



Préparation de polyéthylènes portant des fonctions réactives en extrémité de chaînes et leur utilisation en tant qu'agents de couplage pour la conception de matériaux originaux à base de polyéthylène

Edgar Espinosa Rodriguez

► To cite this version:

Edgar Espinosa Rodriguez. Préparation de polyéthylènes portant des fonctions réactives en extrémité de chaînes et leur utilisation en tant qu'agents de couplage pour la conception de matériaux originaux à base de polyéthylène. Alimentation et Nutrition. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10292 . tel-00861178

HAL Id: tel-00861178

<https://theses.hal.science/tel-00861178>

Submitted on 12 Sep 2013

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.

N° d'ordre

Année 2011

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Soutenue le 1^{er} Décembre 2011

par

M ESPINOSA RODRIGUEZ Edgar

TITRE :

Préparation de polyéthylènes portant des fonctions réactives en extrémité de chaînes et leur utilisation en tant qu'agents de couplage pour la conception de matériaux originaux à base de polyéthylène

Directeur de thèse : **M. Christophe BOISSON**

JURY : M. E. DROCKENMULLER
M. D. GIGMES
M. P. LUTZ
M. F. D'AGOSTO
M. C. BOISSON

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. A. Bonmartin

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur G. Annat

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur D. Simon

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur J-F. Mornex

Secrétaire Général

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. Fleury

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Département GEP

Directeur : M. N. Siauve

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Département Physique

Directeur : Mme S. Fleck

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme le Professeur I. Daniel

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. Collignon

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Directeur : M. P. Fournier

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. Pignault

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. Bernard

Para mis Angeles, razón de mi existir :

Alicia, Anouchka y Sylvia

Je les aime....

Table des matières

Résumé	9
Introduction	13
Etude Bibliographique	
1. Synthèses de polyoléfines ayant une extrémité fonctionnelle	26
1.1. Réactions d'élimination en β	26
β -H transfert au centre métallique (unimoléculaire)	26
β -H transfert au monomère (bimoléculaire)	27
β -H transfert après insertion secondaire du propylène	27
β -Méthyle transfert au centre métallique	27
1.2. Utilisation d'agents de transfert	28
1.2.1. Transfert de chaîne à partir d'un agent de transfert organique	28
Les silanes	28
Les boranes	31
Le thiophène	32
-méthyl styrène / H₂	33
1.2.2. Transfert de chaîne à partir d'un agent de transfert organométallique	34
1.2.2.1. Transfert de chaîne irréversible	35
1.2.2.2. Transfert de chaîne réversible	36
Croissance Catalysée de Chaînes sur l'Aluminium	38
Croissance Catalysée de Chaînes sur le Magnésium	41
Croissance Catalysée de Chaînes sur le Zinc	43
« Chain Shuttling »	44
2. La fonctionnalisation post polymérisation	45
2.1. A partir d'extrémités insaturées	46
2.2. A partir de chaînes polymères liées à un métal	50
2.2.1. Alkylation par un groupement alkyle fonctionnel	50
2.2.2. Polymérisation vivante	51
2.2.3. Polymérisation par transfert de chaîne par coordination (PTCC)	51
Introduction d'une fonction alcool	51
Introduction d'une fonction halogénure	53
Introduction d'une fonction azoture	54
Introduction d'une fonction amine	55
Introduction d'une fonction thiol	55
Introduction d'une fonction acide	57
Introduction d'une fonction polymérisable	57
Conclusions	61
2. Polymérisation par transfert de chaîne par coordination et masses molaires élevées	65
Introduction	67
2.1. Système Cp[*]₂NdCl₂Li(OEt₂)₂ / MgR₂	69
2.1.1. Synthèse du précatalyseur (C ₅ Me ₅) ₂ NdCl ₂ Li(OEt ₂) ₂	69
2.1.2. Polymérisation de l'éthylène avec le système (C ₅ Me ₅) ₂ NdCl ₂ Li(OEt ₂) ₂ / MgR ₂	70
2.1.3. Effet de solvant dans le système Cp [*] ₂ NdCl ₂ Li(OEt ₂) ₂ / MgR ₂	71
2.2. Système dibenzyl bis(phenoxyimine)Zr / [CPh₃][B(C₆F₅)₄] / ZnEt₂	74
2.2.1. Synthèse du composé bis(phenoxyimine) Zr	75

2.2.2. Polymerisation de l'éthylène avec le système dibenzyl bis(phenoxyimine) Zr / [CPh ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] / ZnEt ₂	76
Conclusions	79
3. Polyéthylènes modifiés par cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen	81
Introduction	83
3.1. Synthèses d'un α-porphyrine-polyéthylène	84
3.1.1. Porphyrine portant une fonction alcyne	84
3.1.2. Synthèse du PE-Por	84
3.1.3. Caractérisation du PE-Por	85
3.2. Synthèse de macro-agents RAFT de type polyéthylène	95
3.2.1. Synthèses des composés thiothiocarbonylés portant une fonction alcyne	97
Synthèse du S- <i>n</i> -Propyl-S'-propargyl-trithiocarbonate (Pg-TTC)	98
Synthèse du O-éthyl-S-propargyl-xanthate (Pg-X)	99
3.2.2. Macro-agents RAFT à base de polyéthylène	100
3.2.2.1. Synthèses d'un polyéthylène portant un groupe trithiocarbonate à une extrémité (PE-TTC)	101
3.2.2.2. Synthèses d'un polyéthylène portant un groupe xanthate à une extrémité (PE-X)	105
3.3. Synthèse de copolymères polyéthylène-<i>b</i>-polyisobutène	108
3.3.1. Polyisobutène fonctionnalisé par un groupement alcyne terminal	109
3.3.2. Synthèse du PE- <i>b</i> -PIB	109
3.3.3. Caractérisation des copolymères PE- <i>b</i> -PIB	110
3.3.4. Synthèse d'un copolymère triblocs PE- <i>b</i> -PIB- <i>b</i> -PE	115
Conclusions	117
4. Polyéthylènes modifiés par cyclo-addition Hetero Diels-Alder	121
Introduction	123
4.1. Synthèse d'un polyéthylène portant un cyclopentadiène terminal (PE-Cp)	126
4.2. Synthèses de Poly(éthylène)- <i>bloc</i> -Poly(acrylate d'isobornyle) (PE- <i>b</i> -PiBoAc) et de Poly(éthylène)- <i>bloc</i> -Poly(styrène) (PE- <i>b</i> -PS) par la technique RAFT HDA	131
Conclusions	138
Conclusions Générales	141
Partie Expérimentale	149
Annexes	147
Partie expérimentale	149
Publications	161

Résumé

Le polyéthylène (PE) est omniprésent dans notre vie de tous les jours, et ce principalement car il présente des propriétés thermiques et mécaniques qu'on ne retrouve pas dans d'autres polymères. Cependant, sa très faible réactivité chimique fait qu'il est difficile de l'incorporer dans des architectures macromoléculaires plus complexes qui pourraient profiter de ces propriétés uniques. La modification de polymères fonctionnels en extrémité de chaîne par des réactions de couplage efficaces est un outil très utilisé pour la conception d'architectures macromoléculaires. Parmi les différentes réactions envisageables, la réaction de cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen entre un azoture et un alcyne est actuellement très utilisée dans le domaine des polymères pour lier des polymères entre eux. Une autre méthode performante est le couplage par une réaction d'addition de type hétéro Diels-Alder (HDA) entre un diène et un dithioformate. L'objectif de ce travail de thèse est dans un premier temps d'identifier un système de polymérisation catalytique de l'éthylène qui permette de synthétiser du polyéthylène de masse molaire variable et comportant à une extrémité une fonction réactive. Puis, cette extrémité réactive est mise à profit dans des réactions de couplage efficaces comme celles mentionnées plus haut pour la synthèse d'architectures macromoléculaires incorporant des segments de PE.

Polyethylene (PE) is a polymer of great importance in our everyday life due to its unique thermal and mechanical properties. However, it suffers from lack of reactivity that prevents to introduce it into more complexed architectures the final properties of which would benefit from these unique features. The modification of end-functionalized polymers through orthogonal and efficient coupling reactions is a powerful and widely used tool for the design of various macromolecular architectures. In today's polymer science the copper catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) is the most frequently used « click » reaction. Another efficient coupling method is the hetero Diels-Alder (HDA) reaction between a diene end-functionalized polymer and the electron deficient dithioester end-group of a polymer synthesized by reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. Our first aim was to find and optimize the best ethylene catalytic polymerization system that would allow to produce PE with different molar masses and end functional groups. In a second step, we tried to introduce polyethylene segments in macromolecular architectures by taking advantage of the best attributes of the aforementioned coupling reactions.

Glossaire

Généralités

Tout au long du manuscrit, les compositions des polymères ou les rapports entre les quantités de réactifs sont donnés en pourcentage molaire.

Pour plus de lisibilité, les longueurs de liaison et les angles ne sont pas à l'échelle sur les schémas.

Notations concernant les polymères et molécules

PE	Polyéthylène
R	Alkyle
BOMag	Butyl-octyl-magnesium
AlEt ₃	Tri-éthylaluminium
PO	polyoléfines
PP	polypropylène
COC	Cyclo-Oléfines Copolymères
Ln	Lanthanide
L _n	Ligand
P	Polymère
Me	Méthyle
MAO	Méthylaluminoxane
Cp	Cyclopentadienyle
Cp [*]	1,2,3,4,5-pentaméthyl-cyclopentadienyle
Ph	Phényle
Bu	Butyle
CCC	Croissance de chaîne catalysée
PTCC	Polymérisation par transfert de chaîne par coordination
IBAO	Isobutylaluminoxane
TMA	Tri-méthylaluminium
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
$\bar{D}$	Dispersité
<i>a</i> PP	Polypropylène atactique
<i>i</i> PP	Polypropylène isotactique
EPDM	Copolymères éthylène-propylène-monomère diène
PgTTC	S- <i>n</i> Propyl S'-propargyl-trithiocarbonate
PgX	O-éthyl S-propargyl-xanthate
PMDETA	Pentaméthylènediéthyltriamine
PE-TTC	Polyéthylène portant un groupe trithiocarbonate terminal
PE-X	Polyéthylène portant un groupe xanthate terminal
PE-Por	Polyéthylène portant un groupe porphyrine terminal
TCE	Tetrachloroéthylène
C ₆ D ₆	Benzène deuterié
PIB	Polyisobutène
DMF	Diméthylformamide
HDA	Hétéro Diels-Alder

PS	Polystyrène
PS-Br	Polystyrène portant une fonction bromure terminal
PS-RAFT	Polystyrène portant un groupe RAFT terminal
PiBoAc	Poly(acrylate d'isobornyle)
PiBoAc-RAFT	Poly(acrylate d'isobornyle) portant un groupe RAFT terminal

Notations concernant les méthodes analytiques

DSC	Differential Scanning Calorimetry (Analyse par calorimétrie différentielle)
CES-HT	Chromatographie d'Exclusion Stérique à Haute Température
RMN	Résonnance Magnétique Nucléaire
TREF	Temperature rising elution fractionation (Fractionnement par élution à température croissante)
MALDI-ToF	Matrix assisted laser desorption/ionization-time of flight (spectromètre de masse couplant une source d'ionisation laser assistée par une matrice)
FTIR	Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier
COSY	Correlation Ordered Spectroscopy (Spectroscopie par corrélation ordonnée)
UV	Spectroscopie ultraviolet-visible

Introduction

La production de polyoléfines avoisine les 120 millions de tonnes par an et compte pour plus de la moitié de la production de thermoplastiques. Ces matériaux, composés uniquement d'atome de carbone et d'hydrogène possèdent d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques. Ils sont cependant très peu réactifs et présentent peu d'affinité avec d'autres matériaux plus polaires.

Afin d'élargir la chaîne d'applications des polyoléfines, la modification chimique des polyoléfines a constitué depuis plus de 50 ans, un challenge à la fois académique et industriel. En effet, l'introduction de fonctions polaires dans des chaînes de polyoléfines pourrait par exemple faciliter leur utilisation dans des mélanges de polymères ou dans le domaine des matériaux composites. Pour relever ce défi, il est important de comprendre comment ces polyoléfines sont préparées et sur quels leviers il est possible de jouer pour aller vers des polyoléfines fonctionnelles.

La production de polyoléfines fonctionnelles comme par exemple les copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), est réalisée par polymérisation radicalaire qui utilise des conditions de réactions dures (haute température et haute pression). Ce procédé donne lieu à l'obtention d'un polymère ramifié et ne permet pas le contrôle de la microstructure du polymère. Un contrôle fin de la synthèse d'une polyoléfine est permis uniquement via l'utilisation de catalyseurs métalliques de polymérisation.

La plupart des polyoléfines sont produites à l'aide de systèmes de polymérisation catalytique par chimie de coordination insertion (schéma 1). Parmi ceux-ci, les catalyseurs Ziegler/Natta sont par définition formés par la combinaison d'un complexe de métal de transition et d'un composé organométallique à base d'un métal d'un groupe principal. Cette combinaison conduit à la formation d'un catalyseur qui comporte une lacune de coordination et une liaison métal carbone. Les oléfines se polymérisent par la suite d'une succession d'étapes de coordination sur le métal de transition par le biais de la lacune électronique et d'insertion dans la liaison métal-carbone du catalyseur. Le caractère catalytique de la polymérisation vient de la présence de réactions de transfert qui permettent de libérer la polyoléfine du centre métallique et de régénérer une espèce active qui va être capable de créer une nouvelle chaîne. Ces réactions de transfert sont généralement de trois natures (i) hydrogénation (ii) β -H élimination ou (iii) réaction de transfert à un composé organométallique.

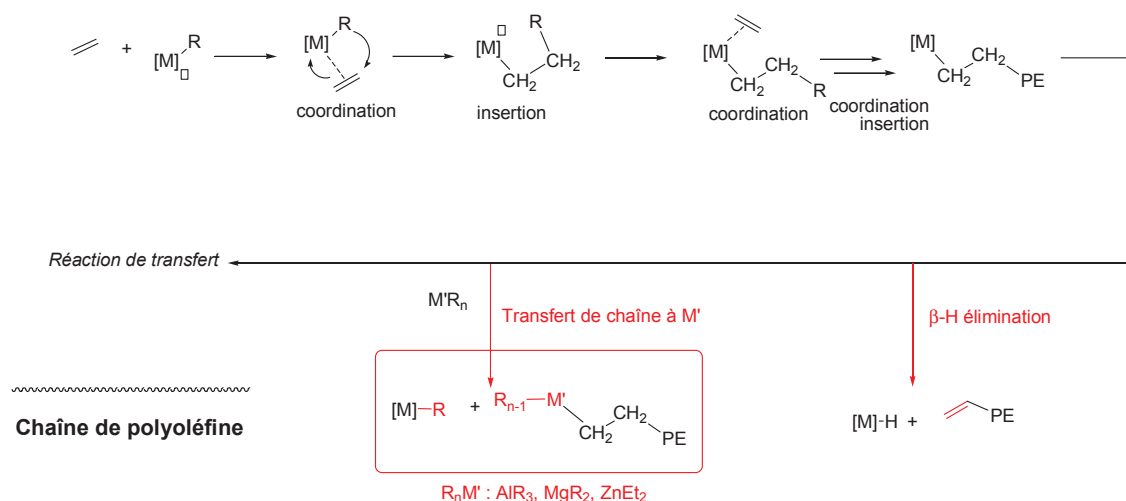


Schéma 1: Réaction de transfert à un composé organométallique du groupe principal ($\text{M}'\text{R}_n$) lors de la polymérisation par coordination insertion d'une oléfine en présence d'un catalyseur à base d'un métal de transition $[\text{M}]$.

Ainsi, pendant longtemps, le diéthyl-zinc (ZnEt_2) a été utilisé en présence de catalyseurs conventionnels de type Ziegler/Natta pour contrôler les masses molaires et la nature des extrémités de chaînes des polyoléfines à l'aide de réactions de transfert au Zn ^[1-4].

Au-delà des systèmes hétérogènes de type Ziegler/Natta, la dernière génération de catalyseurs Ziegler/Natta utilisent des complexes moléculaires très bien définis appelés catalyseurs mono-site (single site catalyst). Les plus populaires d'entre eux sont les métallocènes (groupe 4 et lanthanides) mais d'autres catalyseurs très efficaces ont également été décrits comme les complexes de bis(phenoxyimine) du groupe 4, les complexes phenoxy imines et α -diimine de nickel qui présentent d'excellentes activités en polymérisation des oléfines.^[5] Cette liste est loin d'être exhaustive et on comprend aisément qu'une large gamme de propriétés peut être obtenue en ajustant la nature du métal et/ou les propriétés électroniques et les effets stériques des ligands. En considérant la variété de structures possibles, il n'est pas surprenant de trouver des systèmes catalytiques présentant des comportements inhabituels vis-à-vis des réactions de transfert envers des composés organométalliques comme AlR_3 , MgR_2 ou ZnEt_2 .

Dans certains de ces systèmes, cette réaction peut par exemple être très rapide et réversible. Dans ce dernier cas, et en l'absence de tout autre réaction de transfert, la polymérisation peut être considérée comme « pseudo » vivante puisque les polymères alors formés présentent des distributions de masses molaires très étroites et des valeurs de masses molaires qui augmentent avec la conversion. Dans ces systèmes, le composé organométallique

joue le rôle d'agent de transfert réversible selon un mécanisme de transfert de chaîne dégénératif. Le système restant néanmoins un vrai système de polymérisation catalytique. Tout se passe donc comme si la croissance des chaînes avait lieu sur ce centre métallique et était catalysée par le métal de transition : c'est le concept de Croissance de Chaîne Catalysée (CCC)^[6] ou de Polymérisation par Transfert de Chaîne par Coordination (PTCC).

Les résultats pionniers dans ce domaine ont été rapportés par Mortreux et al.^[7, 8] qui ont décrit la polymérisation de l'éthylène conduite à 80°C à l'aide d'un catalyseur à base de néodyme utilisé en combinaison avec un composé dialkylmagnésium (schéma 2).

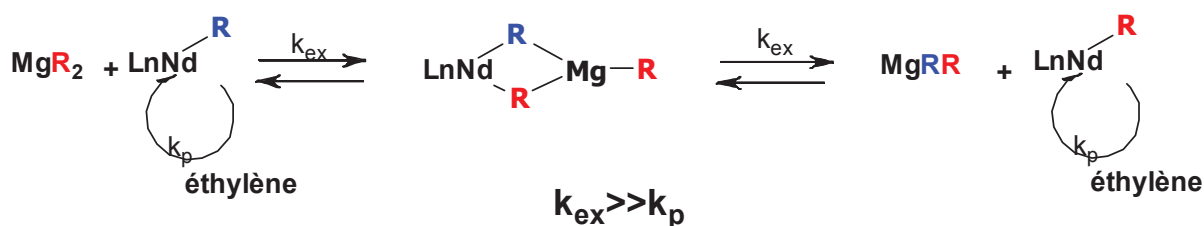


Schéma 2: Concept de croissance de chaîne de polyéthylène sur le Mg catalysée par le Nd.

A l'issue de la polymérisation, les chaînes de polyéthylènes (PE) produites sont toutes liées au magnésium ($Mg(PE)_2$). Il est important de noter ici que les masses molaires maximales obtenues restent cependant inférieures à 5000 g.mol⁻¹.^[9] En effet, la température maximale de polymérisation (80°C) est choisie de telle sorte que la réaction de β -H élimination, intrinsèque au système de polymérisation catalytique, soit négligeable ce qui restreint la gamme de masses molaires pour laquelle $Mg(PE)_2$ reste soluble dans le milieu et pour laquelle $Mg(PE)_2$ assure le maintien de la croissance de chaîne catalysée.

Il demeure néanmoins qu'il s'avère très attrayant d'utiliser la réactivité de la liaison carbone magnésium pour introduire à l'extrémité du polyéthylène diverses fonctions réactives. Ce sont ces chimies que le C2P2 développe depuis plusieurs années et met à profit pour introduire le polyéthylène dans des architectures macromoléculaires variées.^[9-16]

Ces dernières années, le monde des polymères a été marqué par l'utilisation de certaines réactions chimiques - parfois connues de longue date, parfois nouvelles - comme la cyclo-addition 1,3 dipolaire entre les azotures et les alcynes,^[17, 18] les chimies thiol-ène,^[19] les réactions de type Diels Alder^[20] etc. Leur efficacité est mise à profit pour accéder par le biais de réactions de couplage à des architectures macromoléculaires connues, de manière plus efficace et plus simple, ou à de nouvelles architectures macromoléculaires. Le nombre de revues publiées sur ce thème encore jeune^[21-23] témoigne de l'engouement qu'il suscite.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte et présente deux volets : un volet catalyse de polymérisation par coordination insertion et un volet chimie des polymères. Ce travail a consisté à utiliser le système de polymérisation de l'éthylène en présence d'un catalyseur à base de néodyme en combinaison avec le butyl-octyl-magnésium (BOMag) :

- (i) d'une part pour évaluer le fonctionnement de ce système catalytique afin de le modifier si possible dans le but d'augmenter la gamme de masses molaires accessibles,
- (ii) d'autre part pour mettre à profit les acquis du C2P2 pour introduire des fonctions d'intérêts à l'extrémité de chaînes de polyéthylène et évaluer l'utilisation de chimies de couplage efficaces.

Dans un premier chapitre, nous essaierons de repositionner de manière plus large le concept de fonctionnalisation terminale de chaînes de polyoléfines en détaillant les différentes stratégies qui permettent d'accéder à ces polymères pendant et après leur préparation par polymérisation catalytique par coordination insertion.

Dans un deuxième chapitre, nous nous focaliserons sur le système de polymérisation qui a retenu notre attention au cours de ce travail à savoir la polymérisation de l'éthylène à l'aide du complexe $(C_5Me_5)_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ en présence de butyl-octyl-magnésium. Nous analyserons l'effet activateur de la présence de THF dans le milieu de polymérisation et l'impact correspondant sur les caractéristiques des polymères obtenus.

Dans le troisième chapitre, la synthèse de chaînes de polyéthylènes portant un groupement azoture terminal sera décrite. Ces polymères seront ensuite engagés dans des réactions de cyclo-addition 1,3 dipolaire avec des composés portant des fonctions alcyne pour conduire à des polyéthylènes fonctionnels d'intérêts et à des copolymères à blocs (soit par le biais de polyéthylènes agent de contrôle de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, soit par couplage direct avec un polymère préformé portant un groupement alcyne terminal).

Dans un dernier chapitre, nous évaluerons la réaction de couplage de type Hétéro Diels Alder (HDA)^[20, 24, 25] développée par le groupe de C. Barner-Kowollik dans le cadre de la chimie du PE. Effectuée en collaboration avec ce groupe, nous décrirons la synthèse de chaînes de polyéthylènes portant un groupe cyclopentadiényle terminal et l'utilisation de ce nouveau PE pour la synthèse de copolymères à blocs.

-
- [1] E. Agouri, C. Parlant, P. Mornet, J. Rideau, J. F. Teitgen, *Makromol. Chem. Suppl.* **1970**, *37*, 229.
- [2] D. R. Burfield, *Polymer* **1984**, *25*, 1817.
- [3] T. Shiono, H. Kurosawa, K. Soga, *Makromol. Chem. Suppl.* **1992**, *193*, 2751.
- [4] S. G. M. Perin, J. R. Severn, C. E. Koning, J. C. Chadwick, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *2006*, 50.
- [5] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
- [6] V. C. Gibson, *Science* **2006**, *312*, 703.
- [7] S. Bogaert, T. Chenal, A. Mortreux, J. F. Carpentier, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2002**, *190*, 207.
- [8] J. F. Pelletier, A. Mortreux, X. Olonde, K. Bujadoux, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1854.
- [9] R. Briquel, J. Mazzolini, T. L. Bris, O. Boyron, F. Boisson, F. Delolme, F. D'Agosto, C. Boisson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9311.
- [10] J. Mazzolini, O. Boyron, V. Monteil, D. Gigmes, D. Bertin, F. D'Agosto, C. Boisson, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3381.
- [11] J. Mazzolini, I. Mokthari, R. Briquel, O. Boyron, F. Delolme, V. Monteil, D. Bertin, D. Gigmes, F. D'Agosto, C. Boisson, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7495.
- [12] J. Mazzolini, E. Espinosa, F. D'Agosto, C. Boisson, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 793.
- [13] S. Akbar, E. BEyou, P. Chaumont, J. Mazzolini, E. Espinosa, F. D'Agosto, C. Boisson, *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 957.
- [14] R. G. Lopez, F. D'Agosto, C. Boisson, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 419.
- [15] R. G. Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Gigmes, D. Bertin, *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2705.
- [16] R. G. Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Gigmes, D. Bertin, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 173.
- [17] C. R. Becer, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *121*, 4998.
- [18] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15.
- [19] B. S. Sumerlin, A. P. Vogt, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1.
- [20] A. J. Inglis, S. Sinnwell, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*.
- [21] R. K. Iha, K. L. Wooley, A. M. Nystrom, D. J. Burke, M. J. Kade, C. J. Hawker, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5620.
- [22] P. L. Golas, K. Matyjaszewski, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1338.
- [23] C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Science* **2005**, *309*, 1200.
- [24] A. J. Inglis, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1247.
- [25] A. J. Inglis, T. Paulöhr, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2010**, *43*, 33.

