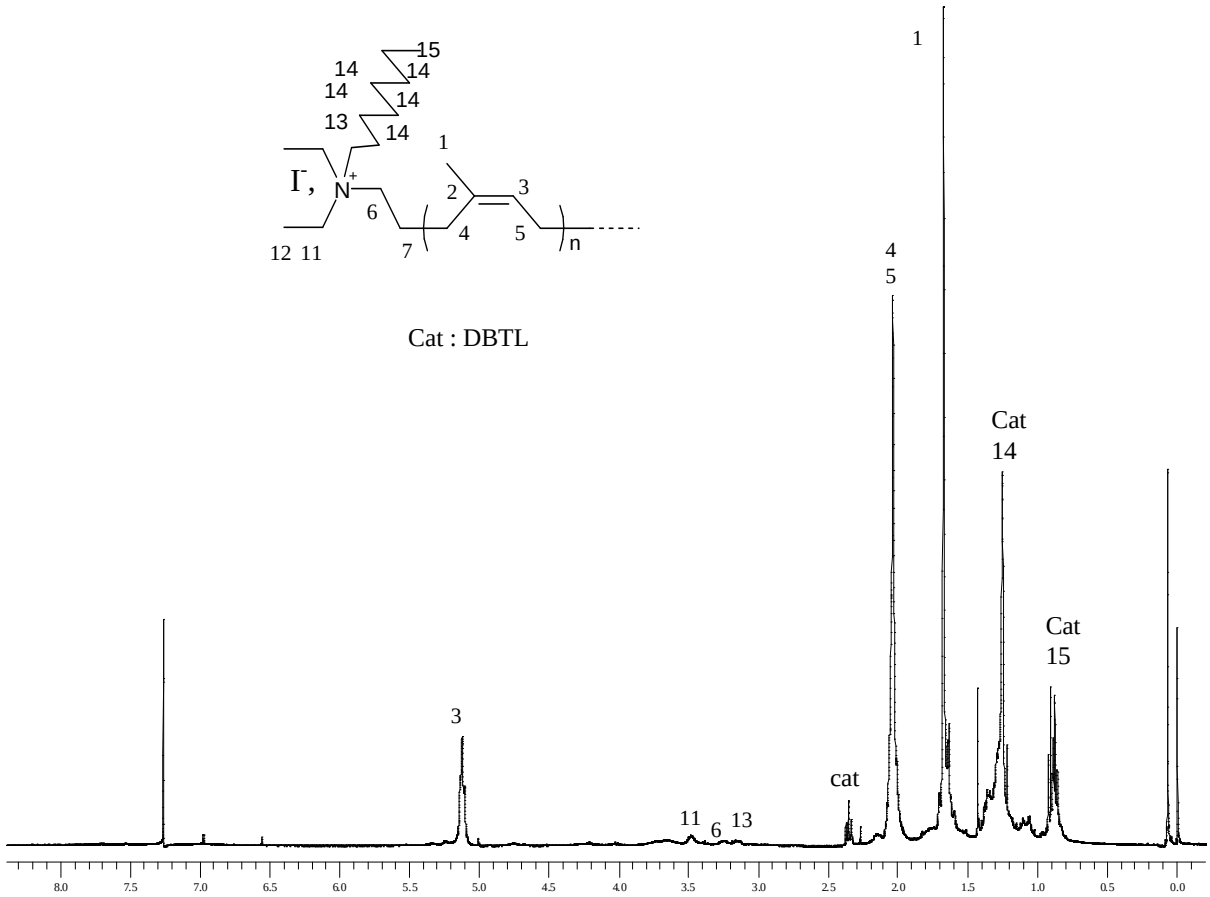


R :