Chapitre 1

Bibliographie

Etude Bibliographique

1. Synthèses de polyoléfines ayant une extrémité fonctionnelle	26
1.1. Réactions d'élimination en β	26
β -H transfert au centre métallique (unimoléculaire)	26
β -H transfert au monomère (bimoléculaire)	27
β -H transfert après insertion secondaire du propylène	27
β -Méthyle transfert au centre métallique	27
1.2. Utilisation d'agents de transfert	28
1.2.1. Transfert de chaîne à partir d'un agent de transfert organique	28
Les silanes	28
Les boranes	31
Le thiophène	32
p-méthyl styrène / H ₂	33
1.2.2. Transfert de chaîne à partir d'un agent de transfert organométallique	34
1.2.2.1. Transfert de chaîne irréversible	35
1.2.2.2. Transfert de chaîne réversible	36
Croissance Catalysée de Chaînes sur l'Al	38
Croissance Catalysée de Chaînes sur le Mg	41
Croissance Catalysée de Chaînes sur le Zn	43
« Chain Shuttling »	44
2. La fonctionnalisation post polymérisation	45
2.1. A partir d'extrémités insaturées	46
2.2. A partir de chaînes polymères liées à un métal	50
2.2.1. Alkylation par un groupement alkyle fonctionnel	50
2.2.2. Polymérisation vivante	51
2.2.3. Polymérisation par transfert de chaîne par coordination (PTCC)	51
Introduction d'une fonction alcool	51
Introduction d'une fonction halogénure	53
Introduction d'une fonction azoture	54
Introduction d'une fonction amine	55
Introduction d'une fonction thiol	55
Introduction d'une fonction acide	57
Introduction d'une fonction polymérisable	57
Conclusions	61

Au cours des 50 dernières années, les polyoléfines sont devenues les polymères synthétiques les plus consommés dans le monde. Grâce à une production annuelle de plus de 120 millions de tonnes (75 de polyéthylène et 50 de polypropylène) et en pleine croissance (5-7% / an), les polyoléfines (PO) sont considérées comme les matériaux de commodité les plus étudiés actuellement. L'intérêt grandissant pour cette famille de polymère est lié à l'excellent équilibre entre propriétés mécaniques, thermiques et d'inertie chimique, ainsi qu'à leur facilité de mise en œuvre et leur faible coût.

C'est au début des années 50 qu'a commencé le développement de la catalyse de polymérisation des oléfines à partir de catalyseurs à base de métaux de transition avec les découvertes des catalyseurs Phillips et Ziegler-Natta. En particulier, c'est en étudiant la synthèse de composés alkylaluminiums à longues chaînes par le traitement de triéthylaluminium sous pression d'éthylène, que Ziegler a découvert que la combinaison des composés AlR_3 et les halogénures des métaux de transition conduisaient à des systèmes étonnants. Les sels de nickel avaient tendance à générer du butène par dimérisation de l'éthylène tandis que le tétrachlorure de titane permettait de polymériser l'éthylène à basse pression.^[1]

Les premiers catalyseurs utilisés dans ce procédé ont été préparés à partir de tétra et tri chlorure de titane en combinaison avec du triéthylaluminium ($AlEt_3$).

L'espèce active d'un catalyseur Ziegler-Natta de polymérisation de l'éthylène est un métal de transition octaédrique qui a été alkylé par une deuxième molécule, le co-catalyseur ($AlEt_3$ dans cet exemple) et qui possède une position de coordination vacante en position cis du groupe alkyle.

La propagation a lieu en deux étapes par un processus de coordination de l'éthylène sur la lacune de coordination du métal de transition suivi de l'insertion de cette oléfine dans la liaison métal-alkyle (Schéma 1).

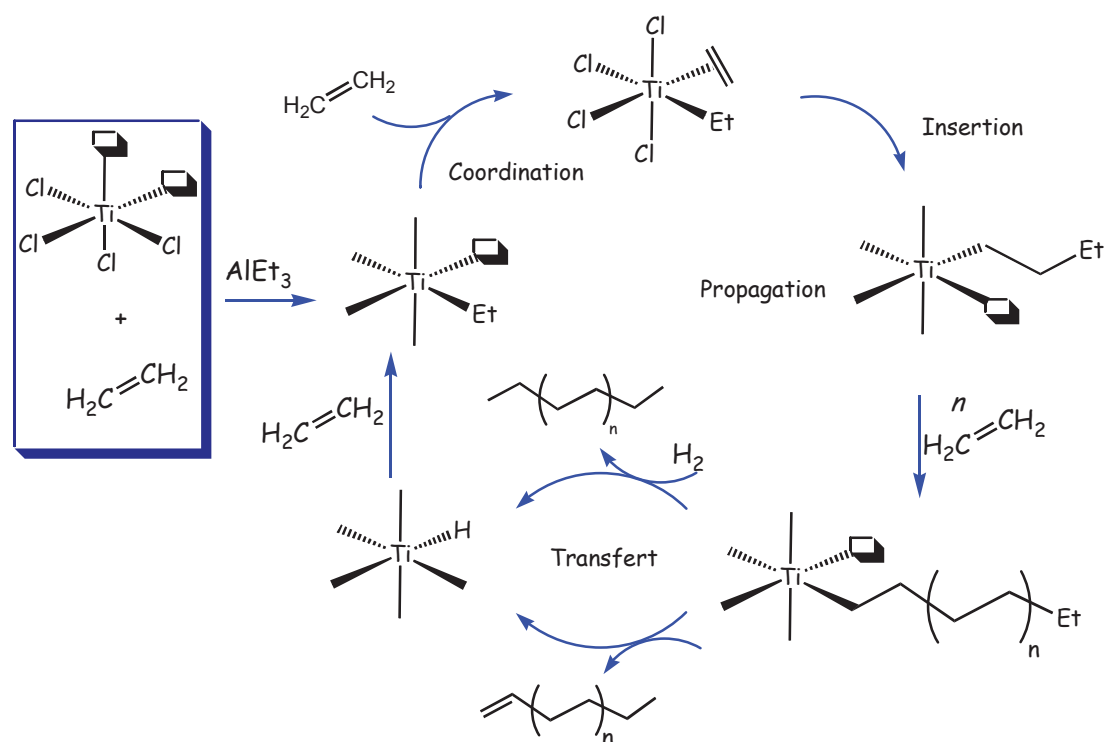


Schéma 1. Mécanisme de polymérisation Ziegler-Natta de l'éthylène.

De son côté, Natta a étudié les catalyseurs à base de TiCl_3 pour la polymérisation stéréospécifique du propène (propylène), et a commencé à observer les propriétés uniques du polypropylène obtenu (PP) reposant sur sa structure isotactique. La polymérisation à la surface d'un catalyseur solide impose des restrictions stériques pour l'approche du propylène permettant un contrôle de la stéréospécificité de la polymérisation.

La catalyse Ziegler-Natta s'est développée autour de l'utilisation de catalyseurs supportés via un procédé de polymérisation en phase gaz et en suspension. Ce procédé permet un excellent contrôle de la microstructure des particules de polyoléfines (formes sphériques).

Les dernières générations de catalyseurs Ziegler-Natta font appel à des composés moléculaires et donc bien définis comme les métallocènes. Ces catalyseurs homogènes sont généralement utilisés en solution dans un solvant organique contrairement aux catalyseurs Ziegler-Natta conventionnels.

Le contrôle de l'environnement stérique autour du métal via les ligands a permis d'accéder à toute une gamme de polyoléfines de spécialité comme par exemple le PP syndiotactique, les copolymères éthylène/CO (polycétones), les COC (copolymères cyclo-oléfines).

En dépit de leur immense succès, les polyoléfines souffrent d'inconvénients liées à leur absence de polarité, ce qui limite leurs propriétés pour l'impression, l'adhésion ou la comptabilisation avec d'autres matériaux.

L'introduction de polarité dans une polyoléfine peut se faire (i) via la copolymérisation avec un monomère polaire (ii) par modification chimique de la polyoléfine. Ces deux stratégies sont difficiles à mettre en œuvre.

En effet, la difficulté à faire coexister à la fin un monomère polaire et les composants d'un système organométallique de polymérisation catalytique des oléfines fait qu'il n'existe pas à ce jour de systèmes de polymérisation catalytique par chimie de coordination qui permette la copolymérisation efficace entre un oléfine et un monomère polaire. Seul des catalyseurs à base de palladium permettent de copolymériser l'éthylène avec des monomères polaires mais à la fois les faibles activités et le coût du métal rendent ces systèmes inutilisables industriellement. Des stratégies utilisant la chimie radicalaire sont utilisées, soit pour la copolymérisation soit pour la post-modification mais les conditions dures de pression et/ou de température ne permettent pas d'envisager un contrôle précis des structures macromoléculaires obtenues.

La chimie des polymères modernes est centrée sur le développement de polymères possédant des architectures et des fonctionnalités variées afin de leurs conférer de nouvelles propriétés.

Ainsi une alternative qui consiste à utiliser la polymérisation catalytique pour produire la polyoléfine, et à fonctionnaliser les chaînes obtenues à une extrémité en mettant à profit les caractéristiques intrinsèques du procédé catalytique est très prometteuse. C'est l'esprit même du travail de thèse qui est présenté ici.

Pour tenter d'appréhender au mieux cette problématique, le présent chapitre bibliographique se propose de répertorier de manière non exhaustive les différentes méthodes qui permettent d'introduire une fonctionnalité terminale dans les polyoléfines. Celles-ci peuvent s'opérer :

- Lors de la polymérisation, Méthode 1 :

Dans ce cas, l'oléfine est polymérisée en présence d'un composé qui va être incorporé en début de chaîne (amorceur) ou en fin de chaîne (agent de transfert) et qui n'interfère pas avec la polymérisation. Par la suite, une modification du polymère peut être envisagée afin d'obtenir la fonction souhaitée.

- Post polymérisation, Méthode 2 :

Cette méthode implique la modification d'un polymère préformé via une chimie impliquant les extrémités de chaînes réactives.

1. Synthèses de polyoléfines ayant une extrémité fonctionnelle

Lors de la polymérisation homogène avec le système métallocène/ méthylaluminoxane (MAO), il se produit des réactions secondaires qui permettent de synthétiser des polyoléfines avec des fonctions insaturées en bout de chaîne.

1.1. Réactions d'élimination en β

Les réactions de transfert les plus fréquentes lors de la polymérisation d'oléfines sont l'élimination en beta d'hydrogène (β -H) et l'élimination en beta d'un méthyle (β -Me) (cas du propylène). Elles conduisent à l'obtention de polymères insaturés. Suivant les conditions et le catalyseur utilisés, il existe trois modes de transfert différents.

β -H transfert au centre métallique (unimoléculaire)

Ici, le métal capte un atome d'hydrogène (hydrure) sur le carbone en β de la chaîne de polymère (P) en croissance. Il génère donc une espèce hydrure M-H (M-métal de transition) et une chaîne de polymère fonctionnalisée par un groupement vinyle. Bercaw et Jordan ont montré que les alkyl-métallocènes du groupe 3 et les alkyl-métallocènes cationique du groupe 4 peuvent générer spontanément une réaction de β -H conduisant à des alcènes (Fig. 1-1).^[2-4]

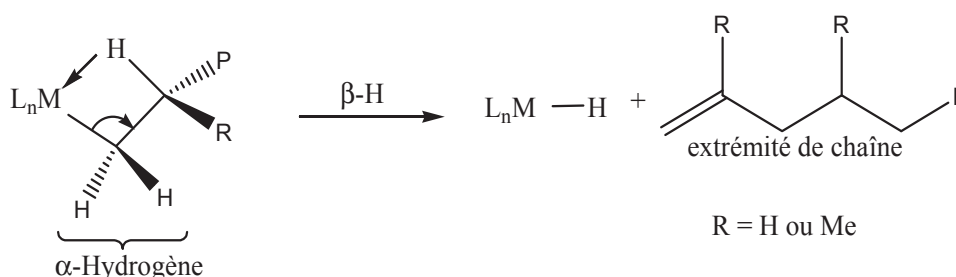


Fig. 1-1. Transfert d'hydrogène en β du centre métallique (L_n = Ligand; M= Métal; P= Polymère; Me= Méthyle).

β -H transfert au monomère (bimoléculaire)

Ce transfert se produit quand la β -H et l'insertion du monomère dans le centre actif ont lieu simultanément, sans formation d'une liaison M-H et entraîne comme précédemment la formation d'une chaîne terminée par une insaturation (vinyle pour l'éthylène et vinilydène pour le propylène). Ce mécanisme a été identifié selon Zhakarov et al. comme la réaction de transfert prédominante pour la polymérisation de l'éthylène avec des catalyseurs hétérogènes et aussi dans la copolymérisation du propylène et l'éthylène avec le système $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ selon Tsutsui (Fig. 1-2).^[5, 6]

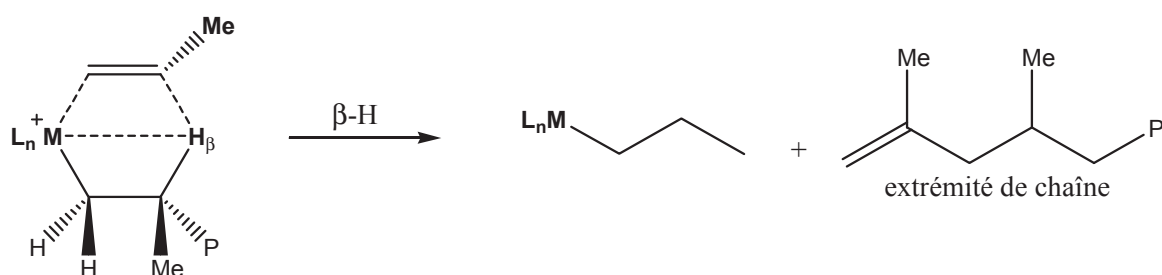


Fig. 1-2. Transfert d'hydrogène en β du Monomère (L_n = Ligand; M= Métal; P= Polymère; Me= Méthyle).

β -H transfert après l'insertion secondaire du propylène

Ce mécanisme peut présenter à la fois un comportement unimoléculaire (transfert β -H au métal) et bimoléculaire (transfert β -H au monomère) et permet de générer un polypropylène portant un groupement 3-butényle ou 2-butényle (Fig. 1-3).^[7-9]

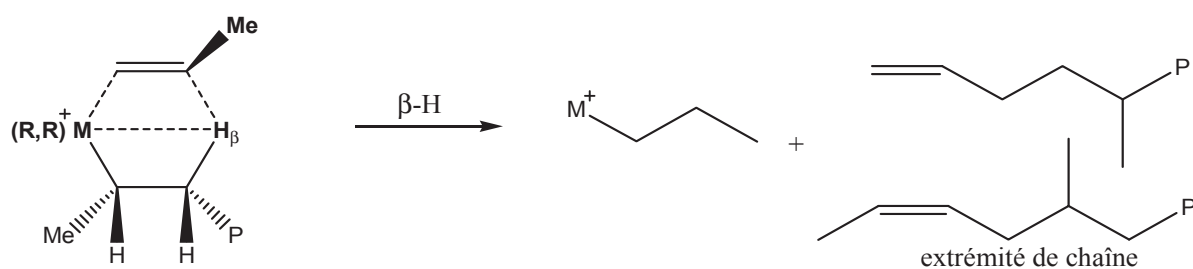


Fig. 1-3. Exemple de transfert d'hydrogène en β après une insertion secondaire du propylène (R= alkyle; M= Métal; P= Polymère; Me= Méthyle).

β -Méthyle transfert au centre métallique

C'est un mécanisme exclusif de la polymérisation de propylène au cours duquel le centre actif métallique extrait un CH_3 de la chaîne en croissance en β du centre métallique. Cela entraîne la création d'une liaison M- CH_3 et d'une fonction vinyle en bout de chaîne du

polymère (Fig. 1-4). Ce mécanisme a été observé par Watson et al. en réalisant des expériences sur l'oligomérisation du propylène avec le catalyseur Cp^*_2LuMe .^[10]

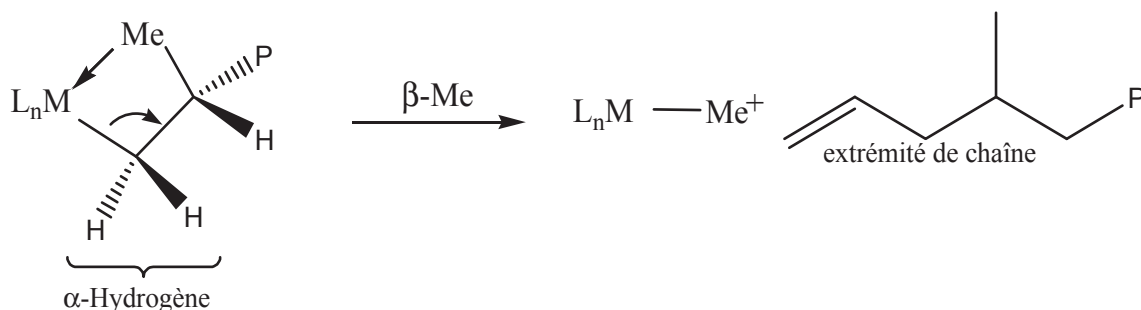


Fig. 1-4. Transfert du méthyle en β (M= Métal; Me= Méthyle; L_n = Ligand; P= Polymère)

1.2. Utilisation d'agents de transfert

Les agents de transfert les plus utilisés en catalyse Ziegler-Natta conventionnelle sont l'hydrogène et le diéthylzinc (ZnEt_2). En polymérisation homogène, il y a quelques exemples d'utilisation des silanes ainsi que des organo-boranes possédant respectivement des fonctions réactives Si-H ou B-H. Le thiophène est un autre agent qu'il est possible d'utiliser dans la polymérisation de l'éthylène avec des catalyseurs métallocènes de lanthane.

Il est possible de classer les agents de transfert en deux grands groupes, les agents de transfert organiques et les agents de transfert organométalliques.

1.2.1. Transfert de chaîne à partir d'un agent de transfert organique

- Les silanes

Dans la littérature, on trouve des exemples de l'utilisation de ces composés pour la fonctionnalisation d'oléfines à l'aide de lanthanidocène (L_n), (Fig. 1-5).

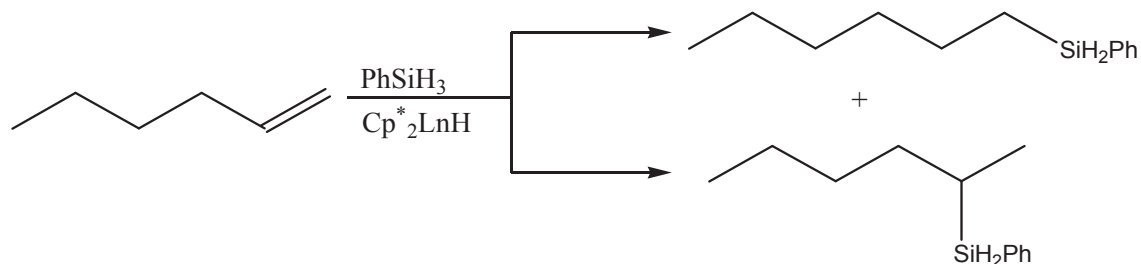


Fig. 1-5 Hydrosilylation du 1-héxène avec le PhSiH_3 (exemples de régiosélectivité).

Marks et al. ont montré l'efficacité des composés silanes primaires comme agents de transfert tant pour l'homopolymérisation de l'éthylène que pour la copolymérisation de l'éthylène avec des α -oléfin. Les polyoléfin fonctionnelles obtenues portent alors à une extrémité une fonction silane (Fig. 1-6).^[11]

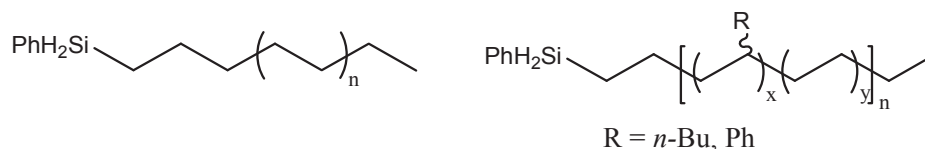
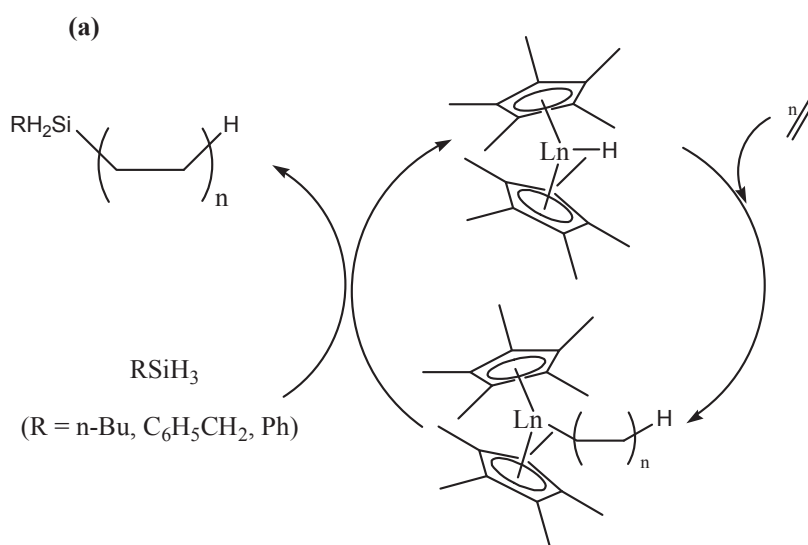


Fig. 1-6. Polyoléfines terminées par une fonction silane.

Lors de la polymérisation de l'éthylène avec le catalyseur Cp^*_2LnH en présence de RSiH_3 , les extrémités de chaînes associées aux mécanismes de transfert (β -H) ne sont pas détectées. Le transfert a lieu via l'activation de la liaison Si-H qui entrouvre la fonction d'une chaîne terminée par un groupe silane et d'un hydruure métallique qui peut insérer les oléfines pour former une nouvelle chaîne de polymère (Fig. 1-7).



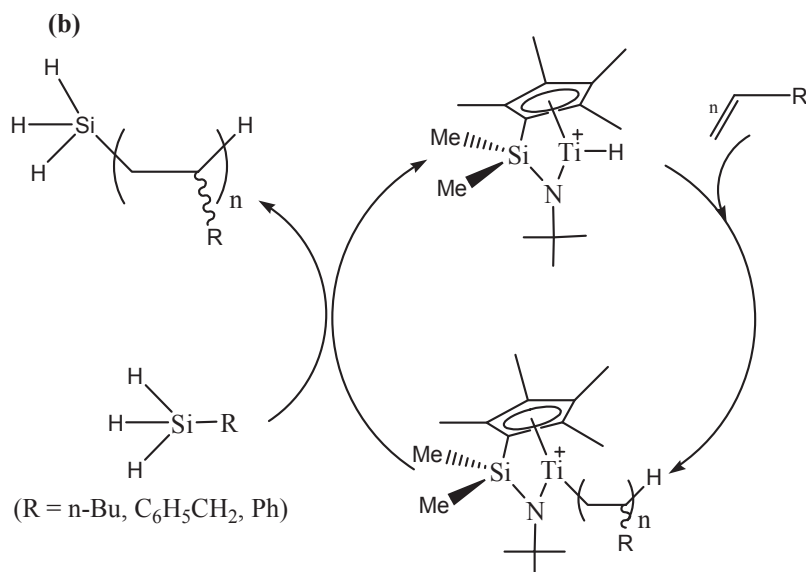


Fig. 1-7. Mécanisme de silylation a) du polyéthylène et b) des poly(α-oléfines)

En utilisant le même agent de transfert (PhSiH₃) il est possible de polymériser le propylène avec un catalyseur métallocène du groupe 4 tel que le [Me₂Si(Me₄C₅)*t*-BuN]TiMe⁺B(C₆F₅)⁻ ce qui permet d'introduire la fonction silane en extrémité d'une chaîne de polypropylène atactique (Fig. 1-7b). En changeant le silane primaire en un silane secondaire, l'efficacité du transfert est diminuée.

L'extension de ces premiers résultats obtenus avec des agents de transfert monofonctionnels à des agents multifonctionnels a permis de préparer des copolymères architecturés à base de polyoléfines (Fig. 1-8).^[11]

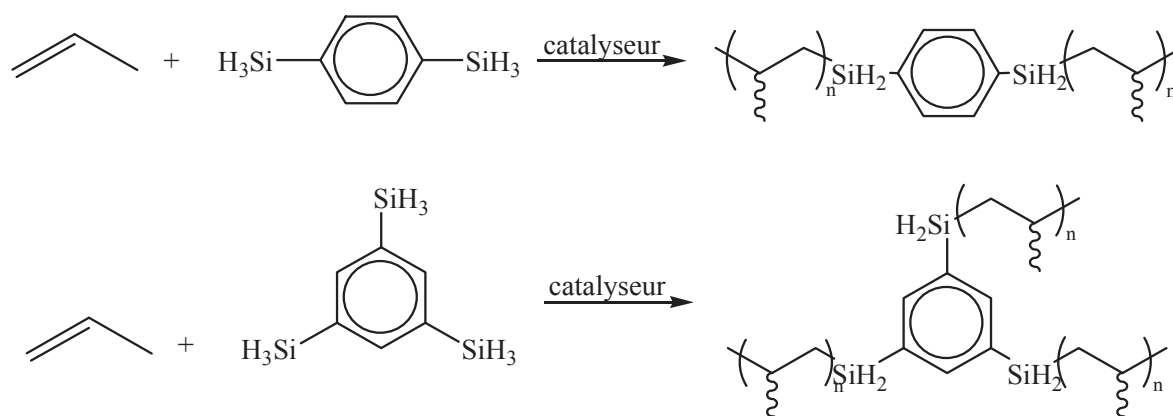


Fig. 1-8. Exemples de synthèses de copolymères architecturés à base de polyoléfines.

Makio et al. ont rapporté la polymérisation de l'éthylène avec le système CpZrMe₂ / B(C₆F₅)₃ en présence du n-hexyl silane et d'aryl silane.^[12] La fonctionnalité diminue lorsque la concentration du silane augmente (62 % à 9 % de taux de fonctionnalité pour 0,2 à 1,43 M

en concentration de RSiH_3). Ce résultat est rationalisé par l'augmentation de la concentration d'hydrogène généré et qui joue également le rôle d'agent de transfert.

- Les boranes

Xu et Chung ont travaillé sur l'utilisation du 9-borane-di-cyclo [3.3.1] nonane (9-BBN) comme agent de transfert.^[13] Comme dans le cas des silanes la réaction de transfert a lieu via l'activation de la liaison B-H qui conduit à la formation d'une polyoléfine terminée par une fonction borane (Fig. 1-9).

Chung et al. ont noté que comme en présence de tout agent de transfert la masse molaire diminue en présence du 9-BBN, cette diminution étant linéaire et inversement proportionnelle au rapport molaire [éthylène]/[9-BBN] (Fig. 1-9).^[13]

Une étude comparative entre le dimésitylborane $[\text{HB}(\text{Mes})_2]$ et le bis(2,4,6-triisopropylphényl) borane $[\text{HB}(\text{Trip})_2]$ lors de la copolymérisation éthylène/propylène en utilisant différents systèmes métallocènes activés par des borates, montre un meilleur comportement du dimésitylborane comme agent de transfert (permet un meilleur contrôle de la masse molaire) sans diminution de l'activité du catalyseur.

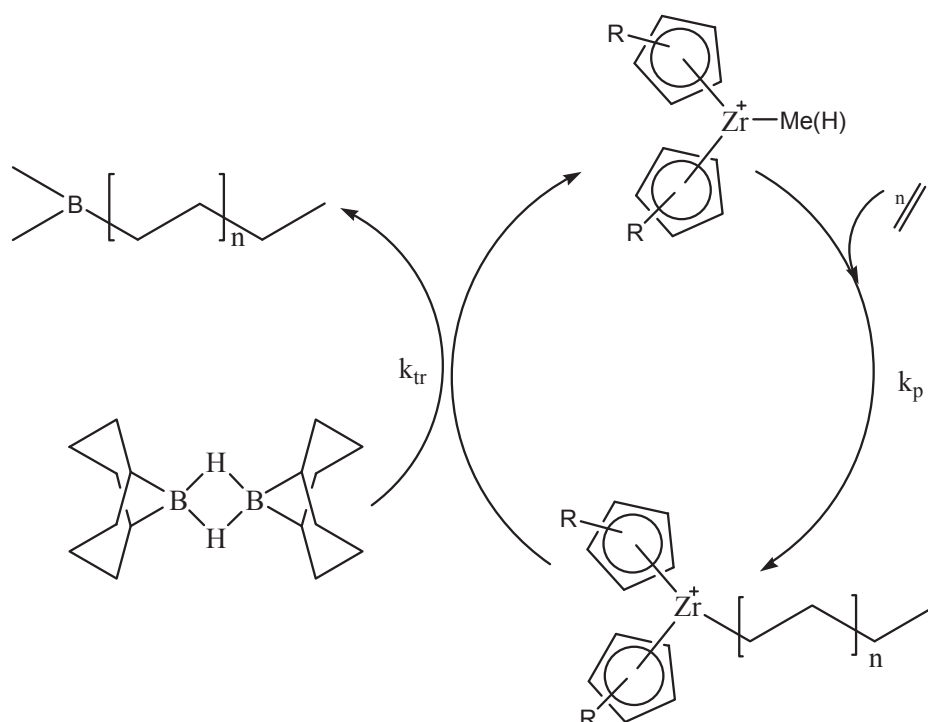


Fig. 1-9. Mécanisme de propagation de chaîne et de transfert avec des agents de type borane.

Les agents de transfert organiques précédents fonctionnent donc par réaction entre les polyoléfines formées, encore liées au centre actif métallique, pour générer une chaîne

fonctionnelle (extrémité ω) et un hydrure métallique capable d'insérer une oléfine afin de continuer à jouer son rôle de catalyseur.

Une façon différente d'envisager la réaction de fonctionnalisation est d'utiliser des agents de transfert qui réagissent sur le centre actif avant que la chaîne ne soit formée. L'espèce organométallique formée est donc « fonctionnelle » et les polymères produits porteront le groupement correspondant à une extrémité (α).

- Le thiophène

Les métallocènes de lanthanides sont connus pour leur capacité à polymériser l'éthylène mais également pour leur capacité à activer la liaison C-H de certains hydrocarbures. Cette caractéristique peut en fait être utilisée pour fonctionnaliser le polyéthylène.^[14, 15]

La polymérisation de l'éthylène avec des catalyseurs de type $[\text{Cp}^*\text{LnH}]_2$ a été étudiée en présence de molécules contenant des hétéroatomes capables d'activer les liaisons C-H adjacentes. Le groupement thiophène possède une liaison C-H active, et se comporte comme une base de Lewis faible, en comparaison avec d'autres hétérocycles tel que la pyridine, le THF ou le furane.

C'est ainsi que Ringelberg et al. ont étudié l'efficacité du thiophène comme agent de transfert en polymérisation d'oléfines.^[14] Le thiophène est facilement métallé en position 2 par $[\text{Cp}^*\text{LnH}]_2$, via la libération d'hydrogène en formant l'adduit $\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{2-C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{THF})$ en présence de THF. Ce composé permet de polymériser l'éthylène.

En analysant la fraction soluble du milieu en fin de polymérisation, il a été montré la formation du 2-éthylthiophène. Sur la base de ce résultat, les auteurs proposent un mécanisme de polymérisation en présence du thiophène comportant trois étapes (Fig. 1-10).

- a) **Amorçage**, l'étape initiale pendant laquelle a lieu l'insertion de l'éthylène dans la liaison Ln-thiényne de (1).
- b) **Croissance de chaîne**, l'insertion en séquence de l'éthylène dans l'espèce Ln-alkyle (2) et (3) formée lors de la première étape.

- c) **Transfert de chaîne**, elle commence par l'activation de la liaison C-H du thiophène grâce à l'espèce Ln-alkyle (4) qui libère la chaîne de polymère (5) et régénère l'espèce Ln-thiényle (1).

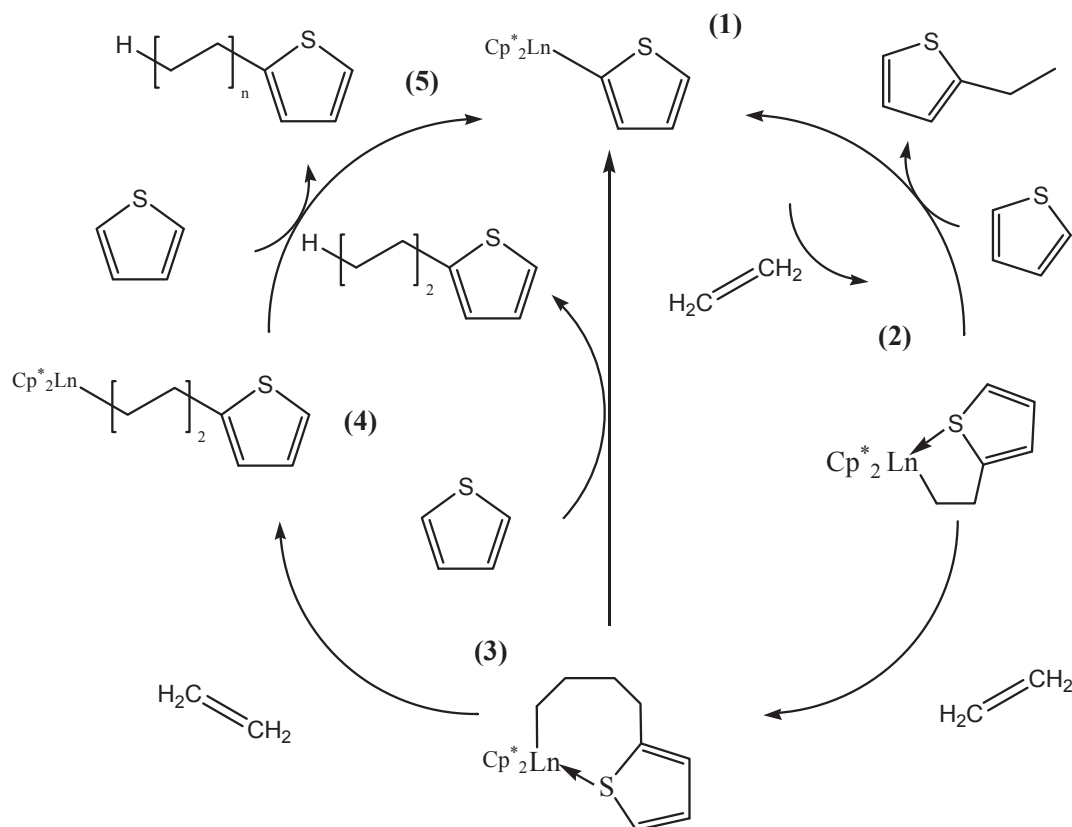


Fig. 1-10. Mécanisme en trois étapes de la polymérisation d'éthylène avec le thiophène comme agent de transfert.

A la différence des agents de transfert détaillés précédemment, l'utilisation de thiophène montre une autre façon d'opérer. La fonction est ajoutée en tout début de polymérisation. Lors de l'addition des deux premières molécules de monomère, un metallacycle est formée du fait de l'interaction du S avec le centre métallique.

- *p*-méthyl styrène / H_2

Chung et Dong ont reporté la possibilité d'utiliser le couple *p*-méthyl styrène / H_2 comme agent de transfert lors de la polymérisation du propylène à l'aide du système rac-SiMe₂[2-Me-4-Ph(Ind)]₂ZrCl₂/MAO.^[16] La polymérisation de propylène est inhibée en présence de *p*-méthyl styrène. Cette diminution considérable de l'activité est liée à l'insertion secondaire du *p*-méthyl styrène formant une espèce dormante (Fig. 1-11).

Il est possible de réactiver cette espèce dormante par l'addition d'hydrogène, le site actif Zr-H est régénéré ce qui entraîne l'amorçage d'une nouvelle chaîne de polypropylène.

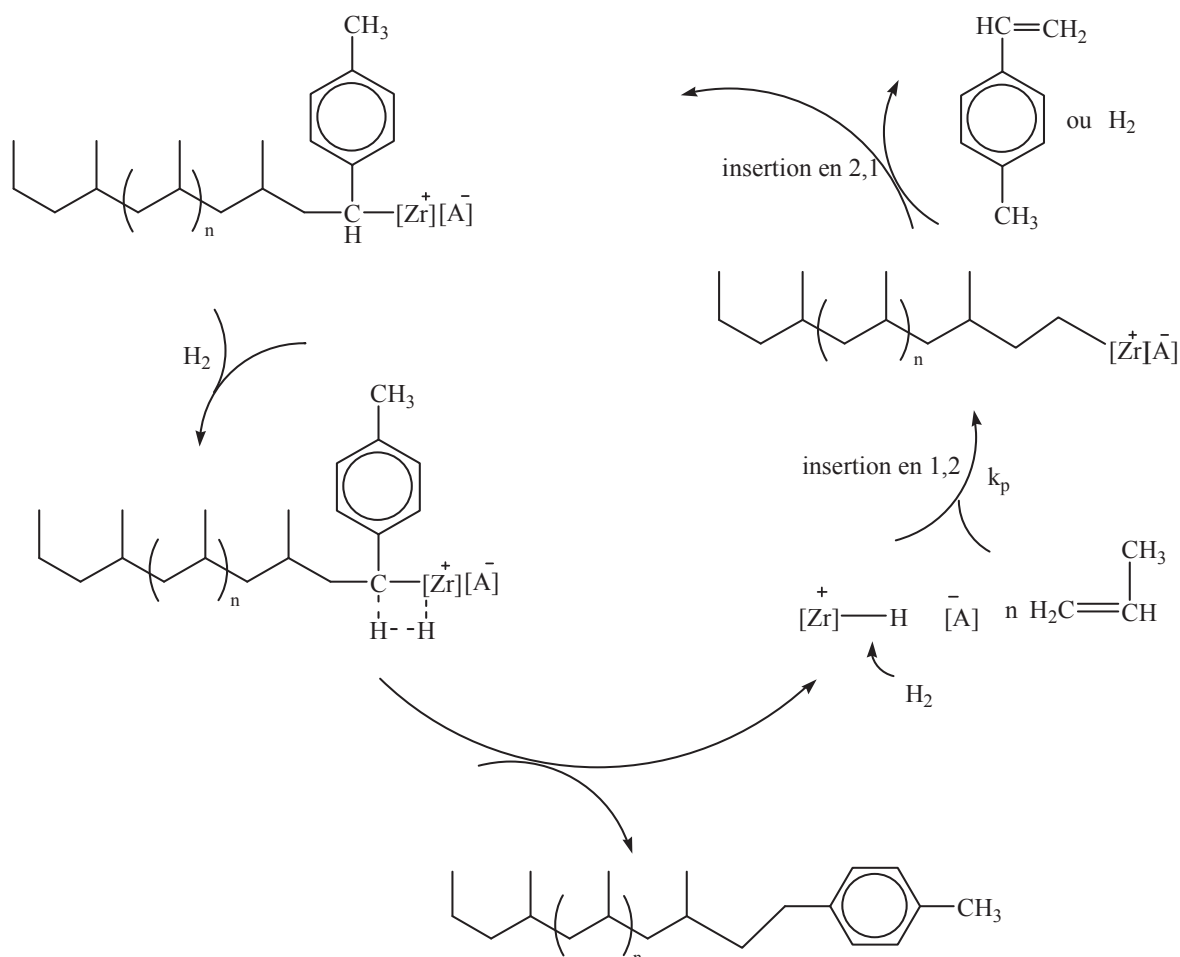


Fig. 1-11. Synthèses de polypropylène portant une groupe *p*-méthyl styrène à une extrémité à l'aide du système $rac\text{-SiMe}_2[2\text{-Me-4-Ph(Ind)}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

La masse molaire du polypropylène diminue linéairement quand la concentration du *p*-méthyl styrène augmente, indépendamment de la concentration en hydrogène, ce qui confirme que la réaction de transfert prépondérante est bien celle envisagée.

1.2.2. Transfert de chaîne à partir d'un agent de transfert organométallique

Un cas particulier de la polymérisation par chimie de coordination est la polymérisation vivante. Dans ce cas, les réactions de transfert et de terminaison de chaînes (réactions propres à la plupart des procédés de polymérisation catalytique) sont absentes.

Ainsi, les chaînes formées sont toutes liées au métal qui assure la polymérisation de l'oléfine, ce qui permet d'envisager des réactions chimiques afin d'introduire des fonctions et la synthèse d'architectures (diblocs) variées. Cependant, le métal n'est plus un « catalyseur » ici puisque le principal inconvénient de cette réaction repose sur le fait qu'une seule chaîne est produite par centre actif ce qui rend cette stratégie très coûteuse et inutilisable dans le domaine industriel.

Le but est donc de rendre cette réaction catalytique afin de synthétiser plusieurs chaînes par centre actif tout en conservant la possibilité de réaction sur des liaisons métal-carbone à l'extrémité des chaînes formées. Pour ce faire, l'utilisation d'agents de transfert de chaînes organométalliques a été développée. Ces agents permettent donc de transférer la chaîne du centre actif métallique à un autre métal. En l'absence d'autre réaction de transfert, toutes les chaînes de polymère sont ainsi stockées sur un deuxième métal.

1.2.2.1. Transfert de chaîne irréversible

Les réactions de transfert au métal lors de la polymérisation des oléfines par catalyse de coordination sont bien connues. Cependant, le transfert est généralement lent et irréversible et un mélange de chaînes liées au métal et d'alkyles métalliques n'ayant pas réagi est obtenu en fin de polymérisation. Plusieurs études cinétiques menées avec différents systèmes métallocènes décrits dans la littérature montrent qu'il existe une différence de 3 à 4 ordres de grandeur entre la constante de propagation et la constante de transfert.^[17-20]

Un des exemples de transfert irréversible au métal le plus communément rencontré est le transfert à l'aluminium présent dans les composés alkyl aluminium, utilisés comme agents alkylant et/ou activateurs en catalyse Ziegler-Natta.

Le mécanisme correspondant est basé sur une trans-alkylation. Il s'agit d'un simple échange entre la chaîne en croissance, liée au centre actif, et un groupement alkyle du composé alkylaluminium (Fig. 1-12). Ce transfert est fréquent avec les catalyseurs hétérogènes mais peut également avoir lieu avec les systèmes catalytiques à base de métallocènes dans lesquels le rapport molaire Al/métal de transition est élevé et dans des conditions de basse productivité du catalyseur.^[21-23]

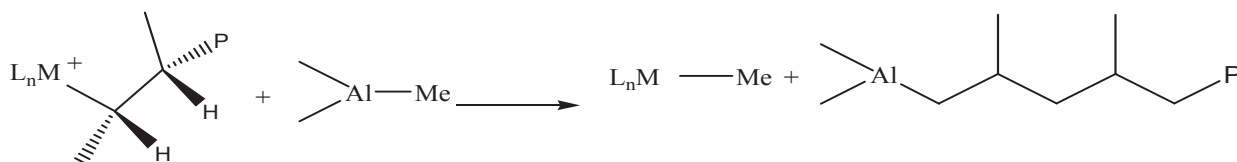
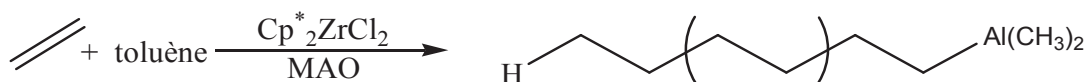


Fig. 1-12. Transfert de chaîne à l'Al

Kim et al. ont utilisé le système catalytique $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$ / MAO et ont montré que la réaction de transfert principale était le transfert à l'aluminium (AlMe_3 libre présente dans le MAO), (Fig. 1-13).

Fig. 1-13. Synthèse de PE- $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$

Enfin, un autre exemple présenté par Matoishi et al. montre la possibilité de synthétiser un PE-Al avec une masse molaire élevée ($M_w = 10200$ à $716000 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\bar{D} = 2$ à $2,6$), grâce au système catalytique bis(phenoxyimine)Ti / MAO.^[24]

1.2.2.2. Transfert de chaîne réversible

Nous venons de voir que la réaction de transfert à un composé organométallique d'un groupe principal permet de stocker des chaînes polyoléfiniques sur un métal. Pour certains systèmes, cette réaction de transfert peut devenir très rapide et réversible. Alors, les chaînes ne sont plus seulement stockées mais peuvent être réactivées pour continuer à insérer du monomère (Fig. 1-14). Si ce transfert est rapide devant la propagation et en absence d'autres réactions de transfert, alors le système de polymérisation est de type pseudo-vivant puisque toutes les chaînes vont pouvoir croître à la même vitesse. La polymérisation va présenter les caractéristiques d'un système vivant :

- augmentation linéaire de M_n avec la productivité
- distribution étroite des masses molaires
- possibilité de faire des copolymères à blocs via l'addition successive de monomères^[25]

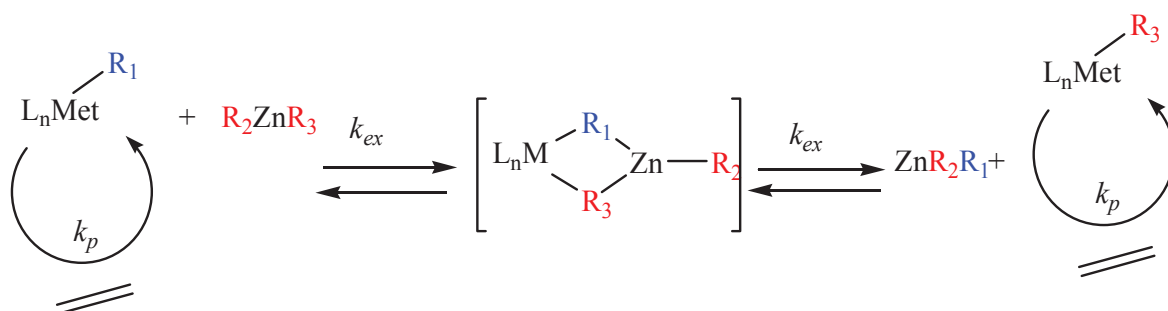


Fig. 1-14. Echange réversible du groupe alkyle entre un dialkyl zinc et l'espèce actif du métal de transition.

Ce procédé de polymérisation qui reste un vrai procédé catalytique a été rationalisé récemment par Gibson. Tout se passe comme si la croissance des chaînes avait lieu sur le métal du groupe principal (agent de transfert) et comme si cette réaction était catalysée par le métal de transition (catalyseur), (Fig. 1-15).^[26]

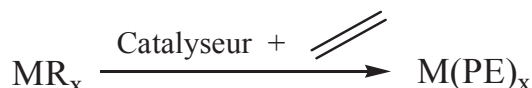


Fig. 1-15. Croissance catalysée de chaînes sur un métal d'un groupe principal.

Gibson et al. appellent donc ce procédé la croissance de chaîne catalysée (CCC). Sita et Kempe préfère parler de polymérisation par transfert de chaîne par coordination (PTCC) (Fig. 1-16).^[27]

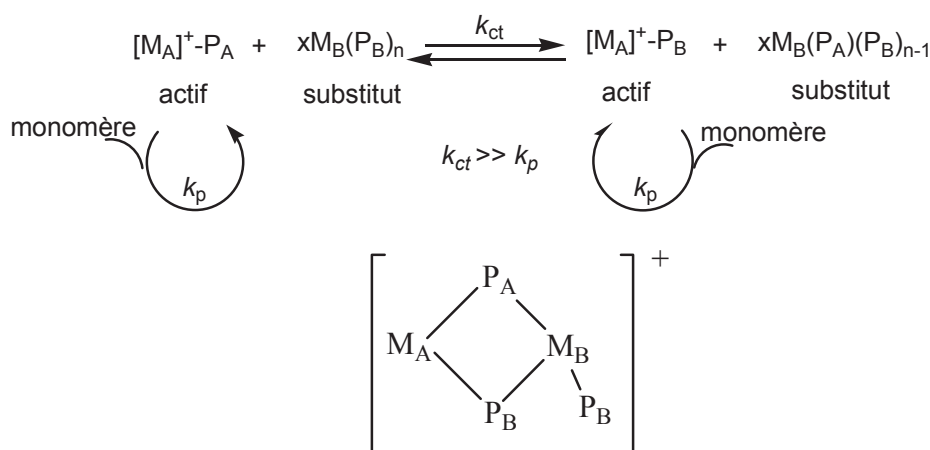


Fig. 1-16. Polymérisation par transfert de chaîne par coordination. (M_A = métal de transition actif; M_B = métal de groupe principal)

Quelle que soit la valence du métal du groupe principal, le produit récupéré est une structure macromoléculaire dans laquelle les chaînes de polyoléfines sont liées à ce métal. Les polymères récupérés sont de type $M(PE)_x$.