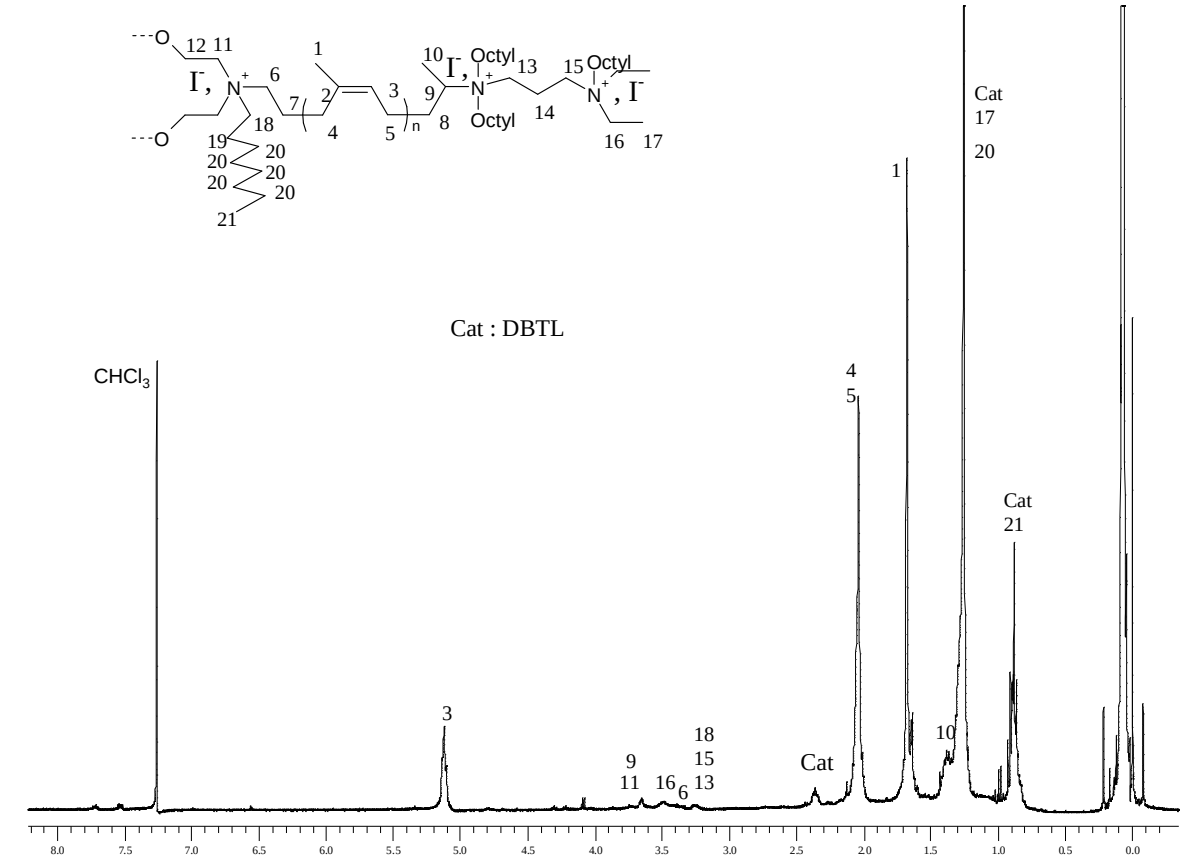


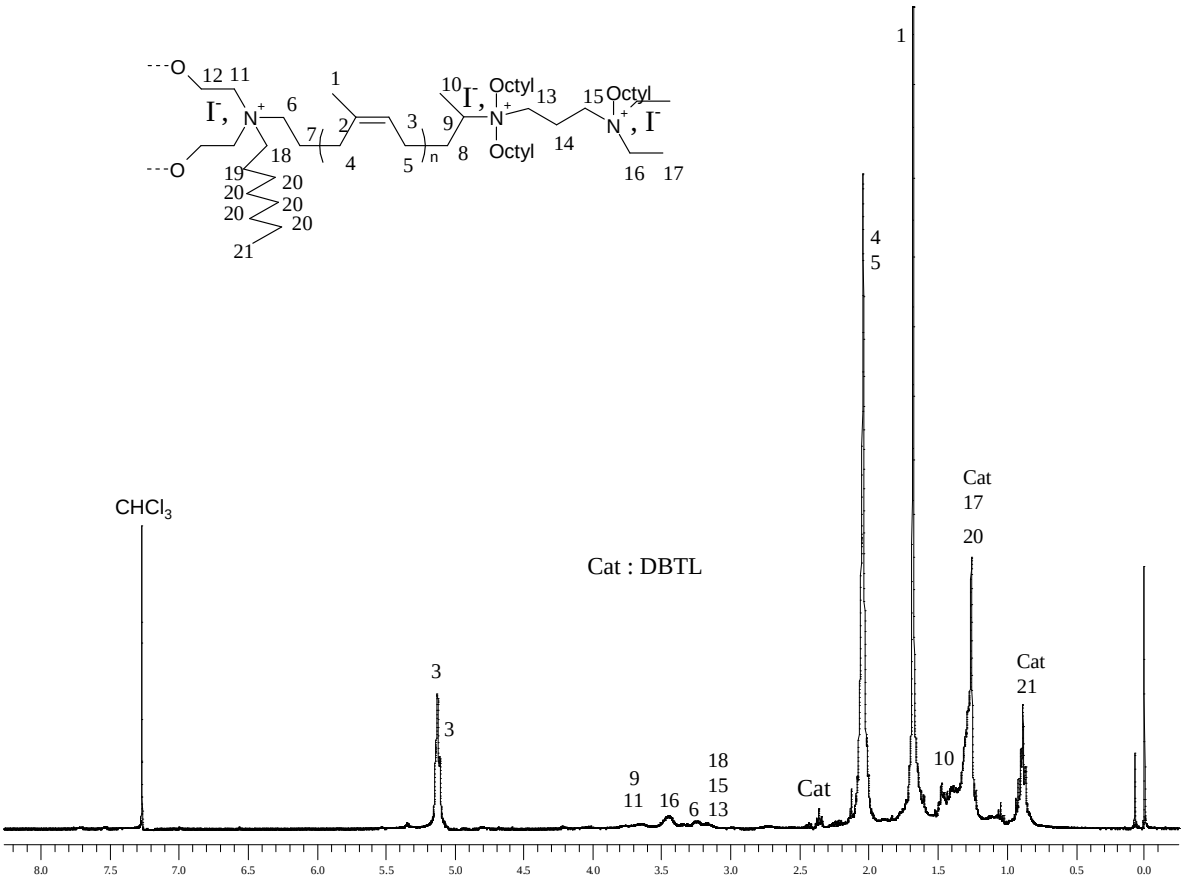
Annexe IV.6 Résultats des analyses en CES et en RMN ^{1}H des parties solubles des copolyuréthanes présentant des propriétés bactéricide.

Code du polymère	Grandeurs molaires moyennes de la partie soluble		