Ainsi, le Zn, le Mg, et l'Al ont été utilisés comme agents de transfert réversible en présence de différents catalyseurs à base de métaux de transition (Ti, Zr, Hf, Cr, Fe, Nd etc.).

- Croissance Catalysée de Chaînes sur l'Aluminium

Les études de modélisation ont prouvé que la distribution de Poisson finale du polymère est générée quand la vitesse de transfert de chaîne est 100 fois plus grande que la vitesse de propagation de la chaîne.^[28] Cela implique que l'échange de chaînes entre le métal du catalyseur et le métal de l'agent de transfert est plus favorable que l'étape de coordination/insertion du monomère. Pour expliquer le mécanisme, il est courant de dire que l'espèce métal-alkyle L_nM-P , où P représente la chaîne de polymère en croissance, est considérée comme l'espèce active dans la polymérisation d'oléfines catalysées par des métaux. Cependant, il est préférable de la considérer comme un état transitoire ou intermédiaire de haute énergie entre les états plus coordonnés de la même espèce (avec le solvant, le monomère ou les liaisons C-H intramoléculaire).

Pour le système bis(imino)pyridine-Fe, Talsi et al. ont publié des spectres de RMN qui ont permis de démontrer la présence des espèces bimétalliques $L_nMRR'ZnR$ ou $L_nMRR'AlR'_2$ (Fig. 1-17).^[29]

A partir de ces observations, Gibson a proposé que lors la polymérisation en présence du système catalytique bis(imino)pyridine Fe(II) dichlore / MAO, le catalyseur se retrouve dans un état bimétallique, neutre ou cationique du type $L_nM(\mu-R)_2AlR_2$. Le diagramme d'énergie montre le déplacement d'équilibre entre le complexe conduisant au transfert et le complexe conduisant à la propagation.^[30]

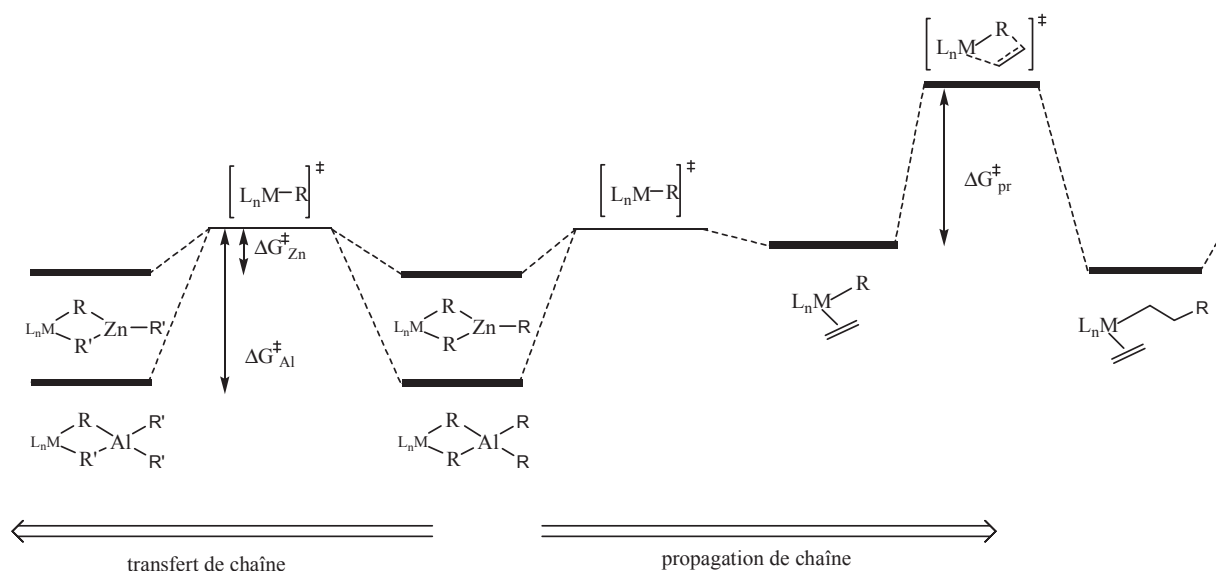


Fig. 1-17. Diagramme d'énergie du transfert de chaîne et de l'étape de propagation de chaîne avec l'aluminium (Ln = ligand; M = métal; R = alkyle; ΔG = delta d'énergie de Gibbs).

La propagation de chaîne et le transfert de chaîne à l'aluminium sont les conséquences des réactions respectives entre l'éthylène ou l' AlR_3 avec l'espèce hétéro-bimétallique $\text{L}_n\text{M}(\mu\text{-R})_2\text{AlR}_2$.

Ces réactions procèdent par des mécanismes dissociatifs (par un intermédiaire Fe-alkyle), ou associatifs.

A partir de ce schéma il est possible de représenter le mécanisme d'échange avec l'espèce correspondant à l'état de transition intermédiaire $\text{L}_n\text{M-R}$. La barrière énergétique la plus élevée est le $\Delta G^\ddagger_{\text{pr}}$ d'insertion de l'oléfine suivi par le $\Delta G^\ddagger_{\text{Al}}$ du transfert de chaîne à l'aluminium. Evidemment, il est bien connu qu'une concentration plus élevée en trialkylaluminium implique une diminution de l'activité de polymérisation. Cela veut dire que si $\Delta G^\ddagger_{\text{Al}}$ est plus élevée que $\Delta G^\ddagger_{\text{pr}}$ la polymérisation n'a pas lieu, ce qui est le cas avec les complexes bimétalliques plus stables M/Al.

Les chercheurs d'*Ethyl Corporation*, ont décrit également la synthèse de composés trialkylaluminium lourds.^[17] La réaction d'oligomérisation de l'éthylène est ici catalysée par des complexes métallocènes à base de métaux du groupe des actinides ($\text{Cp}^*_2\text{ThCl}_2$; Cp^* = pentaméthylcyclopentadiényle) activés par l'IBAO (iso-butylaluminoxane) Fig. 1-18.

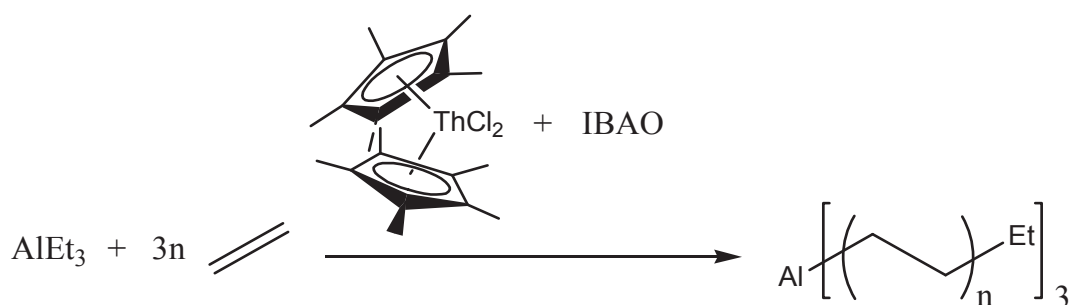


Fig. 1-18. Oligomérisation de l'éthylène avec le catalyseur $\text{Cp}^*_2\text{ThCl}_2$ / IBAO en présence de AlEt_3 comme agent de transfert.

Par ailleurs, Gabbaï et al. ont présenté la génération d'oligomères d'éthylène à partir du système catalytique $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{C}_6\text{F}_5)(n^3\text{-Bn}) / \text{AlEt}_3$.^[31]

Le caractère pseudo vivant de la polymérisation est attribué au transfert (réversible) de la croissance de la chaîne entre l'aluminium et le chrome (Fig. 1-19).

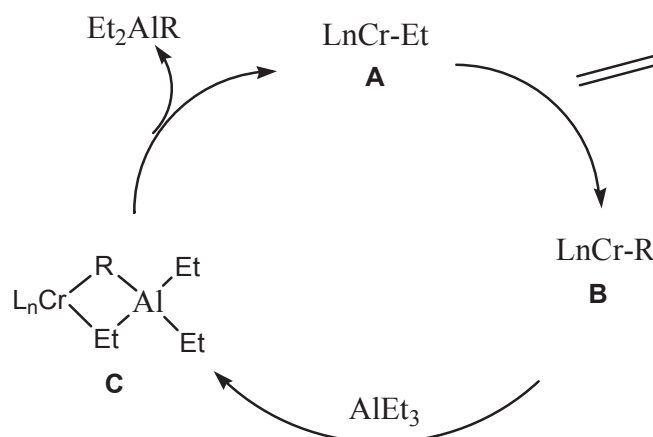


Fig. 1-19. Cycle d'oligomérisation proposée par Gabbai.^[31]

Les oligomères obtenues présentent une distribution de masses molaires étroites correspondant à une distribution de Poisson.

Kempe et al. ont montré aussi la possibilité d'utiliser le catalyseur $[\text{Ap}^*\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ en présence de tétraisobutylaluminoxane (TIBAO) comme agent de transfert pour stocker les chaînes de polymère sur l'aluminium (Fig. 1-20).

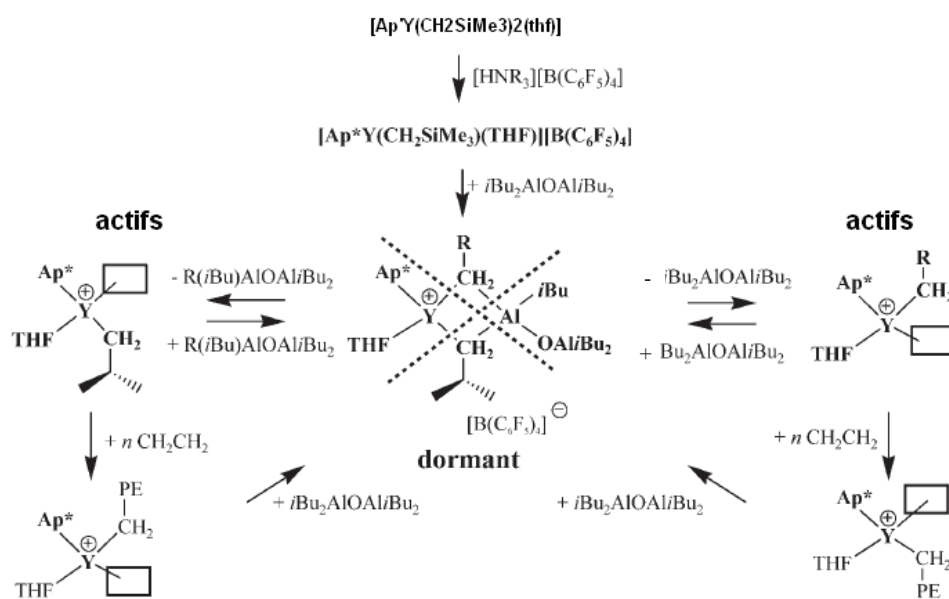


Fig. 1-20. Mécanisme proposé pour la polymérisation d'éthylène avec le catalyseur cationique organoyttrium.^[32]

Ce système catalytique polymérise l'éthylène selon un mécanisme PTCC à une température de 100 °C ce qui permet d'obtenir un polymère de M_n égal à 15600 g.mol^{-1} avec une dispersité de 1,4.

Sita et al. proposent un mécanisme différent de ceux présentés précédemment dans le cas du système catalytique $[(n^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Hf}(\text{Me})\{\text{N}(\text{Et})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Et})\}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] / \text{ZnEt}_2 / \text{TEA}$

pour lequel le zinc joue le rôle d'agent de transfert intermédiaire favorisant l'échange de chaîne entre le catalyseur à base d'hafnium et l'aluminium (Fig. 1-21).^[28]

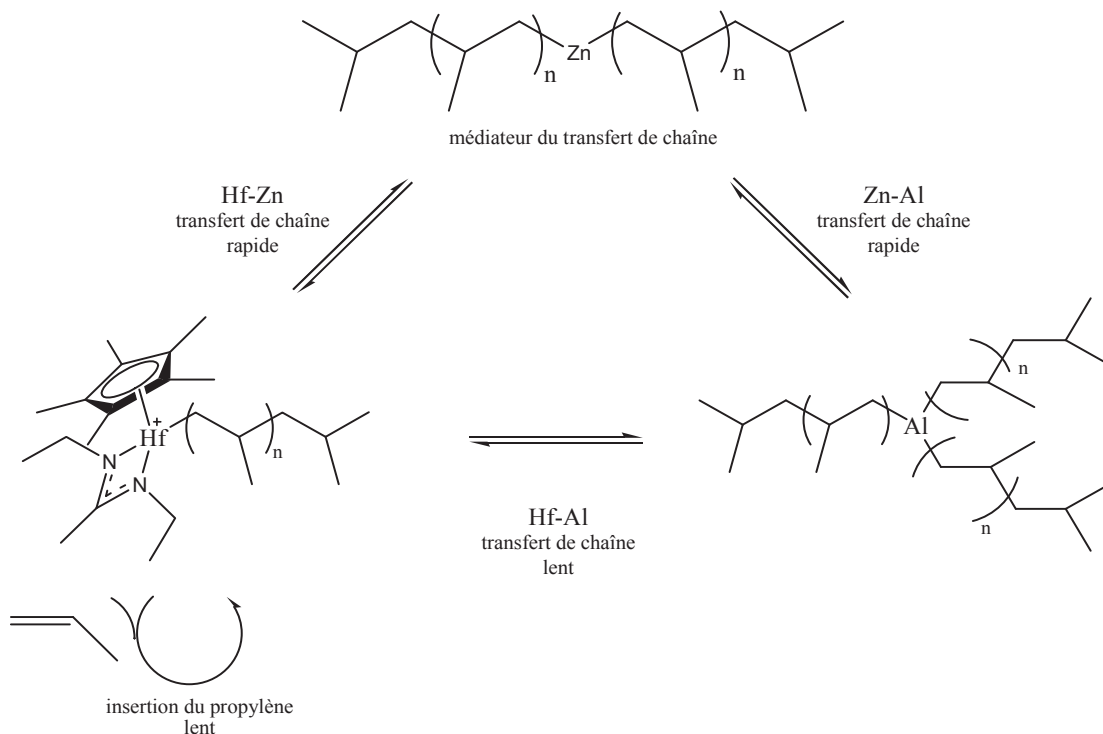


Fig. 1-21. Mécanisme de polymérisation par transfert de chaîne par coordination en utilisant deux agents de transfert (ZnR₂ et AlR₃).^[28]

- Croissance Catalysée de Chaînes sur le Magnésium

L'analogie de l'Aufbaureaktion à partir d'un composé dialkylmagnésium a été décrite par Malpass et Richey. Dans ce cas, il est possible de synthétiser des composés dialkylmagnésium contenant de 4 à 20 carbones. Les réactions se font à 120°C sous 150 bars d'éthylène pendant 12 heures. Cependant, à ces températures, la longueur des chaînes alkyle est limitée par les réactions de β -hydrogène élimination.^[33, 34]

Bogdanovic et al. ont également synthétisé des composés dialkylmagnésium à partir de MgH₂ et d'une α -oléfine en présence d'un précurseur catalytique de type MCl₄ où M représente un métal du Groupe 4.^[35]

Ce nouveau procédé présente l'avantage de donner de meilleurs rendements et d'être plus économique. Malgré tout, il n'est pas possible de dépasser 20 carbones par chaîne.

Par la suite Mortreux et al, en association avec *ECP Enichem Polymères France*, ont décrit un système permettant de synthétiser un dialkylmagnésium à longues chaînes dont les avantages résidaient dans l'utilisation de conditions plus douces et l'obtention de produits de plus grande pureté en diminuant fortement la formation d'espèces terminées par un groupe vinyle formé par réaction du β -hydrogène élimination.^[36, 37]

Ils ont montré que l'alkylation *in situ* d'un complexe lanthanidocène de type $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ ($\text{Ln}=\text{Nd}$, Sm ou Y) par du butyl-éthyl-magnésium produisait une espèce active capable de polymériser l'éthylène selon une polymérisation par croissance catalysée de chaîne sur le Mg. En utilisant un rapport Mg / Ln élevé, ils ont observé une coopération inhabituelle entre le magnésium et le lanthanide dans laquelle le dialkylmagnésium jouait le rôle d'un agent de transfert de grande efficacité permettant de transférer réversiblement les chaînes en croissance entre le lanthanide et le magnésium (Fig. 1-22).

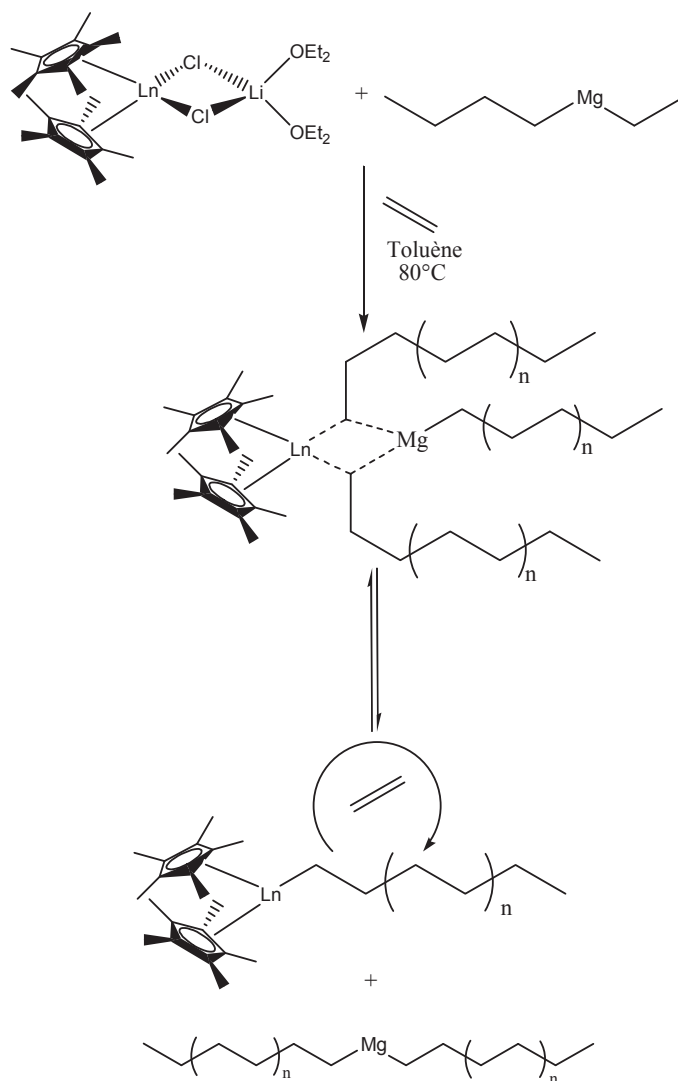


Fig. 1-22. Mécanisme de formation de Mg-PE_2 avec le système $\text{RR'Mg/Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$.^[38]

Le contrôle de la polymérisation de l'éthylène est assuré par un échange rapide et réversible des chaînes de polyéthylène en croissance sur l'espèce active lanthanidocène vers les composés MgR_2 . Les masses molaires qu'il est possible d'obtenir, restent néanmoins limitées par la solubilité du PE à la température de polymérisation (80 °C).

- Croissance Catalysée de Chaînes sur le Zinc

Gibson et Britovsek ont démontré l'efficacité du diéthyl zinc comme agent de transfert pour le système dichloro bis(imino)pyridine-Fe(II) / MAO ce qui leur a permis de récupérer en fin de polymérisation deux chaînes de polymère par atome de zinc.^[30] La réaction a lieu sous une pression d'éthylène de 1 bar et à température ambiante, contrastant avec les conditions dures du procédé « Aufbaureaktion » (100 °C et 100 bars d'éthylène). La longueur des chaînes du polymère est encore plus limitée que dans le système décrit par Mortreux car la polymérisation est contrôlée uniquement à température ambiante (Fig. 1-23).

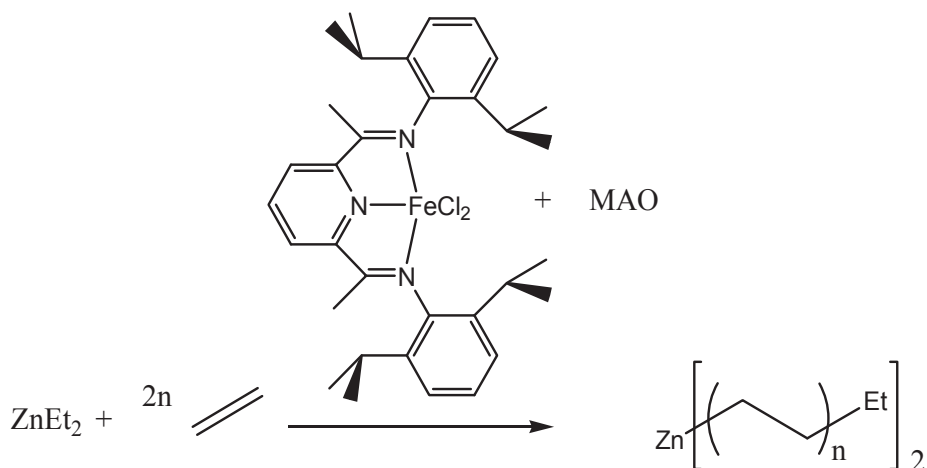


Fig. 1-23. Polymérisation de l'éthylène avec le diéthyl zinc comme agent de transfert.^[30]

Une propriété caractéristique de cette réaction est la présence d'une liaison carbone-zinc réactive qui peut être utilisée pour fonctionnaliser aussi ces oligomères de polyéthylène. Par exemple, au lieu d'hydrolyser le milieu de polymérisation pour obtenir des chaînes saturées, ils ont montré qu'il était possible de transférer les chaînes fixées sur le zinc par une réaction d'échange catalysée par un complexe à base de nickel, pour produire des α -oléfines linéaires.

Sita et al. décrivent pour leur part un nouveau système de polymérisation du propylène avec un complexe cationique d'hafnium.^[39] Le composé pentaméthylcyclopentadiényle amidinate d'hafnium $\{\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{Me})\text{-}[\text{N}(\text{Et})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Et})]\} [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ est généré à partir du pré-

catalyseur $\text{Cp}^*\text{HfMe}_2[\text{N}(\text{Et})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Et})]$ et de l'activateur $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. Ce système catalytique a permis de contrôler la polymérisation du propylène à 0 °C en utilisant ZnEt_2 comme agent de transfert. Un polypropylène atactique soluble dans le milieu de polymérisation est obtenu. Cette solubilité permet d'avoir accès à des polymères de hauts masses molaires et possédant une faible dispersité ($D < 1,2$)

- « Chain shuttling »

La société DOW Chemicals est impliquée dans ces procédés de transfert de chaînes réversibles. Elle a récemment mis à profit les meilleurs attributs de systèmes de polymérisation catalytique (Fig. 1-24) fonctionnant à hautes températures (> à 120°C) suivant un mécanisme PTCC en présence de ZnEt_2 et capables d'homopolymériser l'éthylène (Zr) et de copolymériser l'éthylène et une α -oléfine (Hf) pour concevoir de nouvelles polyoléfines possédant à la fois des blocs durs et des blocs mous. [40]

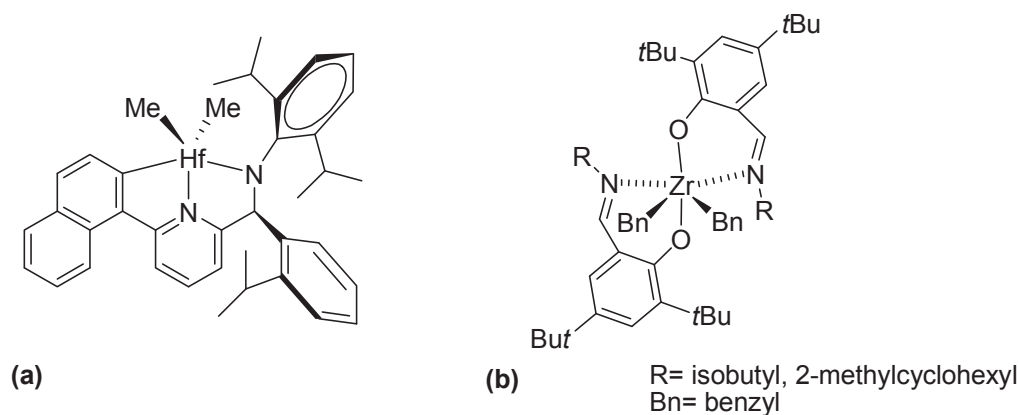


Fig. 1-24. Complexes permettant une polymérisation par transfert de chaîne par coordination à hautes températures.