	$\overline{M_n}$	$\overline{M_w}$	Ip
Copo 0-3	1020	1700	1,7
Copo 0-1A	1860	2400	1,3
Copo 2-3	1350	2290	1,7
Copo 1B-3	1290	2600	2,0

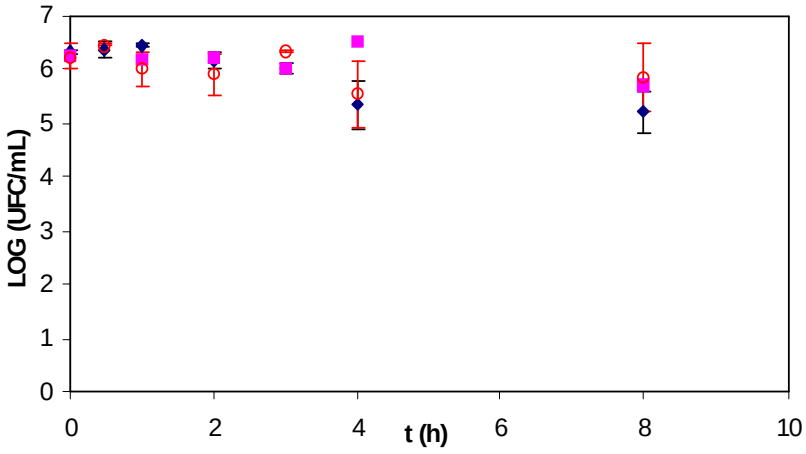


Annexe IV.7 Résultats des analyses et en RMN ^{1}H des parties solubles des copolyuréthanes présentant des propriétés bactéricides.

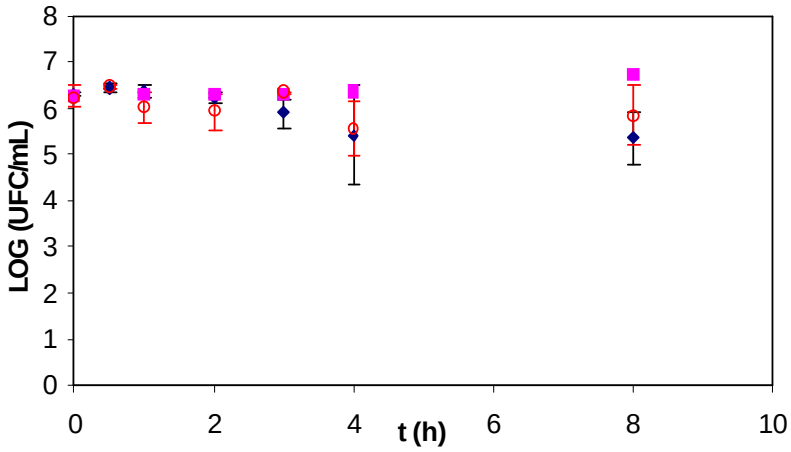




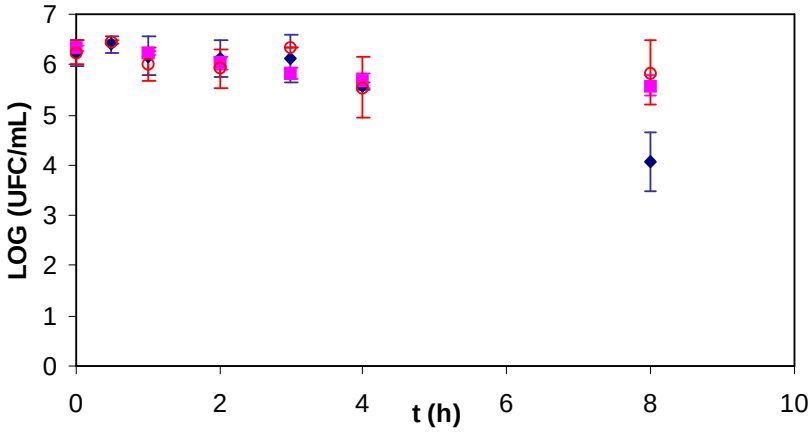
Annexe IV.8 Suivis de la culturabilité des *P. aeruginosa* en présence et en absence (témoin) de quelques matériaux. Influence de l'extraction de la partie soluble des matériaux.



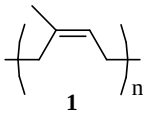
(♦) COPO 0-3 avant extraction (■) COPO 0-3 après extraction (○) Témoin



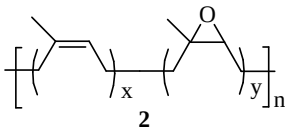
(♦) COPO 2-3 avant extraction (■) COPO 2-3 après extraction (○) Témoin



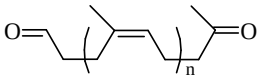
(♦) COPO 0-1 avant extraction (■) COPO 0-1 après extraction (○) Témoin