Le développement de catalyseurs travaillant à haute température suivant un mécanisme de transfert de chaîne par coordination est le point clé de ce système de polymérisation où le polymère va rester en solution permettant aussi d'atteindre de hautes masses molaires. La copolymérisation est basée sur l'utilisation de deux catalyseurs dans le même réacteur en présence d'un agent de transfert (ZnEt_2). Le composé de zinc permet alors aux chaînes de faire la navette entre les deux catalyseurs. Ces deux catalyseurs vont produire respectivement (en fonction de la température du réacteur) des segments durs (PE) et mous (copolymère éthylène / α -oléfine) qui peuvent être introduits dans une même chaîne sous la forme d'un copolymère multiblocs (voir Fig. 1-25). Les nouveaux thermoplastiques

élastomères résultant ont été appelés les OBC (*Olefins Block Copolymers*) et sont commercialisés sous la marque INFUSE™.

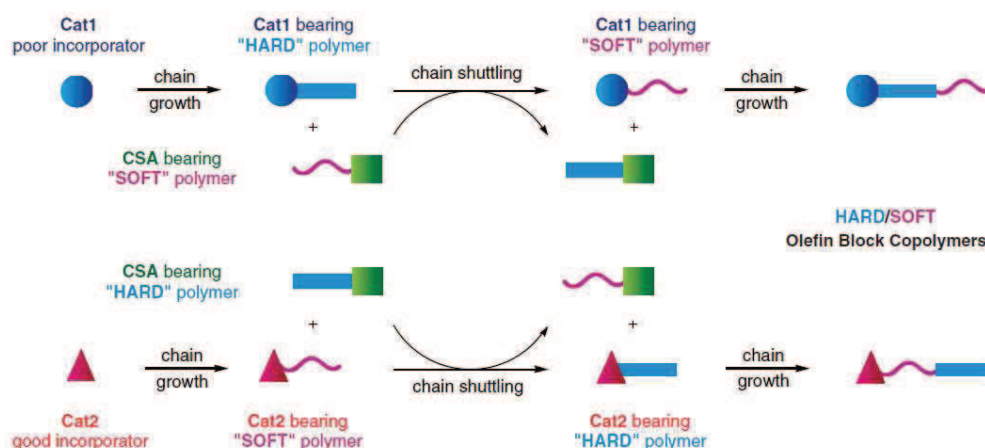


Fig. 1-25. Mécanisme du « chain shuttling ».

2. La fonctionnalisation post polymérisation.

Nous avons vu qu'il était possible d'introduire des groupes réactifs à l'extrémité des chaînes de polyoléfine, en particulier des insaturations, des silanes, des boranes ou même des métaux des groupes principaux ou du zinc. Dans cette partie, nous allons décrire comment utiliser au mieux ces fonctionnalités pour préparer des polyoléfines possédant un groupement d'intérêt en bout de chaînes. La fonctionnalisation terminale des polyoléfines a un grand intérêt dans différentes applications par exemple pour augmenter ou diversifier l'interaction du polymère avec des matériaux de natures différentes (organique, métallique, inorganique). Une fonctionnalisation terminale peut permettre l'interaction du polymère avec une surface. Par exemple, Salmaso et al. ont fonctionnalisé le poly-*N*-isopropyle acrylamide-co-acrylamide-COOH avec des extrémités thiol afin d'induire des réponses thermosensibles à la surface de particules d'or (AuNP) via l'ablation laser.^[41] Un autre exemple, pour une application similaire, c'est à dire la génération de fortes interactions inter-moléculaires entre une chaîne de polymère et une surface, est la modification par l'adénine d'une surface de silicone afin de générer une attraction avec une extrémité fonctionnelle thymine d'une chaîne de polystyrène modifié.^[42]

Une autre application des polymères fonctionnels à une extrémité est la synthèse de copolymères à blocs via une réaction de couplage ou de polymérisation successive via l'utilisation de macro-amorceurs.

Comme nous venons de le voir, les méthodes les plus courantes pour incorporer un groupe fonctionnel en extrémité d'une chaîne, implique l'utilisation d'amorceurs fonctionnels, d'agents de transfert, où la modification post polymérisation de chaînes de polymères préformées.

Chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients. L'utilisation d'amorceurs fonctionnels ou d'agents de transfert pré fonctionnalisés assure la présence de groupes réactifs en extrémité de chaque chaîne de polymère. Dans le cas des polyoléfines, nous avons vu précédemment qu'il est cependant difficile d'identifier ce type d'agents de transfert ou d'amorceurs que le système de polymérisation catalytique doit obligatoirement tolérer. Par exemple, l'utilisation de silane ou de borane empêche l'addition de composés organométalliques comme l' AlR_3 qui font partis des systèmes catalytiques et qui ont pour rôle non seulement d'alkyler les complexes mais aussi de nettoyer le milieu de polymérisation des impuretés.

Il est possible aussi que cette fonctionnalité doive être protégée pendant la polymérisation ou la modification du polymère pour éviter sa dégradation.

L'utilisation d'agents de transfert adéquats, la croissance catalysée de chaîne et la réaction d'abstraction du proton en β ont été mises à profit en polymérisation catalytique pour synthétiser des polyoléfines qui portent une fonction d'intérêt à une extrémité.

2.1. A partir d'extrémités insaturées

Mulhaupt et al. ont reporté la synthèse d'un polypropylène isotactique de faible masse molaire ($M_n=1000 \text{ g.mol}^{-1}$) avec une extrémité insaturée de type vinylidène en utilisant le catalyseur bis(3-*t*-Bu-5-méthyl cyclopentadienyl) $ZrCl_2$ / MAO.^[1]

Par la suite, la fonction insaturée est modifiée par différentes voies chimiques, ce qui permet ainsi d'obtenir une gamme de polypropylènes fonctionnels (Fig. 1-26).

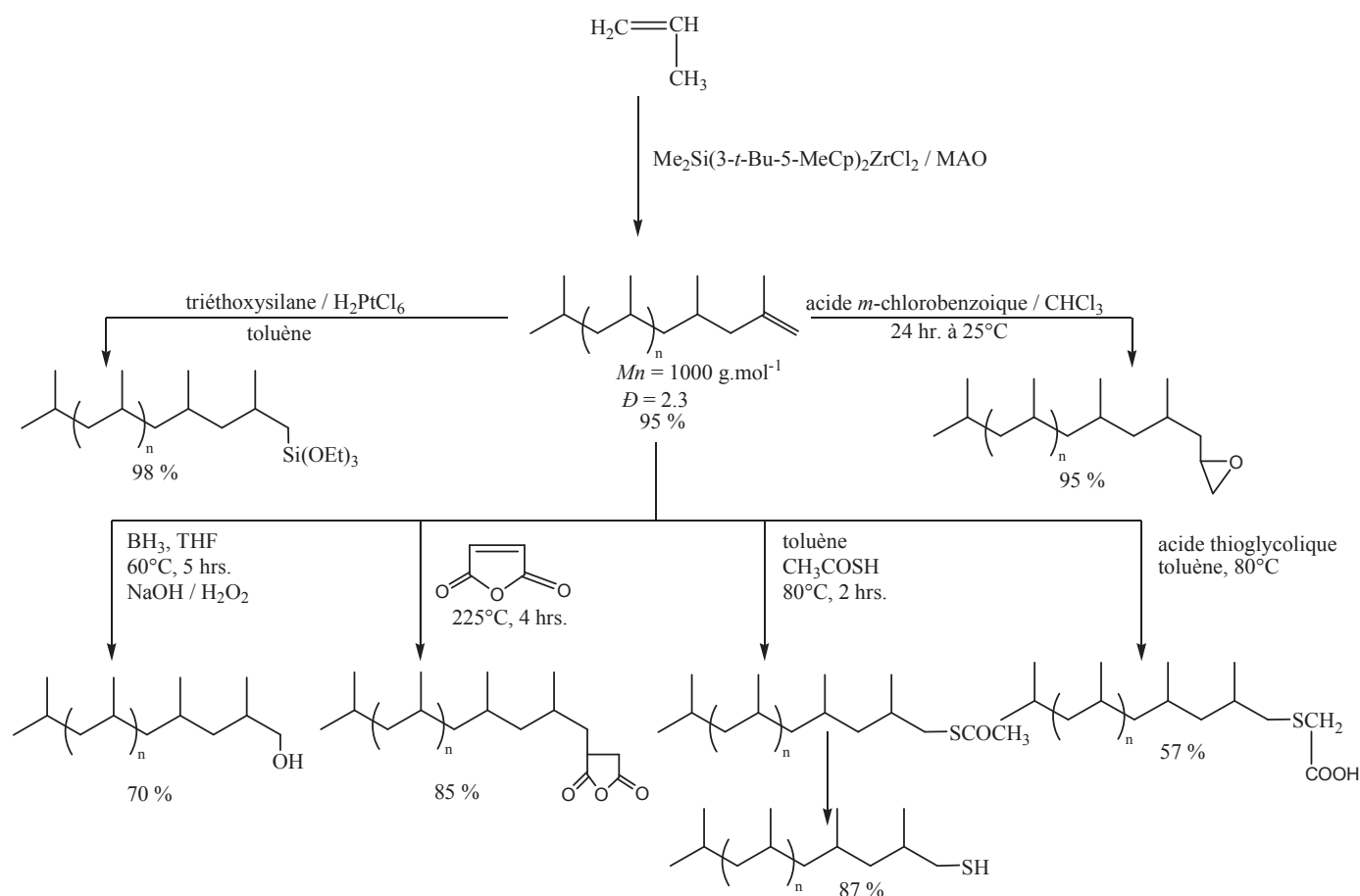


Fig. 1-26. Synthèse de divers PP fonctionnels en extrémité à partir du PP-vinyle généré avec le système bis(3-*t*-bu-5-méthyle cyclopentadiényle) ZrCl_2 / MAO.^[1]

Shiono a introduit des fonctions halogénure en extrémité du polypropylène isotactique obtenu avec le système dichloro éthylène-bis(4,5,6,7 tétrahydro-1-indenyl)zirconium / MAO. La fonctionnalisation est réalisée après une hydro-alumination du polypropylène portant un groupe terminal vinylidène avec l'hydrure du di-isobutyl aluminium. Une étape d'halogénéation par Cl_2 , Br_2 ou I_2 est ensuite réalisée (Fig. 1-27).^[43]

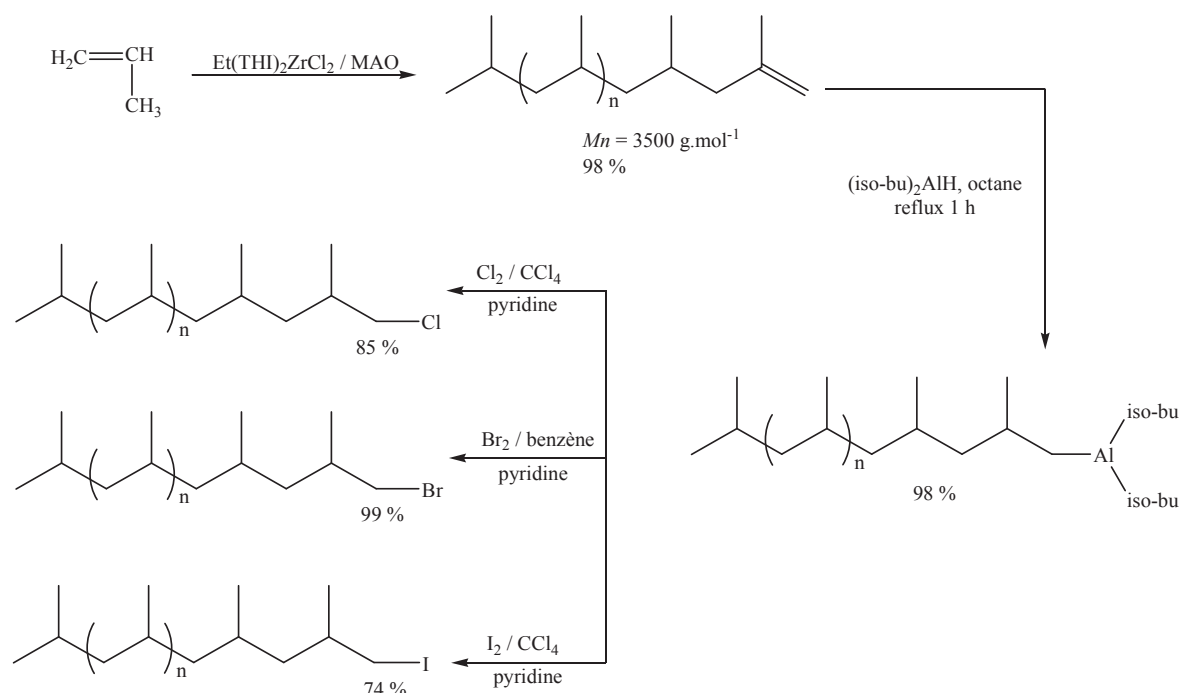


Fig. 1-27. Mécanisme d'halogénéation du PP obtenu avec le système éthylène-bis(4,5,6,7 tétrahydro-1-indenyl)zirconium dichlore / MAO.^[43]

Le taux de fonctionnalité est déterminé par RMN du proton et RMN du carbone, la masse molaire des polymères modifiés est de 4000 g.mol⁻¹.

Indépendamment de ces travaux, Patil et al. ont synthétisé un polypropylène avec une extrémité acrylate via l'estérification d'un polypropylène terminé par une fonction hydroxy. La synthèse du polypropylène-hydroxylé a été réalisée par hydroboration et oxydation d'un polypropylène terminé par un groupe vinylidène. Ce polymère réagit ensuite avec le chlorure de méthacryloyle (Fig. 1-28).^[44]

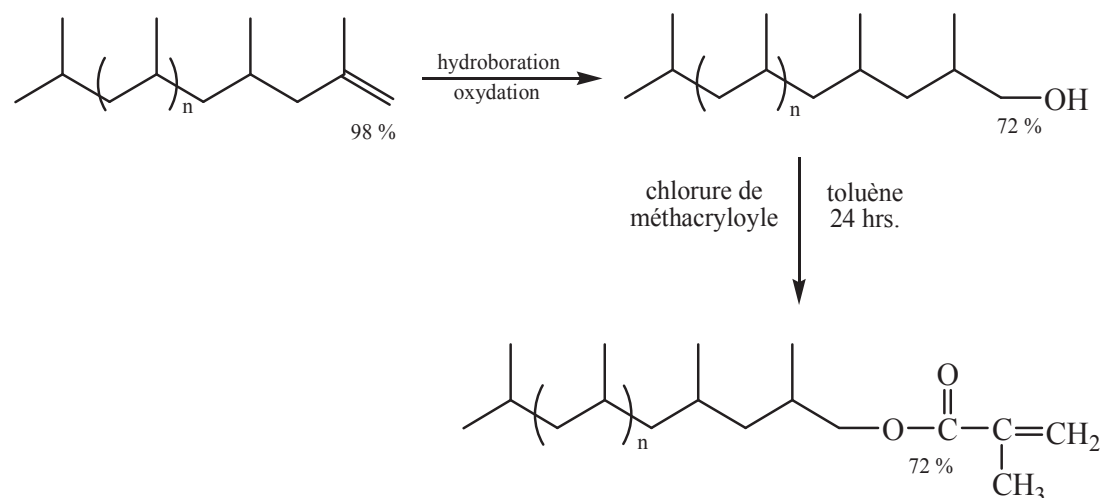


Fig. 1-28. Synthèse et transformation de la fonction OH d'un PP-OH en groupe méthacrylate (PP-MA) par l'hydroboration/oxydation du polypropylène-vinylidène.

Il a été ainsi obtenu un macromonomère de type méthacrylate. Ce macromonomère ($M_n = 1000 \text{ g mol}^{-1}$, taux de fonctionnalité = 72 %) a été copolymérisé par voie radicalaire.

Mazzolini et al. ont utilisé récemment la réaction de type thiol-ène radicalaire afin de faire réagir une gamme de composés thiol avec un polyéthylène terminé par un groupe vinyle. Une série de fonctions de type alcool, acide, ester et chlorure a pu être aussi introduit en bout de chaîne du PE (Fig. 1-29).

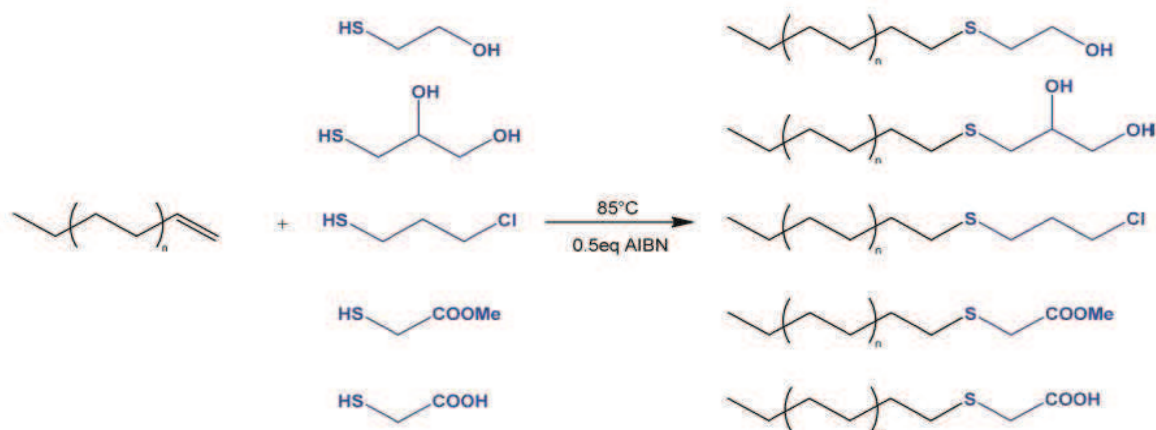


Fig. 1-29. Réactions de thiol-ène entre le PE-vinyle et des thiols fonctionnels pour introduire des groupes réactifs.

L'introduction de fonctions amine en extrémité de chaîne est d'une grande importance, du fait notamment de leur grande réactivité ainsi que de leur affinité avec un grand nombre de molécules. Il existe de très nombreux exemples de polymères commerciaux possédant des fonctions amines à leur extrémité. Parmi ceux-ci on peut citer les élastomères, cette fonction permettant d'augmenter leur dispersion comme charges.

Shiono et son équipe ont réussi à synthétiser des chaînes de polypropylène avec des amines secondaires aux extrémités en utilisant la réactivité d'un borane terminal. A partir d'un polypropylène (isotactique/atactique) possédant des extrémités vinylidène, la modification a été réalisée par réaction avec un excès de BH_3 dans le benzène suivi par un traitement avec le 1-hexène afin de finalement obtenir un trialkyle borane (Fig. 1-30).^[45]

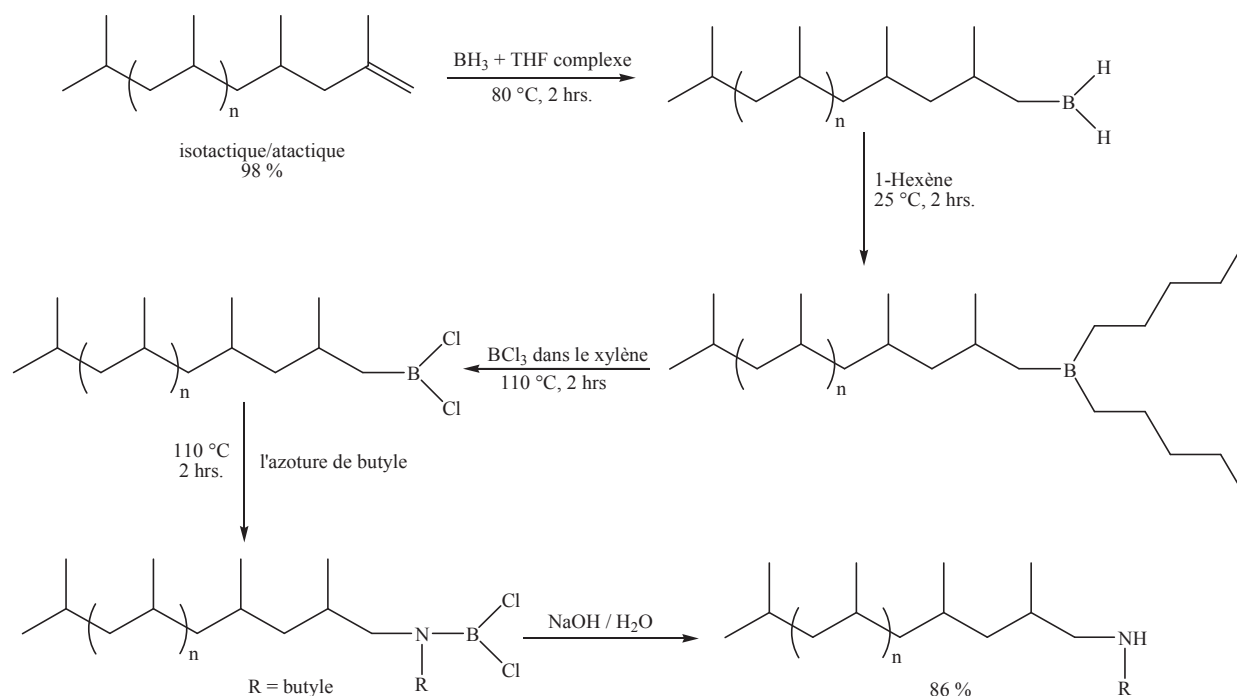


Fig. 1-30. Synthèse du PP-NHR.^[46]

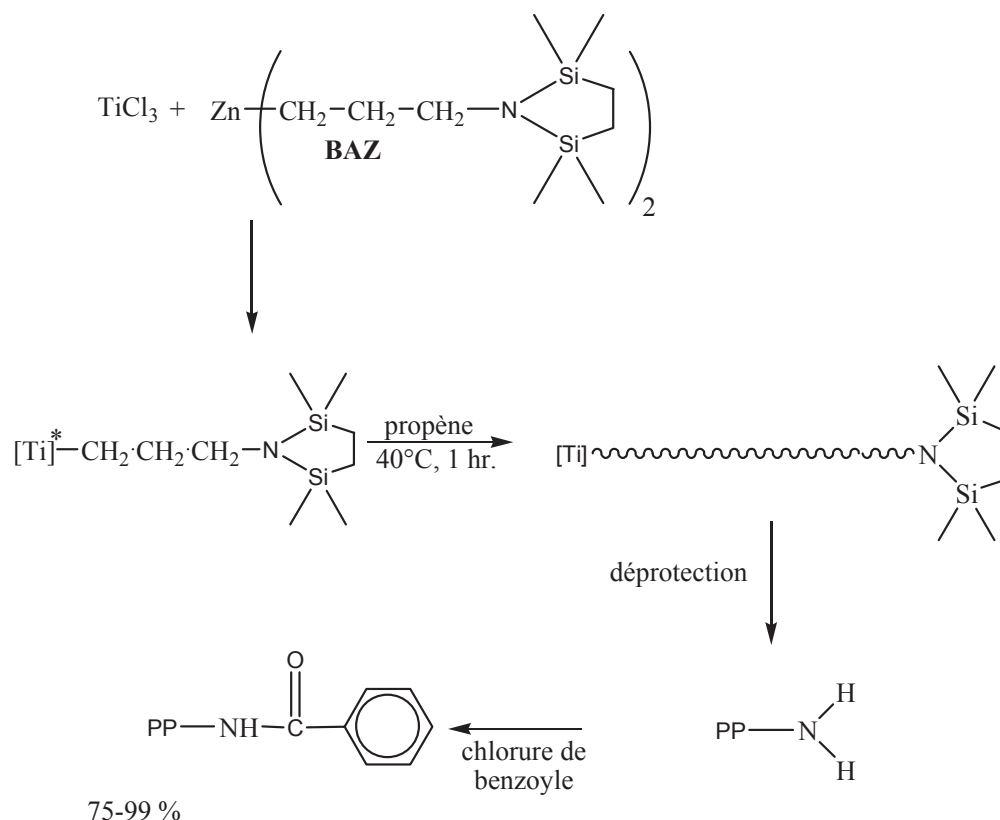
Le trialkyl borane obtenu est alors dismuté avec BCl_3 pour obtenir un polypropylène-dichloroborane. Une fonction n-butylamino est ensuite obtenue après traitement avec de l'azoture de butyle suivi d'une hydrolyse en milieu basique.

2.2. A partir de chaînes polymères liées à un métal

L'introduction d'une fonction en extrémité d'une polyoléfine impliquant une chimie organométallique peut se faire soit par l'alkylation d'un métal par un groupement alkyl porteur d'une fonction, soit par la réaction des liaisons métal-carbone formées lors de la polymérisation.

2.2.1. Alkylation par un groupement alkyle fonctionnel

La synthèse du polypropylène avec une fonction amine primaire en extrémité a été décrite par Soga et al. par catalyse Ziegler-Natta conventionnelle en présence de TiCl_3 et d'un composé dialkyl zinc portant une fonction amine protégée (Fig. I-31). Ce composé permet d'alkyler le Ti et de générer l'espèce active « fonctionnelle ». La polymérisation du propylène a lieu à 40 °C. Les fonctions amine primaire sont générées par déprotection à l'aide d'une base forte en fin de polymérisation.

Fig. 1-31. Synthèses du PP-NH₂.

2.2.2. Polymérisation vivante

Comme nous l'avons déjà mentionné, pour ce type de polymérisation qui utilise des complexes organométalliques, l'inconvénient principal est qu'une seule chaîne est produite par complexe métallique. Cette stratégie très coûteuse, a rapidement été écartée pour une utilisation dans l'industrie.

Coates et al. ont cependant reporté dans une excellente revue une grande variété de systèmes de polymérisation vivante des α -oléfinés et ont décrit plusieurs exemples de fonctionnalisation.^[18]

2.2.3. Polymérisation par transfert de chaîne par coordination (PTCC)

- Introduction d'une fonction alcool

Une fonction très importante dans la chimie organique est la fonction alcool. Grâce à sa polarité cet hétéroatome permet une grande diversité d'applications.

Han et ses collaborateurs ont réalisé la fonctionnalisation du polyéthylène avec le groupe alcool (OH) afin de synthétiser des copolymères à blocs poly(éthylène-*b*-caprolactone) (Fig. 1-32). La polymérisation de l'éthylène est effectuée en présence de $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

dans le toluène à 50 °C, suivie d'une oxydation de la liaison Al-C de la chaîne de polyéthylène liée à l'aluminium.^[47] La synthèse à basse température permet de défavoriser la terminaison par β -H. Le taux de fonctionnalité maximum est de 85 %. Cependant, dans le cas présent, si la réaction de transfert à l'aluminium est la réaction de transfert principale, il ne s'agit pas d'un système opérant par transfert réversible suivant le mécanisme de PTCC.

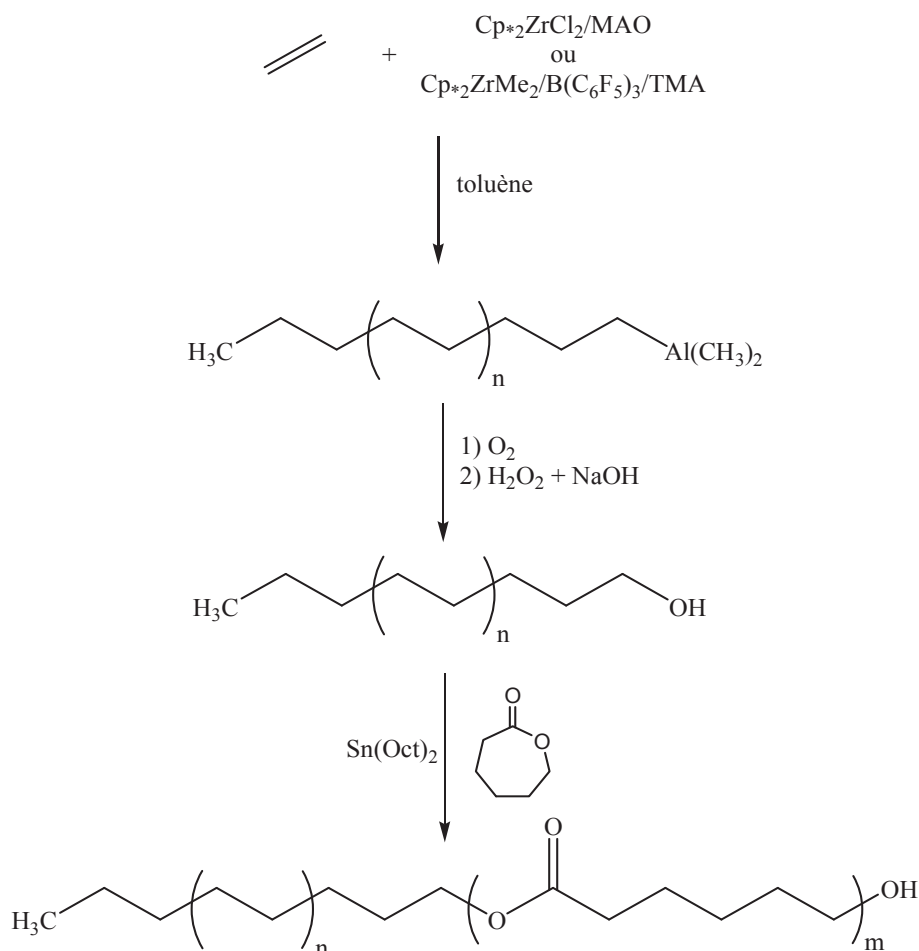


Fig. 1-32. Synthèse du poly(éthylène-*b*-caprolactone) avec le système $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

Kaneyoshi et son équipe ont également synthétisé un polyéthylène avec un groupe OH en extrémité à partir de l'oxydation du ZnPE_2 obtenu en utilisant le système catalytique bis(imino)pyridine de Fe / MAO en présence de ZnEt_2 utilisé comme agent de transfert. L'oxydation est réalisée avec de l'air sec à 100 °C dans l'*o*-xylène (Fig. 1-33). Le produit formé est ensuite obtenu par précipitation du polymère dans le méthanol acide.^[48]

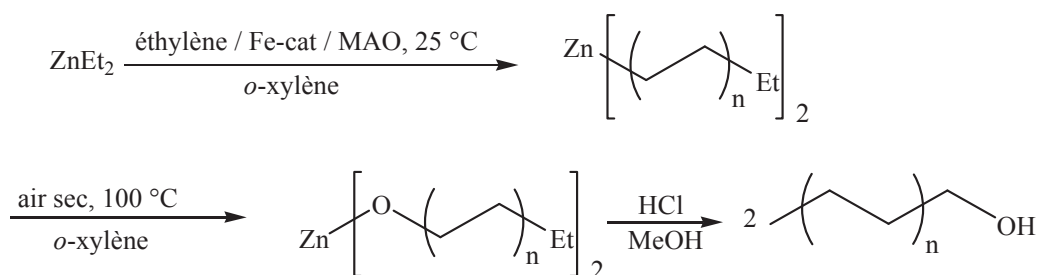


Fig. 1-33. Synthèse du polyéthylène avec un groupe OH en extrémité synthétisé avec le système bis(imino)pyridinefer/MAO.

- Introduction d'une fonction halogénure

Dans le cas du polyéthylène, en utilisant le mécanisme de croissance catalysée de chaîne avec le magnésium, Briquel et al. ont synthétisé un iodo-polyéthylène à partir de MgPE_2 .^[49] La polymérisation de l'éthylène est ici effectuée en présence du système développé par Mortreux et al. en 1996, mettant en œuvre le composé $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ en combinaison avec le butyl-octyl-magnésium (BOMag).^[37]

Par l'addition *in situ* d'iode sur le MgPE_2 , il est possible de récupérer un iodo-polyéthylène avec un taux élevé de fonctionnalisation (>90 %) (Fig. 1-34).

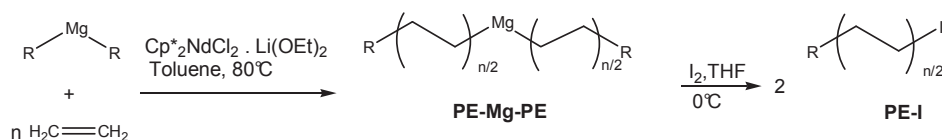


Fig. 1-34. Synthèses du PE-I à partir du MgPE_2 .

Les conditions opératoires (3 bars d'éthylène et 80 °C dans le toluène) permettent d'obtenir une masse molaire maximale de 5000 g.mol^{-1} . Au-delà de cette masse molaire, le contrôle de la polymérisation est limité par la précipitation du polyéthylène.

Sita et al. ont également synthétisé des polyoléfines terminées avec un atome d'iode à partir du système $\text{Cp}^*\text{Hf}(\text{Me})[\text{N}(\text{Et})\text{-C}(\text{Me})\text{N}(\text{Et})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] / \text{Al}(\text{iBu})_3 / \text{ZnEt}_2$. Sita appelle ce système LCCTP, ou polymérisation par transfert de chaîne par coordination vivante, car l'addition de ZnEt_2 permet d'améliorer le transfert réversible entre l'Hf et l'Al via les espèces intermédiaires Hf-Zn et Zn-Al comme a été montré dans la Fig. 1-27. En ajoutant de l'iode sur le milieu réactionnel Sita et al. ont isolé du 1-iodo-*a*PP. Ce polymère a été caractérisé par

spectrométrie de masse Maldi-Tof après ionisation par de la triphenylphosphine pour former le 1-[PPh₃][I]-aPP.^[50]

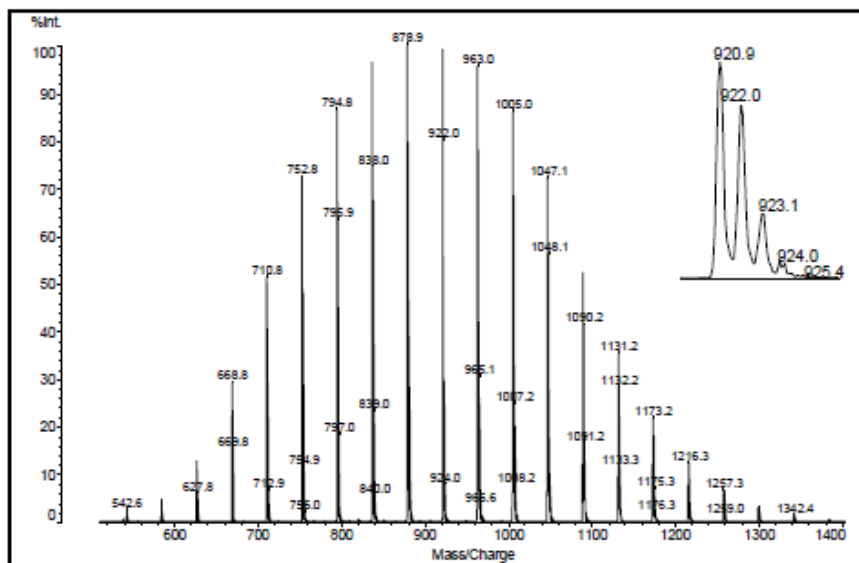


Fig. 1-35. Spectre de masse Maldi-Tof du 1-[PPh][I]-aPP.

- Introduction d'une fonction azoture

Briquel et al. ont réalisé la substitution nucléophile de l'atome d'iode par le groupe azoture (Fig. 1-36) afin d'obtenir un polyéthylène possédant une fonction azoture en bout de chaîne.^[49]

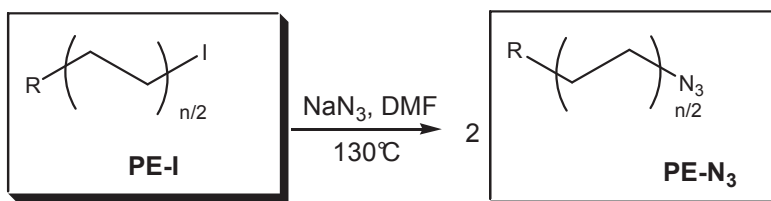


Fig. 1-36. Synthèse du PE-N₃.

La réaction a lieu dans un mélange toluène/diméthyle formamide à 100-110°C pendant trois heures. La substitution s'effectue grâce au NaN₃ qui est ajouté en léger excès.

L'importance de cette fonctionnalité est implicite, et comme on le verra dans la suite, elle permet notamment de travailler avec le concept de « click chemistry » ou cyclo-addition 1,3-dipolaire de type Huisgen catalysée par du cuivre ou de générer des fonctions amine réactives.

- Introduction d'une fonction amine

Un polyéthylène aminé a été préparé avec un taux de fonctionnalité de 92 % à partir de la réduction d'un polyéthylène azoture comme le montre Fig. 1-37.

Les masses molaires reportées pour ce polyéthylène se situent entre 1,000-5,000 g.mol⁻¹, masses molaires qui sont limitées par l'étape de synthèse de l'iodo-polyéthylène. Les taux de fonctionnalité varient entre 65-92 %.

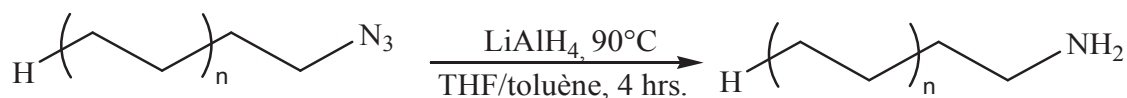


Fig. 1-37. Synthèse du PE-NH₂.

- Introduction d'une fonction thiol

La chimie des thiols est utilisée de longue date dans l'industrie, en particulier du fait de l'excellente réactivité de ce type de fonction vis-à-vis des alcènes. Disposer de polyéthylènes portant des groupements thiol terminaux peut s'avérer très intéressant. En exploitant le système à base de néodyme de croissance catalysée de chaîne sur le Mg, Mazzolini et al. ont pu montrer que l'ajout de soufre élémentaire en fin de polymérisation de l'éthylène conduit après une étape de réduction à un polyéthylène thiol. La réaction de MgPE₂ avec le soufre élémentaire conduit à la formation de di-polyéthylène polysulfure (PE-S_k-PE), suivant le mécanisme décrit dans la Fig. 1-38. Il a été montré qu'il était possible de réduire le PE-S_k-PE en présence d'un hydrure (LiAlH₄) pour générer ainsi du polyéthylène-thiol (PE-SH), avec un taux de fonctionnalité de 70 % et une masse molaire de 2600 g.mol⁻¹ (Fig. 1-39).

Pour tenter d'améliorer encore l'efficacité de l'introduction d'un thiol terminal, les mêmes auteurs ont envisagé plusieurs alternatives (Fig. 1-39).

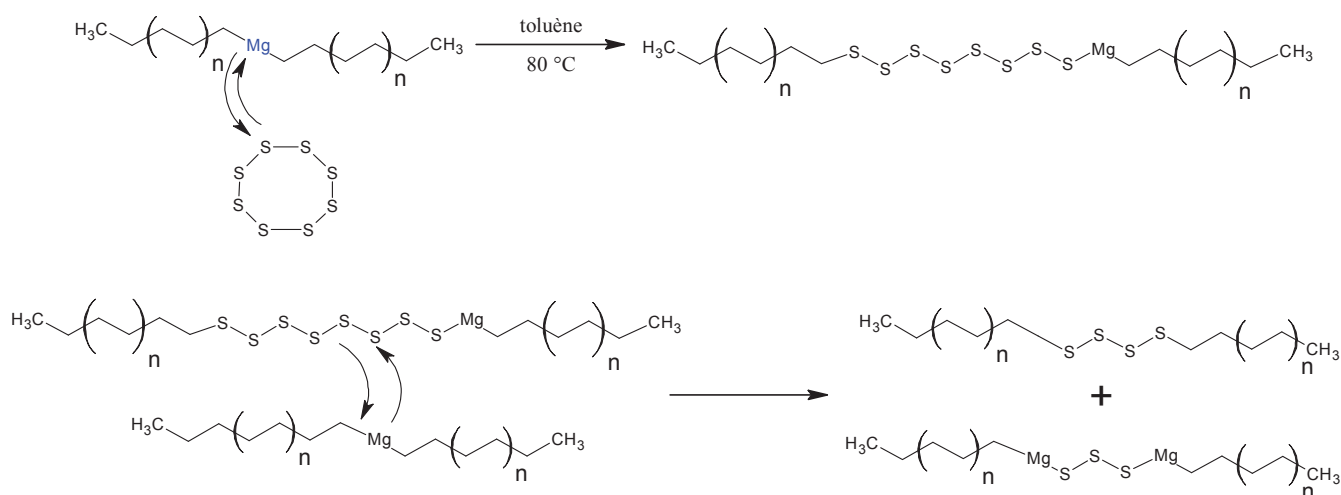


Fig. 1-38. Synthèse du di-polyéthylène polysulfure (PE-S_k-PE).

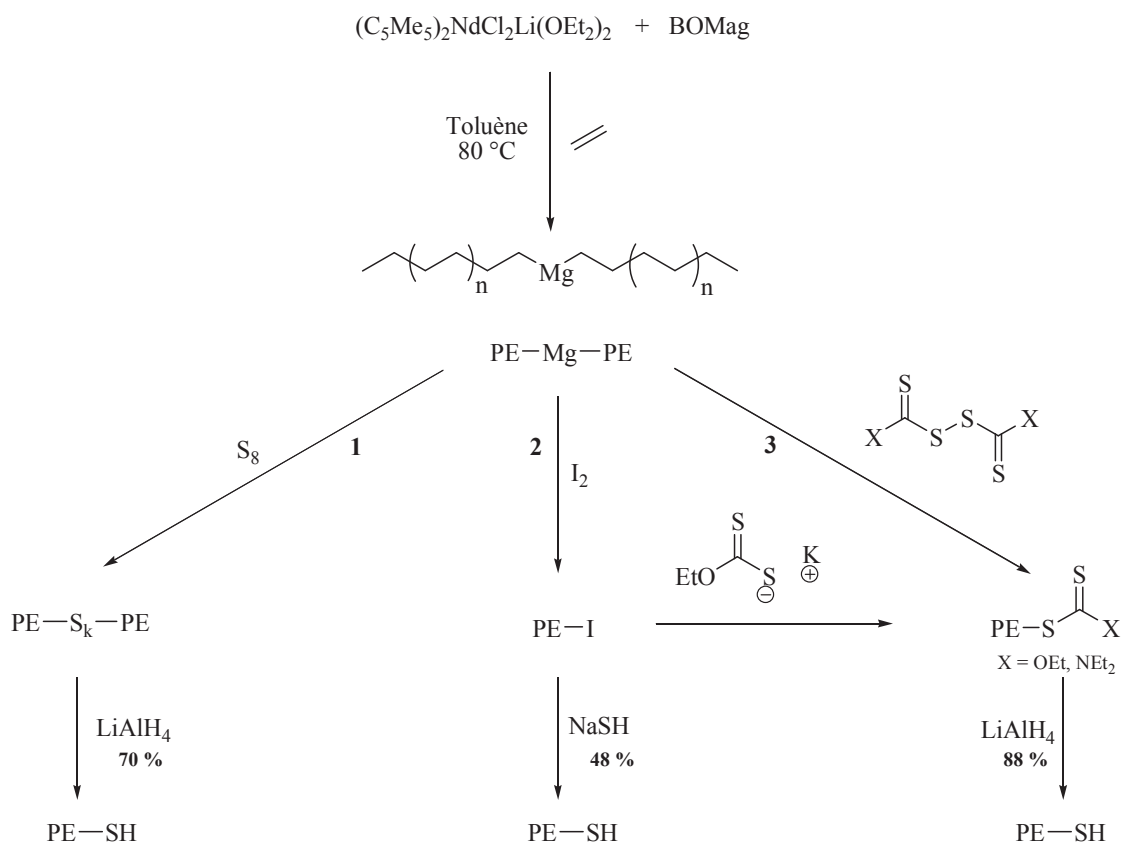


Fig. 1-39. Synthèse du PE-SH.

Ainsi, une deuxième méthode décrite implique la réaction du PE-I (95 % de taux fonctionnel) avec 10 eq. de NaSH à 100°C pendant 90 minutes. Le produit final caractérisé par RMN du proton possède une fonctionnalité de 48 % seulement.

Une alternative consiste en la réaction du sel de l'acide xanthique commercial avec le PE-I. Cette réaction conduit à un PE fonctionnalisé par une fonction dithiocarbonate (xanthate) terminale à plus de 90 %. La réduction de cette espèce conduit au PE-SH attendu.

(88 % fonctionnel). Enfin, la réaction directe entre disulfure de dithiocarbonate ou de dithiocarbamate (XC(S)SSC(S)-X , $\text{X} = \text{OEt}$ ou $\text{X} = \text{NEt}_2$ respectivement) conduit à un polyéthylène qui après réduction peut donner jusqu'à 88 % de fonctionnalité thiol terminale.

- Introduction d'une fonction acide

Chenal et al. ont démontré la possibilité d'ajouter une fonction acide en extrémité de chaîne du polyéthylène. En utilisant le système $\text{Cp}^*\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2/\text{BuEtMg}$, ils ont préparé qui après addition de CO_2 à 80 °C et hydrolyse permet l'obtention d'un PE avec un groupe acide en extrémité.^[38]

Sita et al. ont quant à eux visé la même fonction mais dans le cas d'un *aPP*. A partir du *aPP*-I obtenu par le procédé LCCTP (synthèse décrite dans ce chapitre), du *aPP*-Li a été préparé par addition de *t*BuLi. La réaction de *aPP*-Li avec du CO_2 à -78 °C dans l'éther conduit au *aPP*-COOH avec 78 % de taux fonctionnalité (Fig. 1-40).^[50]

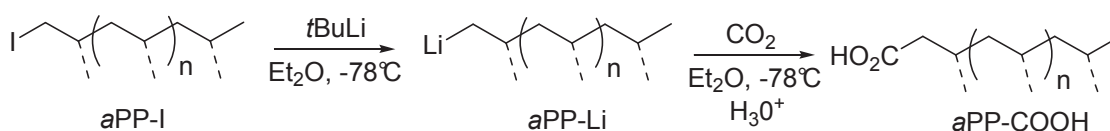


Fig. 1-40. Synthèse du *aPP*-COOH à partir du *aPP*-I.

- Introduction d'une fonction polymérisable

En 2005 Kaneyoshi et al. ont utilisé le catalyseur bis(iminopyridine) Fe/MAO en présence de ZnEt_2 mis au point par Gibson pour fonctionnaliser les chaînes de polyéthylène afin de les utiliser en polymérisation radicalaire contrôlée de type ATRP.

Après hydrolyse et oxydation du ZnPE_2 obtenu, un PE-OH avec un taux de fonctionnalisation de 77 % a été isolé. Ils l'ont ensuite fait réagir avec le 2-bromo-2-méthylpropionyle afin de synthétiser un macro-amorceur d'ATRP à base de PE à 69 % capable d'amorcer et de contrôler une polymérisation de type ATRP.

Par ailleurs, les mêmes auteurs ont également envisagé d'utiliser ces ZnPE_2 pour synthétiser un polyéthylène terminé par un groupement méthacrylate en faisant réagir le chlorure de méthacryloyle sur le PE-OH. Cependant, cela entraînait la formation de nombreux produits secondaires. Ils ont alors effectué une réaction d'élimination sur le macro-amorceur en présence d'une base forte telle que le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène) afin d'obtenir un macromonomère de PE fonctionnel à 68 % (Fig. 1-41).

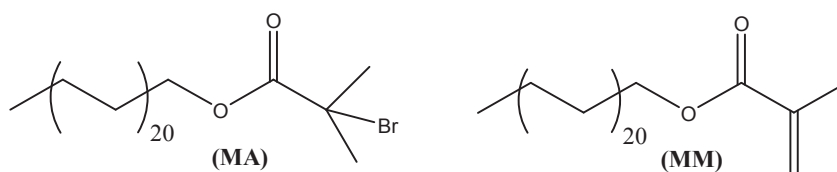


Fig. 1-41. Macro-amorceur (MA) et du macromonomère (MM) préparés à partir de PE-OH.

La synthèse de copolymères à blocs poly(éthylène-*b*-acrylate de *n*-butyle) (PE-*b*-PnBA) et poly(éthylène-*b*-acrylate de *tert*-butyle) (PE-*b*-PtBA) a été réalisée par ATRP en utilisant le macro-amorceur (MA) de la figure précédente (Fig. I-41). Les résultats ont montré que la masse molaire augmentait linéairement avec la conversion et qu'il ne se formait pas d'homopolymère. Des polymères de masse molaire autour de 4000 g.mol⁻¹ avec un dispersité inférieure à 1,2 ont été obtenus.