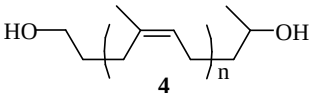
1



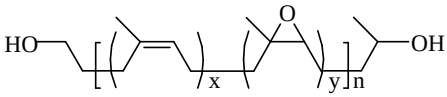
2



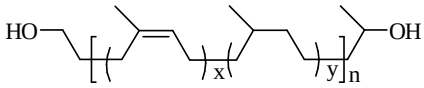
3



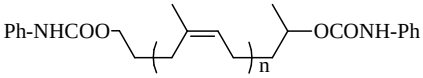
4



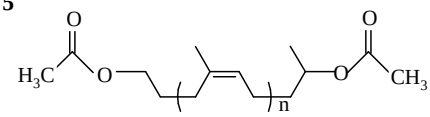
5



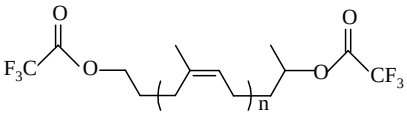
6



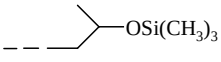
7

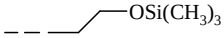


8

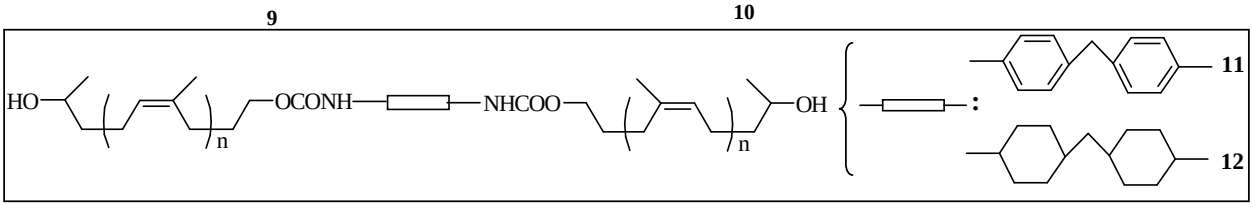


9



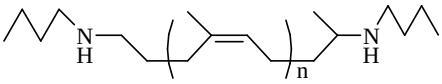


10

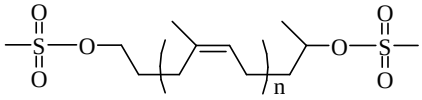


11

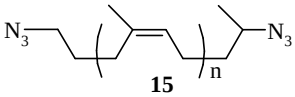
12



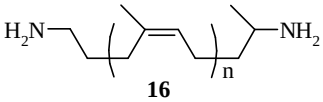
13



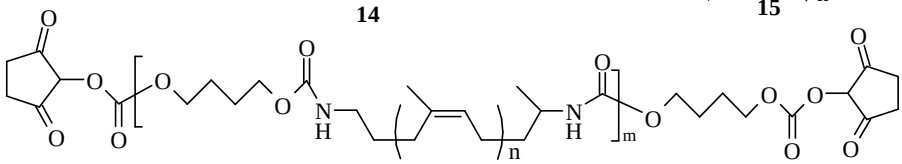
14



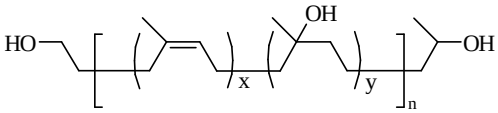
15



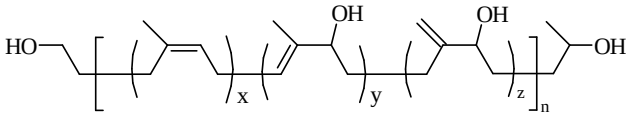
16



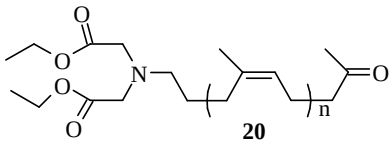
17



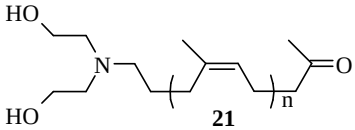
18



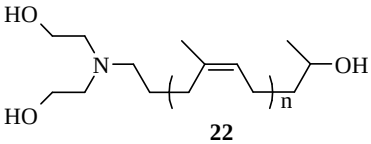
19



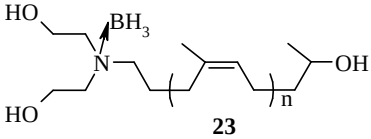
20