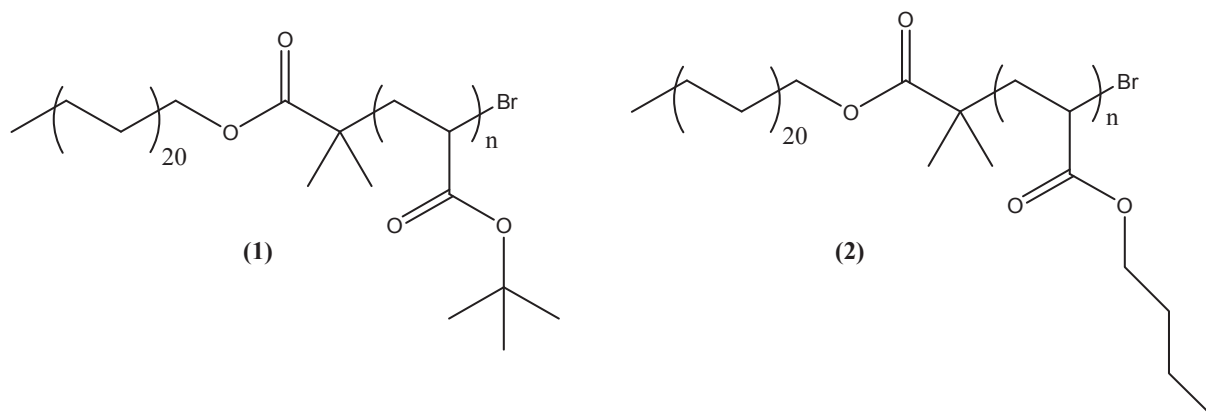


Fig. 1-42. Structures du PE-*b*-PnBA (1) et PE-*b*-PtBA (2).

Des copolymères greffés ont également été synthétisés en utilisant comme amorceur le 2-bromopropionate de méthyle et comme monomères le MM et l'acrylate de *n*-butyle et/ou l'acrylate de *tert*-butyle. Des copolymères PnBA-*graft*-PE et PtBA-*graft*-PE respectivement de masses molaires 27500 g.mol⁻¹ et 26900 g.mol⁻¹ avec des dispersités de 1,3 et 1,2 (Fig. 1-43) ont été isolés.

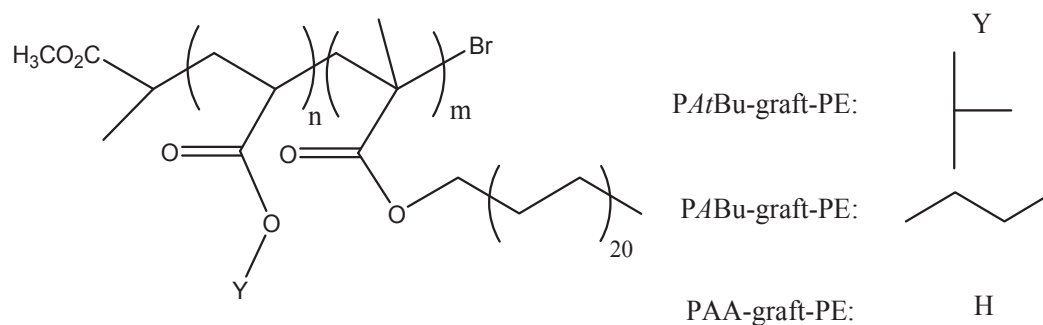


Fig. 1-43. Structures de PtBA-graft-PE, PnBA-graft-PE et PAA-graft-PE.

Briquel et al. ont montré aussi la possibilité de synthétiser un macro-agent de contrôle à base de PE pour la polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT grâce au mécanisme de croissance de chaîne par coordination en utilisant le système $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]$ / BOMag. Du PE-NH₂ obtenu par réduction de PE-N₃ a été utilisé pour réagir avec un agent RAFT contenant un ester activé de type succinimide.^[49] Un PE macro-agent RAFT possédant une fonctionnalité de 84 % est finalement obtenu (Fig. 1-44).

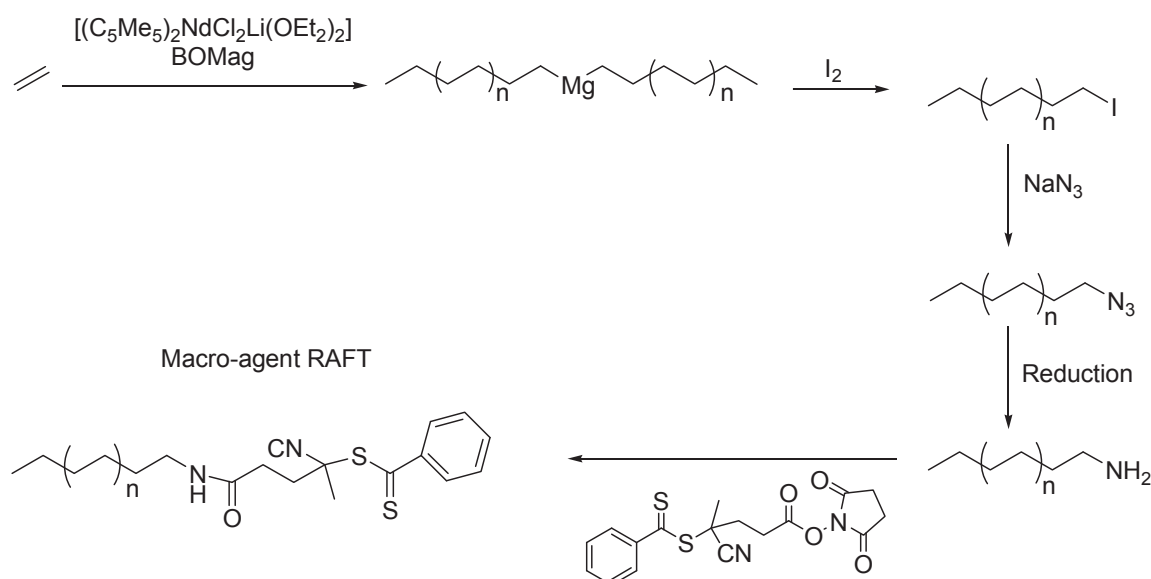


Fig. 1-44. Synthèse d'une macro agent RAFT à basé de polyéthylène.

Briquel et al. ont également synthétisé deux macromonomères (acrylate et méthacrylate) à basé de PE, en utilisant la réaction de cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen, par réaction entre le PE-N₃ et l'acrylate de propargyle ou le méthacrylate de propargyle. Les taux de fonctionnalité obtenus sont de l'ordre de 90 à 95 % pour une masse molaire de PE de 1100 g.mol⁻¹ et de 75 % à 80 % pour une masse molaire de PE de 2200 g.mol⁻¹ (Fig. 1-45).

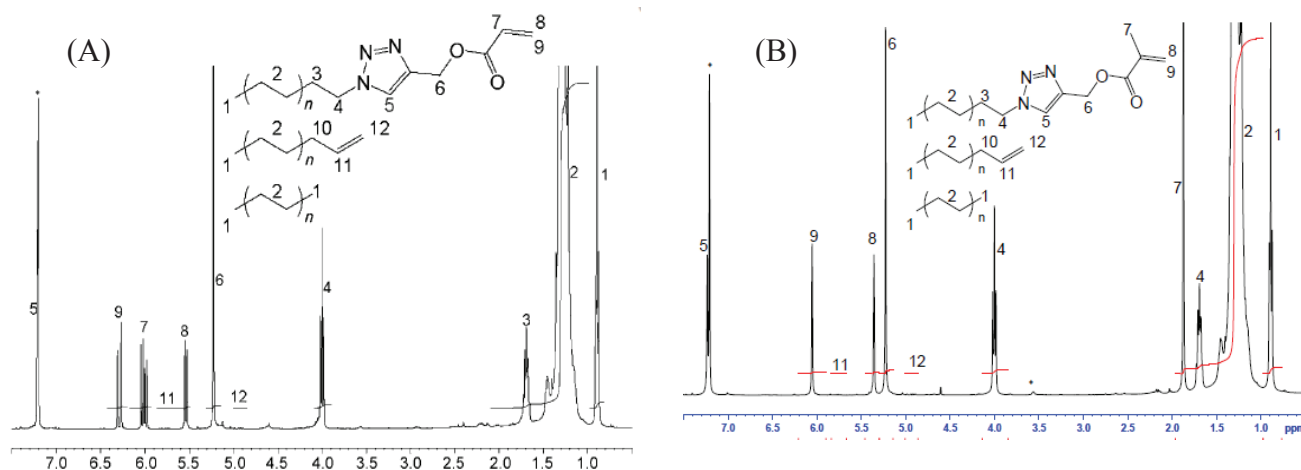


Fig. 1-45. Spectres de RMN du proton du (A) Polyéthylène portant une fonction acrylate (PE-A) et (B) Polyéthylène portant une fonction méthacrylate (PE-M).

Les auteurs ont copolymérisé par voie radicalaire le macromonomère possédant la fonction méthacrylate en extrémité (PE-M) avec le méthacrylate de méthyle. Après trois heures de réaction à 85 °C dans le toluène en présence d'AIBN, ils ont obtenu des copolymères PMMA-g-PE avec un $M_n = 20000 \text{ g.mol}^{-1}$ et une dispersité de 2.

Conclusions

Au cours de ce chapitre une large gamme de possibilités pour fonctionnaliser les polyoléfines en bout de chaîne a été décrite. La modification des polyoléfines peut être mise en place pendant leur synthèse ou après leur formation par réaction chimique.

On a montré comment il était possible de tirer profit des différentes réactions d'élimination d'un hydrogène en β pour générer de polyoléfines avec des extrémités non saturées. L'utilisation d'agents transfert pour ajouter des fonctions diverses en extrémité de la chaîne de la polyoléfine, aussi bien en α qu'en ω a été rappelée dans plusieurs travaux de recherche.

La voie qui a été développée dans ce travail est aussi rappelée en détail dans cette étude bibliographique. Il s'agit d'une fonctionnalisation post polymérisation basée sur la réactivité de chaînes du polymère liées à un métal. Grâce au mécanisme de croissance catalysée de chaînes de polyoléfines sur un métal d'un groupe principal ou de zinc il a été possible d'introduire des fonctions en extrémités de chaînes.

L'accès à des architectures originales impliquant un bloc polyéthylène est la problématique principale de cette thèse.

- [1] R. Mulhaupt, T. Duschek, B. Rieger, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, 48/49, 317.
- [2] B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1566.
- [3] S. Hajela, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1994**, 13, 1147.
- [4] Y. W. Alelyunas, Z. Guo, R. E. Lapointe, R. F. Jordan, *Organometallics* **1993**, 12, 544.
- [5] V. A. Zakharov, G. D. Bukatov, Y. I. Yermakov, *Adv. Polym. Sci.* **1983**, 51, 61.
- [6] T. Tsutsui, A. Mizuno, Kashiwa, *Polymer* **1989**, 30, 428.
- [7] L. Resconi, F. Piemontesi, I. Camurati, D. Balboni, A. Sironi, M. Moret, H. Rychlicki, R. Ziegler, *Organometallics* **1996**, 15, 5046.
- [8] S. Jungling, R. Mulhaupt, U. Stehling, H. H. Brintzinger, D. Fisher, F. Langhauser, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 1305.
- [9] M. J. Schneider, R. Mulhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1121.
- [10] P. L. Watson, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6471.
- [11] K. Koo, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4019.
- [12] H. Makio, K. Koo, T. J. Marks, *Macromolecules* **2001**, 34, 4676.
- [13] G. Xu, J. Y. Dong, T. C. Chung, *Polym. Prepr.* **2000**, 41, 1926.
- [14] S. N. Ringelberg, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6082.
- [15] B. Hessen, S. N. Ringelberg, G. J. Meppelder, J. H. Teuben, *Polym. Prepr.* **2000**, 41, 397.
- [16] T. C. Chung, J. Y. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4871.
- [17] E. G. Samsel, *Vol. EP539876*, Ethyl Corporation, **1993**.
- [18] G. W. Coates, P. D. Hustad, S. Reinartz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2236.
- [19] R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2764.
- [20] M. v. Meurs, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, S. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9913.
- [21] J. C. W. Chien, C.-I. Kuo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1986**, 24, 1779.
- [22] L. Rasconi, S. Bossi, L. Abis, *Macromolecules* **1990**, 23, 4489.
- [23] N. Naga, K. Mizunuma, *Polymer* **1998**, 39, 5059.
- [24] K. Matoishi, K. Nakai, N. Nagai, H. Terao, T. Fujita, *Catalysis Today* **2011**, 164, 2.
- [25] P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, E. M. Carnahan, T. T. Wenzel, D. J. Arriola, *Macromolecules* **2008**, 41, 4081.
- [26] V. C. Gibson, *Science* **2006**, 312, 703.
- [27] L. R. Sita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 11.
- [28] J. Wei, W. Zhang, L. R. Sita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1768.
- [29] E. P. Talsi, D. E. Babushkin, N. V. Semikolenova, V. N. Zudin, V. N. Panchenko, V. A. Zakharov, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2046.
- [30] J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, M. Meurs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10701.
- [31] F. P. Gabbaï, G. Mani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2263.
- [32] W. P. Kretschmer, A. Meetsma, B. Hessen, T. Schmalz, S. Qayyum, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 8969.
- [33] D. B. Malpass, *J. Org. Chem. Library* **1980**, 9.
- [34] H. G. Richey, *Inorganic Reactions and Methods* **1989**, 10.
- [35] B. Bogdanovic, P. Bons, S. Konstantinovic, M. Schwickardi, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1371.
- [36] J. F. Pelletier, K. Bujadoux, X. Olonde, E. Adisson, A. Mortreux, T. Chenal, *Vol. EP 736536*, ECP Enichem Polymères France, France, **1996**.

- [37] J. F. Pelletier, A. Mortreux, X. Olonde, K. Bujadoux, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1854.
- [38] T. Chenal, X. Olonde, J.-F. Pelletier, K. Bujadoux, A. Mortreux, *Polymer* **2007**, *48*, 1844.
- [39] W. Zhang, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 442.
- [40] D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science* **2006**, *312*, 714.
- [41] S. Salmaso, P. Caliceti, V. Amendola, M. Meneghetti, J. P. Magnusson, G. Pasparakis, C. Alexander, *J. Mater. Chem.* **2009**, *25*, 6808.
- [42] K. Viswanathan, T. E. Long, T. C. Ward, *Langmuir* **2009**, *25*, 7404.
- [43] T. Shiono, K. Soga, *Macromol. Chem. Phys.* **1992**, *13*, 371.
- [44] A. O. Patil, *Polym. Prepr.* **2000**, *41*, 1546.
- [45] T. Shiono, H. Kurosawa, O. Ishida, K. Soga, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2085.
- [46] W. Zhang, J. Wei, L. R. Sita, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7829.
- [47] C. J. Han, M. S. Lee, D. J. Byun, S. Y. Kim, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8923.
- [48] H. Kaneyoshi, Y. Inoue, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5425.
- [49] R. Briquel, J. Mazzolini, T. L. Bris, O. Boyron, F. Boisson, F. Delolme, F. D'Agosto, C. Boisson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9311.
- [50] J. Wei, R. Wickham, L. R. Sita, *Polym. Prepr.* **2010**, *51*, 370.

Chapitre 2

*Polymérisation par transfert de
chaîne par coordination et masses
molaires élevées*

2 Polymérisation par transfert de chaîne par coordination et masses molaires élevées	65
Introduction	67
2.1. Système $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 / \text{MgR}_2$	69
2.1.1. Synthèse du précatalyseur $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$	69
2.1.2. Polymerisation de l'éthylène avec le système $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 / \text{BOMag}$	70
2.1.3. Effet de solvant dans le système $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 / \text{MgR}_2$	71
2.2. Système dibenzyl bis(phenoxyimine)Zr/ $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] / \text{ZnEt}_2$	74
2.2.1. Synthèse du composé bis(phenoxyimine) Zr	75
2.2.2. Polymerisation de l'éthylène avec le système dibenzyl bis(phenoxyimine) Zr / $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4] / \text{ZnEt}_2$	76
Conclusions	79

2. Polymérisation par transfert de chaîne par coordination et masses molaires élevées

Introduction

Depuis la découverte dans les années 30 chez ICI du procédé haute pression de polymérisation de l'éthylène, le développement de procédés plus efficaces, polyvalents et économiques pour la polymérisation des oléfines a permis une croissance constante de la production de polyoléfines.

Un progrès majeur a été réalisé dans les années 50 avec la découverte des premiers catalyseurs de polymérisation (Phillips et Ziegler-Natta) des oléfines qui ont permis de travailler dans des conditions douces de température et de pression. Dans l'industrie, ce sont les catalyseurs hétérogènes qui ont été plus particulièrement développés car ils sont bien adaptés aux procédés de polymérisation en suspension et en phase gaz qui permettent l'obtention de polymères sous forme de particules.

Depuis le début des années 80, les catalyseurs mono-sites utilisés en solution ont été largement étudiés. Ils permettent un meilleur contrôle des propriétés des polyoléfines et peuvent être soit supportés pour être utilisés dans les procédés hétérogènes, soit utilisés en solution en travaillant au dessus de la température de fusion du polymère.

L'intérêt de continuer à améliorer ces systèmes catalytiques est d'arriver à contrôler la structure et la conformation des polyoléfines pour arriver à modifier leurs propriétés pour des applications spécifiques.

Les premiers catalyseurs mono-sites développés dans les années 80 ont été les catalyseurs métallocènes (complexes sandwich possédant deux ligands de type cyclopentadiényle) ou hémimétallocène (Fig. 2-1).

Grâce au développement de la chimie organométallique, des nombreux autres catalyseurs ont été développés en modifiant le métal de transition et l'encombrement stérique des ligands (Fig. 2-1).

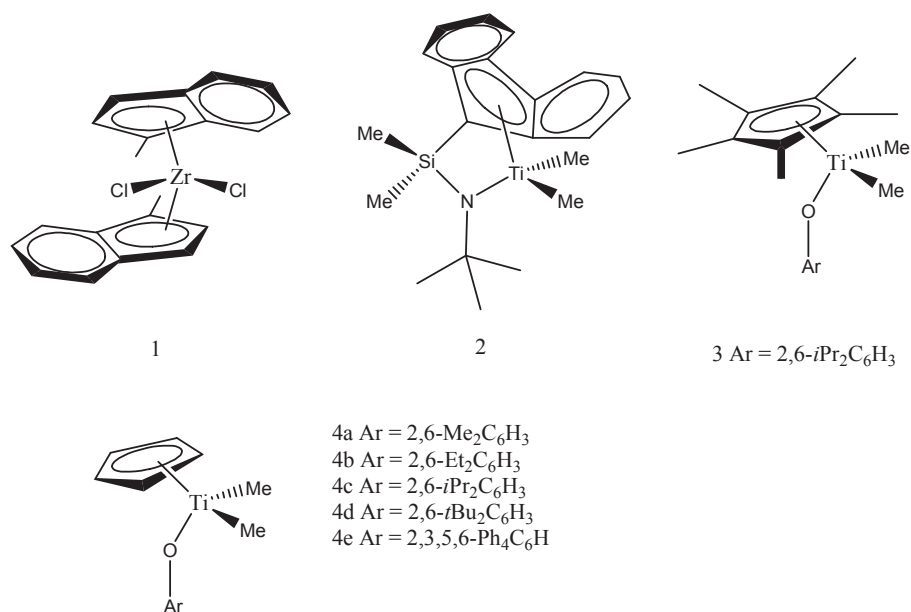


Fig. 2-1. Exemples des métallocènes et d'hémi-métallocènes du groupe 4.

Les systèmes de polymérisation vivante caractérisés par une polymérisation sans réaction de terminaison et de transfert, permettent d'ajouter des groupes réactifs intéressants en extrémité de la chaîne de polymère ou de préparer des copolymères à blocs.

Le caractère vivant d'une polymérisation est défini par les 7 particularités suivantes:

- 1) La polymérisation continue jusqu'à la conversion totale du monomère.
- 2) La masse molaire moyenne en nombre M_n du polymère augmente de façon linéaire avec la conversion.
- 3) Le nombre de centres actifs reste constant durant toute la polymérisation.
- 4) La masse molaire des polymères est contrôlée avec la stœchiométrie monomère/amorceur.
- 5) Les polymères présentent une dispersité faible.
- 6) Il est possible de préparer des copolymères à blocs par l'addition successive de monomères.
- 7) Il est possible d'ajouter des groupes fonctionnels en extrémité de la chaîne.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique certains catalyseurs peuvent conserver les caractéristiques d'un système vivant tout en étant catalytique (plusieurs chaînes par métal de transition) via l'utilisation de réaction de transfert réversible avec un agent de transfert organométallique comme AlR₃, MgR₂, ZnEt₂, (PTCC).^[1, 2] Le contrôle de la catalyse de polymérisation a permis de commencer à introduire des groupes fonctionnels en extrémité

des chaînes polyoléfiniques avec par exemple comme objectif la synthèse de copolymères à blocs (voir chapitre 1).

Le laboratoire a utilisé le système développé par Mortreux $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2 / \text{MgR}_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) qui permet d'obtenir du dipolyéthylénylmagnésium. Cependant, ce système comme la plupart de ceux rapportés dans la littérature ne permet pas de travailler au dessus de la température de fusion des polymères (en particulier du polyéthylène) ce qui conduit à une limitation des masses molaires du polymère obtenu du fait que la précipitation du polymère se traduit par une perte de contrôle de la polymérisation. Les masses molaires accessibles sont donc définies par la solubilité du polymère à la température de polymérisation utilisée.

Nous allons décrire dans ce chapitre plusieurs voies explorées dans le but de travailler avec la technique de PTCC à hautes températures.

2.1. Système $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2 / \text{MgR}_2$

Le système catalytique sélectionné dans cette thèse est basé sur le complexe $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ en combinaison avec le butyl-octyl-magnésium (BOMag) qui joue le rôle d'agent alkylant et d'agent de contrôle de transfert de chaînes polyéthylène (voir Fig. 2-2).

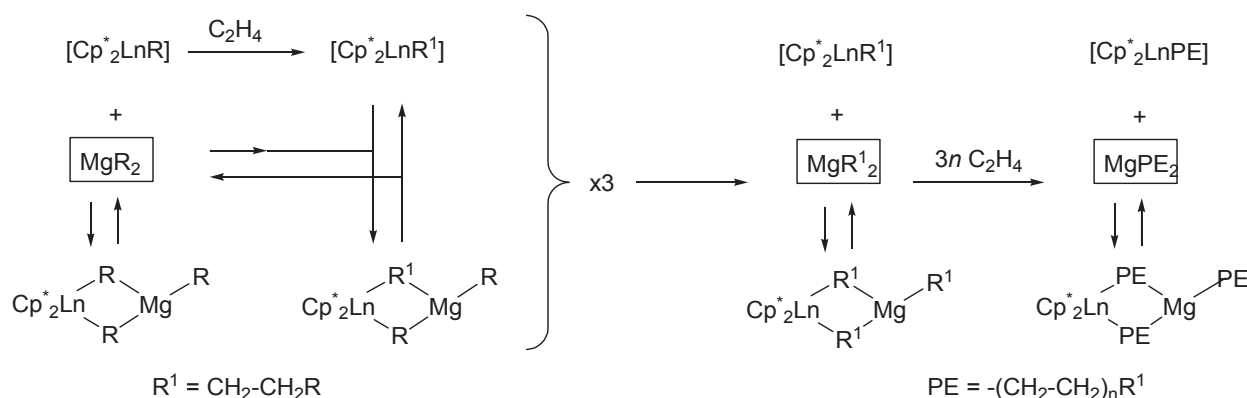


Fig. 2-2. Mécanisme de génération du MgPE_2 avec le système $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$.^[3]

2.1.1. Synthèse du précatalyseur $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$

La synthèse du précatalyseur $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ est réalisée selon le mode opératoire décrit dans la littérature.^[4]

Elle est basée sur la réaction de 2 équivalents de LiCp^* avec le $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ sous atmosphère inerte. Pour cela, on rajoute une solution de LiCp^* dans du THF sec sur une suspension de $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ dans le THF. Après 12 heures de réaction à reflux de THF, on évapore le solvant puis on ajoute de l'éther diéthylique. La solution est extraite puis refroidie à $-30\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16 heures à l'abri de la lumière (voir Fig. 2-3).

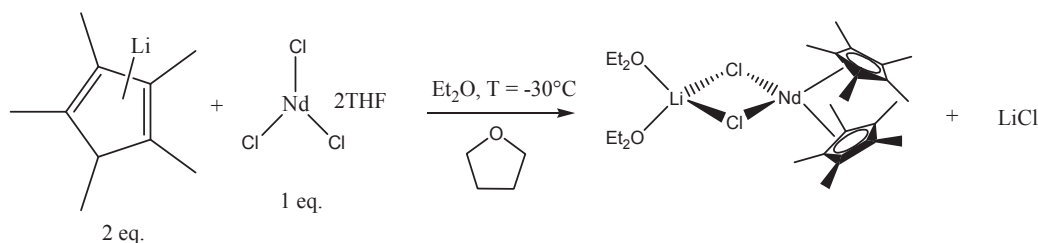


Fig. 2-3. Synthèse de $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$.

Les cristaux bleus obtenus sont lavés avec de l'éther froid puis sont séchés (rendement de 82 %).