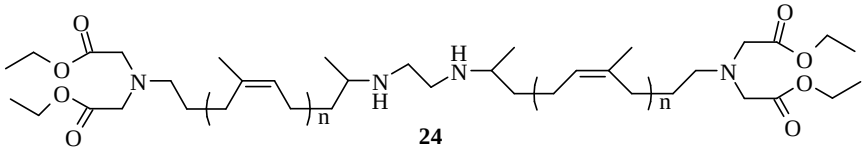
21



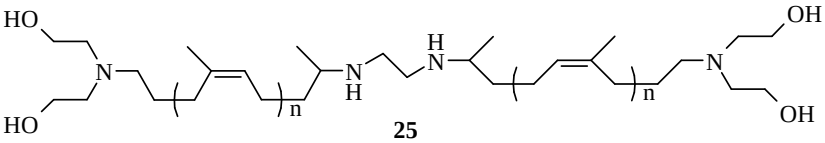
22



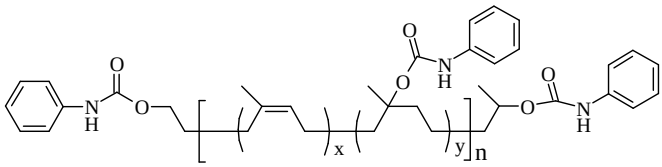
23



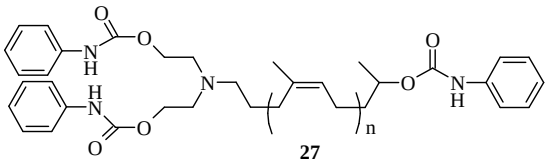
24



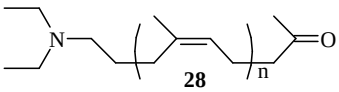
25



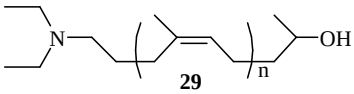
26



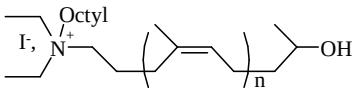
27



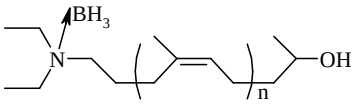
28



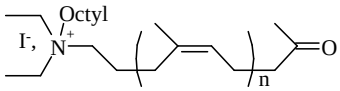
29



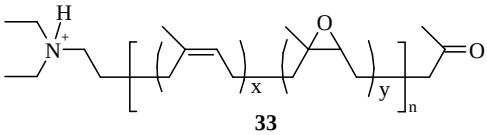
30



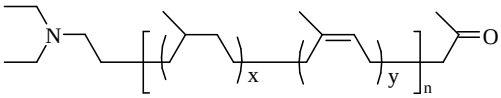
31



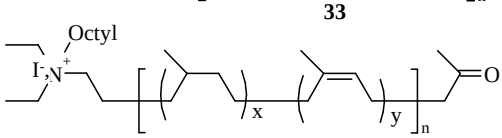
32



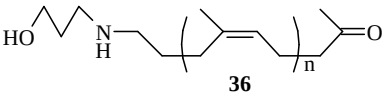
33



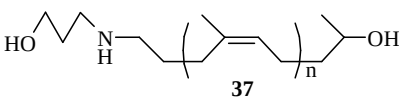
34



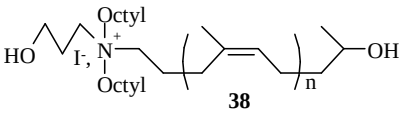
35



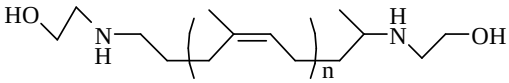
36



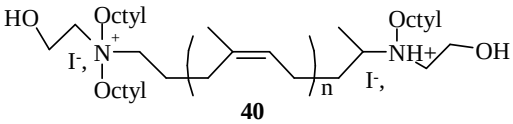
37



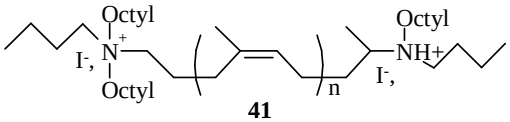
38



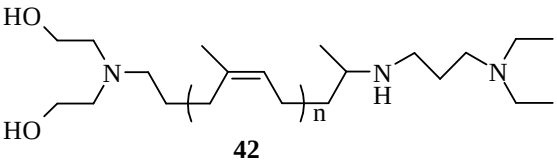
39



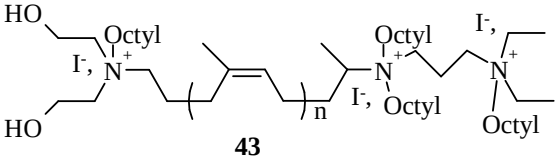
40



41



42



43