2.1.2. Polymérisation de l'éthylène avec le système $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 / \text{MgR}_2$

Les réactions de polymérisation de l'éthylène ont été réalisées dans un réacteur en verre de 500 mL, permettant de travailler jusqu'à 4 bars de pression (Fig. 2-4).



Fig. 2-4. Réacteur en verre de 500 mL avec un réservoir de monomère de 2,3 litres.

Le mode opératoire pour la polymérisation de l'éthylène avec le système $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 / \text{BOMag}$ est donné dans la partie expérimentale.

Les résultats obtenus à $80\text{ }^\circ\text{C}$ avec ce système catalytique sont données dans la table 1.

La comparaison entre les masses molaires attendues et expérimentales montre l'efficacité du système catalytique pour contrôler la croissance des chaînes de polyéthylène. On note également l'obtention de faibles valeurs de dispersité ($\bar{D} = 1,1-1,3$).

Tableau 1. Contrôle des masses molaires des polyéthylènes avec le système $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2/\text{MgR}_2$

Expérience	BOMag mmol	Catalyseur mmol	éthylène consommée (g)	M_n théorique (g.mol ⁻¹)	M_n RMN (g.mol ⁻¹)	M_n SEC (g.mol ⁻¹)	$\bar{D}$	Vinyles*
EE PE 1000-1	6,5	0.0325	12,1	950	1092	1123	1,3	1.1 %
EE PE I 10	5	0.03	19,3	1950	1918	1630	1,2	2.8 %
EE PE I 9	2.5	0.031	9,6	1950	2223	1830	1,3	2.9 %
EER 040	0.7	0.007	7,0	5000	4867	4730	2,3	11.6 %

350 mL de toluène, 80 °C, 4 bars de l'éthylène.

* % de chaînes portant une fonction vinyle terminal formée par réaction de β -H élimination.

Nous avons observé qu'il est possible de synthétiser à 80 °C jusqu'à 20 g de polyéthylène d'une masse molaire de 2000 g.mol⁻¹ sans problème de précipitation du polymère.

Nous avons observé aussi que dans la synthèse d'un PE de 5000 g.mol⁻¹, il est seulement possible de synthétiser un maximum de 7 g à 80 °C sans problème de précipitation.

2.1.3. Effet de solvant avec le système $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2 / \text{MgR}_2$

L'utilisation de solvants polaires comme le THF est connue pour diminuer l'activité des systèmes de polymérisation d'oléfines du fait de la coordination du solvant sur le centre actif. Cependant, Mortreux et al. rapporte que l'addition de 40 équivalents de THF par rapport au Nd avec le système catalytique $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2 / \text{MgBuEt}$ peut d'augmenter l'activité du système catalytique, ce qu'il attribue à la dissociation de l'espèce bimétallique Nd /Mg.^[5] Nous avons étudié l'ajout d'un important excès de THF sur le contrôle de la réaction à 90 °C soit une température supérieure à la température généralement utilisée avec ce catalyseur.

Pour des ajouts de respectivement 5 et 10 mL de THF, la polymérisation a présentée une forte exothermie et l'activité observée a été plus élevée que l'activité observée à 90 °C en l'absence de THF.

On observe cependant que l'activité diminue rapidement au cours du temps ce qui est en accord avec la dissociation du complexe bimétallique Nd / Mg et la désactivation rapide du complexe alkyle. En effet, ce phénomène de désactivation est également observé lors de la précipitation de MgPE₂ qui s'accompagne d'une dissociation du complexe bimétallique.^[6]

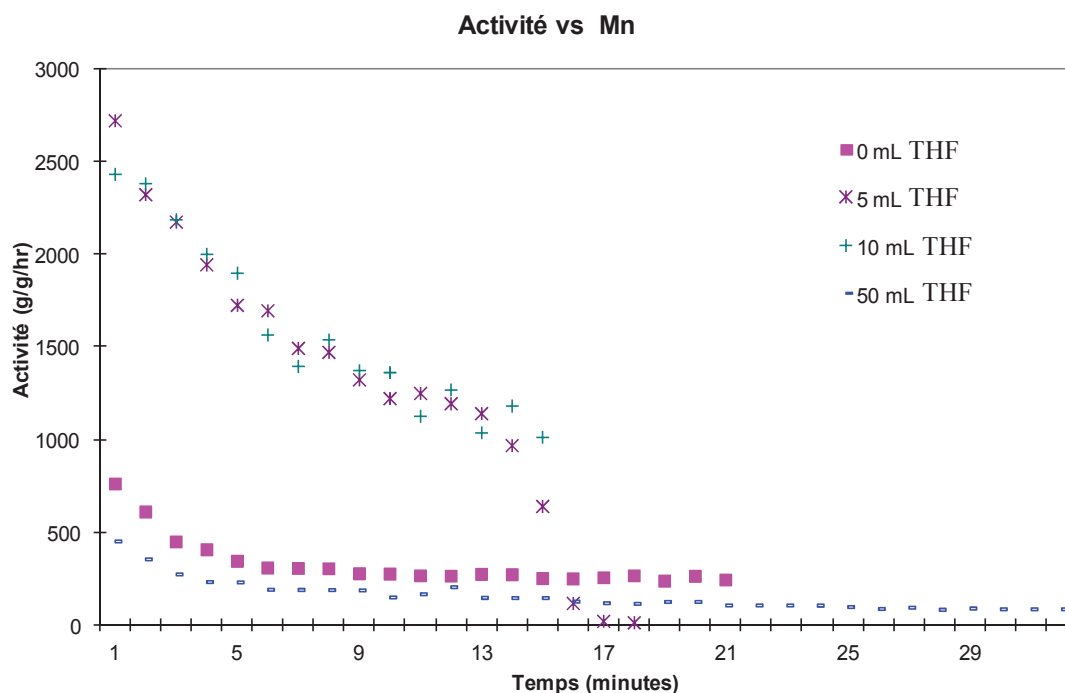


Fig. 2-5. Profil cinétique observé en présence de THF.

Les caractéristiques des polymères issus de cette série d'expérience sont données dans le tableau 2. Comme on peut le voir dans l'expérience menée en absence de THF, une polymérisation réalisée à 90 °C conduit à la perte du contrôle et à la formation en grande quantité de chaînes ayant subi une réaction de transfert de type β -H élimination.

Tableau 2 Effet du solvant (THF) dans la polymérisation du PE

	Vol THF (mL)	Temps (minutes)	Masse PE (g)	Vinyles * (%)	M_n SEC (g mol ⁻¹)	$\bar{D}$	M_n RMN	Chaînes /Mg
EE PE-THF 8	0	90	27,5	26	1694	1,2	1880	6,4
EE PE-THF 7	5	45	39,7	12	3490	1,4	3387	4,5
EE PE-THF 1	10	90	24,1	7	2680	1,2	2130	3,5
EE PE-THF 4	50	313	20,4	4	2025	1,5	1593	4

BuOMg = 6,3 mmol, Nd = $3,9 \times 10^{-3}$ mmol, vol = 400 mL et température = 90 °C.

* % de chaînes portant une fonction vinyle terminal formée par réaction de β -H élimination.

L'analyse des polymères montre une diminution du pourcentage de chaînes terminées par un groupe vinyle. Ce constat nous a dans un premier temps, laissé entrevoir la possibilité de conduire la polymérisation à plus haute température (90 °C) tout en conservant un taux de chaînes vinyle faible. Ainsi si le contrôle de la polymérisation est maintenu, la possibilité de former des chaînes de masses molaires plus élevées est envisageable. Nous avons donc tenté dans un premier temps d'obtenir des PE de masses molaires plus élevées en présence de 10 mL de THF et en diminuant le rapport Mg/Nd à 90 °C.

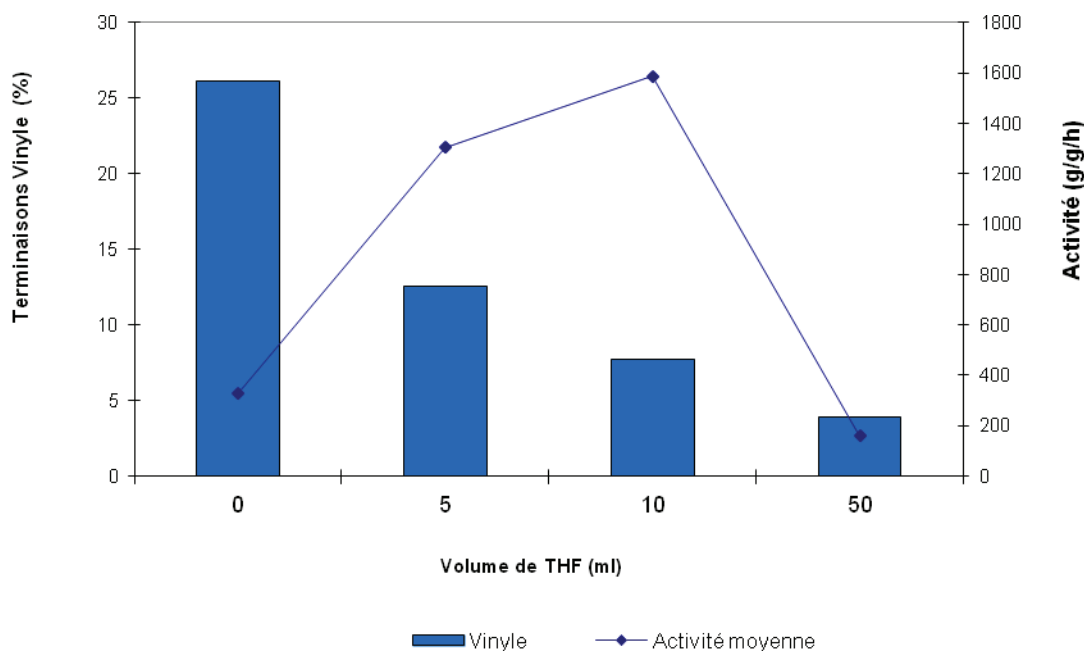


Fig. 2-6. Effet du solvant (THF) sur l'activité et les terminaisons vinyliques pendant la polymérisation de l'éthylène à 90 °C.

Par ailleurs, notre groupe a rapporté une fonctionnalisation du PE efficace lors que l'on fait réagir MgPE_2 avec I_2 .^[7] Ainsi, dans un second temps, nous avons tenté d'évaluer le nombre de chaînes liées au magnésium en faisant réagir le milieu réactionnel avec de l'iode. Le tableau 3, rassemble les analyses des polymères obtenus. Le nombre de chaînes PE-I est très faible ce qui laisse supposer que peu de chaînes sont liées au magnésium en fin de polymérisation. Le nombre de chaînes saturées est aussi très élevé. On remarque par ailleurs dans le tableau 2 que le nombre de chaînes par Mg est plus élevé que la valeur attendue de 2, ce qui laisse supposer l'apparition d'une réaction de transfert impliquant le THF. Dans le cas du thiophène (cf chapitre 1, § 1.2.1., p-32), il a été rapporté par Ringelberg et al. l'activation de la liaison C-H en α du S. Nous supposons ici un mécanisme similaire d'activation de la liaison C-H du THF (Fig. 2-7).^[8]

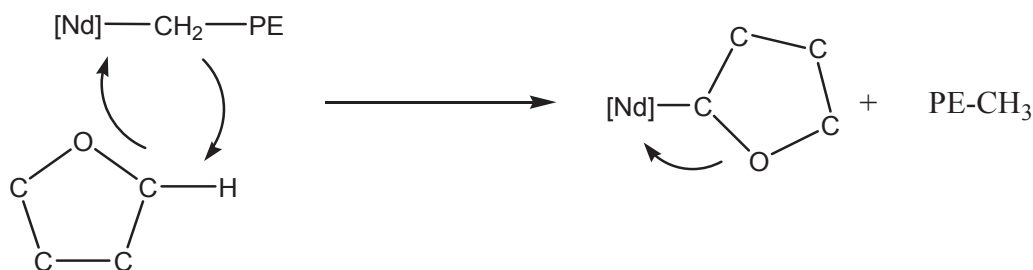


Fig. 2-7. Mécanisme de terminaisons de chaînes impliquant le THF.

Ce type d'activation a déjà été observée avec des complexes organométalliques du molybdène et du tungstène.^[9] Finalement, l'utilisation du THF ne nous permet pas d'atteindre un meilleur contrôle de la polymérisation de l'éthylène à haute température. Nous nous sommes alors intéressés à d'autres catalyseurs connus pour permettre de polymériser l'éthylène à haute température.

Tableau 3.

	Vol THF (mL)	Masse PE (g)	M_n SEC (g.mol ⁻¹)	M_n RMN	$\bar{D}$	Iode (%)	Chaînes saturées (%)	Vinyles*
EE-PE THF I-1	10	19.8	8550	9540	2.1	13	42	45
EE-PE THF I-2	10	19.5	9080	9730	2.2	9	65	26

BOMag = 1,3 mmol, Nd = $3,15 \times 10^{-3}$ mmol, toluène = 400 mL et température = 90°C.

* % de chaînes portant une fonction vinyle terminal formée par réaction de β -H élimination.

2.2. Système dibenzyl bis(phenoxyimine)Zr / [CPh₃][B(C₆F₅)₄] / ZnEt₂

Comme on l'a déjà souligné, les systèmes catalytiques fonctionnant suivant un mécanisme PTCC ne permettent généralement pas de travailler à des températures élevées (> 100 °C) du fait de la présence d'autres réactions de transfert en particulier la β -H élimination lorsque l'on augmente la température.

Ceci a pour limitation l'obtention de polymère de faibles masses molaires. Afin de lever cette limitation et de pouvoir accéder à des polyoléfines originales en tirant profit du mécanisme PTCC les chercheurs de DOW Chemicals ont utilisé les outils de polymérisation à hauts débits pour faire un « screening » de catalyseurs et d'agents de transfert. Ils ont aussi pu isoler deux catalyseurs permettant de polymériser les oléfines suivant un mécanisme PTCC en présence de ZnEt₂ comme agent de transfert et à haute température (Fig. 2-8).^[10]

L'utilisation simultanée de ces deux catalyseurs en présence de ZnEt₂ a permis de préparer de nouveaux copolymères multiblocs possédants des segments durs et mous par copolymérisation de l'éthylène et de l'octène. L'agent de transfert est donc appelé « chain shuttling agent », il permet à la chaîne de faire la navette entre les deux centres actifs.

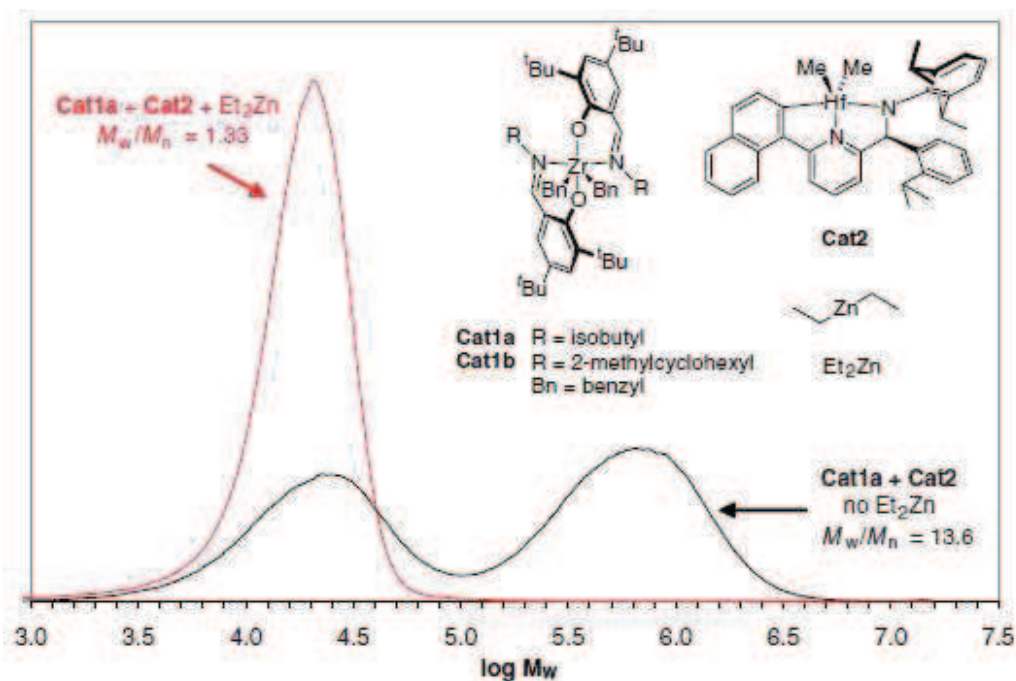


Fig. 2-8. Exemples de polymérisation de l'éthylène et d' α -oléfines par transfert de chaîne cordonnée (PTCC) en utilisant le ZnEt_2 comme agent de transfert entre deux catalyseurs (rouge).

2.2.1. Synthèses du composé dibenzyl bis(phenoxyimine) Zr

De notre côté, nous nous sommes intéressés aux composées bis(phenoxyimine) Zr en combinaison avec ZnEt_2 qui permettent de travailler à haute température (120-130 °C) et donc a priori d'obtenir ZnPE_2 avec des chaînes de PE de hautes masses molaires. L'objectif final est d'obtenir des PE fonctionnels en extrémité de chaîne de hautes masses molaires à partir du ZnPE_2 .

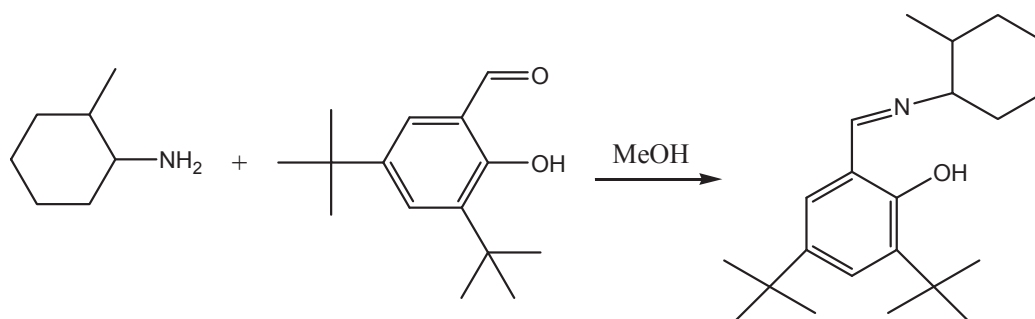


Fig. 2-9. Synthèse du ligand phenoxyimine

La synthèse du catalyseur choisi commence avec la préparation du ligand décrite dans la Fig. 2-9. Le complexe dibenzyl bis(phenoxyimine) zirconium est préparé via la simple

réaction de 2 équivalents de ligand sur le tetrabenzyl zirconium dans le toluène. Ce composé n'est pas isolé (sa formation a été contrôlée par réaction modèle en tube de Young) mais est préparé fraîchement avant chaque test de polymérisation.

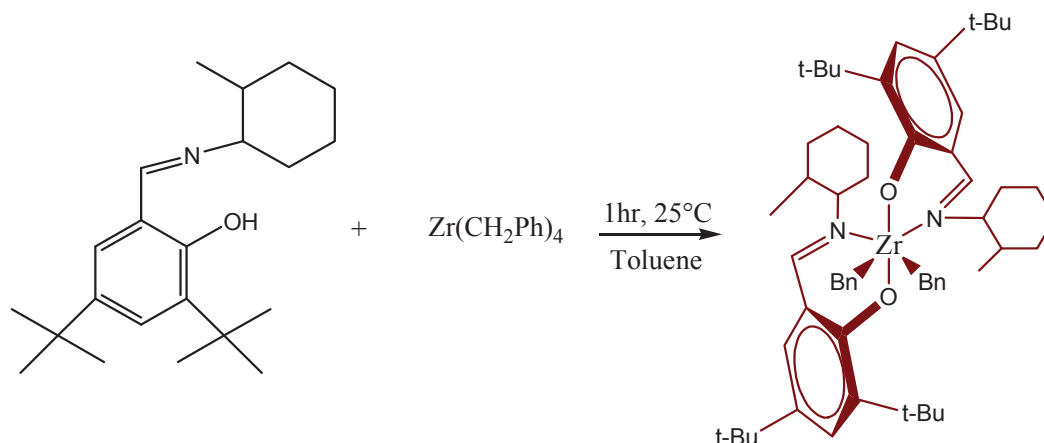


Fig. 2-10. Synthèse du composé dibenzyl bis(phenoxyimine) Zr.

2.2.2. Polymérisation de l'éthylène avec le système dibenzyl bis(phenoxyimine) Zr / $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ / ZnEt_2

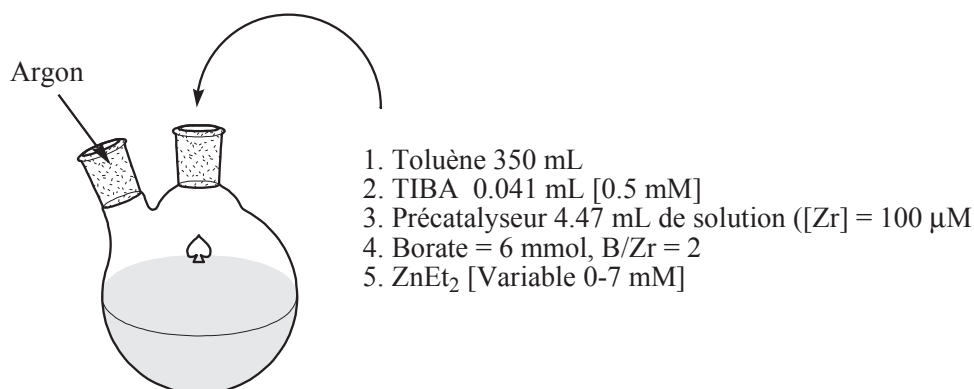
Les tests de polymérisation ont été réalisés dans un système multi-réacteur permettant de travailler dans des flacons en verre à haute pression grâce à un système qui permet d'équilibrer la pression à l'intérieur et l'extérieur du réacteur (Fig. 2-11).



Fig. 2-11. Image du multi-réacteur haute pression (1-40 bars) utilisé.

Dans un premier temps on prépare dans un ballon une solution catalytique en ajoutant successivement du toluène (350 mL) $\text{Al}(i\text{Bu})_3$ (0,5 mM) une solution contenant le complexe dibenzyl bis(phenoxyimine) Zr ($[\text{Zr}] = 100 \mu\text{M}$) plus l'activateur $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($[\text{B}] = \text{B/Zr} = 2$).

Dans chaque réacteur (Fig. 2-11) on introduit 30 mL de la solution puis on injecte une solution de ZnEt_2 dans l'heptane de façon à obtenir une concentration variable en Zn (0-7mM).



Une première série d'expériences a été réalisée à 125 °C afin de déterminer l'influence de la concentration en ZnEt_2 sur les masses molaires (tableau 4).

Le tableau des polymérisations 4 montre donc une faible influence de l'ajout de ZnEt_2 sur l'activité du catalyseur mais une très forte chute des masses molaires dès les faibles concentrations en ZnEt_2 ($\text{Zn/Zr} = 4$). Cependant le nombre de chaînes par Zn est supérieur à la valeur théorique de 2. Il semble donc que dans nos conditions, le contrôle ne soit pas efficace. Nous avons cependant évalué le nombre de chaînes réactives (liées au Zn) en fin de polymérisation en rajoutant de l'iode dans le milieu de polymérisation. Le taux de fonctionnalité diminue lorsque la masse molaire augmente (Zn/Zr diminue). On obtient un maximum de 62% de PE-I pour une masse molaire de 1500 g.mol^{-1} (tableau 5).

Il apparait donc que ce système catalytique ne nous a pas permis d'atteindre nos objectifs, à savoir de préparer du PE fonctionnel en extrémité de chaîne présentant des hautes masses molaires.

Tableau 4

	ZnEt₂ (mM)	PE (g)	<i>M_n</i> [g.mol⁻¹]	<i>Đ</i>	chaînes par Zn
EXP 11	0	0,59	106412	3,3	--
EXP 12	0,375	0,79	9930	2,6	7,1
EXP 13	0,75	1,02	5727	2,4	7,9
EXP 14	1,125	1,15	4125	2,2	8,3
EXP 15	1,5	1,09	3002	2,1	8,1
EXP 32	1,875	1,17	2771	2	7,5
EXP 37	2	0,77	1862	2,2	6,9
EXP 34	2,25	1,61	2913	1,8	8,2
EXP 39	2,5	0,90	1722	2	6,9
EXP 40	2,75	0,97	1683	1,9	7,0
EXP 41	3	0,72	1371	1,8	5,8
EXP 42	3,25	0,77	1001	2,5	7,9
EXP 43	3,5	0,75	933	2,2	7,6
EXP 44	3,75	0,80	948	2,7	7,5
EXP 45	4	0,73	837	2,1	7,3

[Zr] = 100 μM, volume = 30 mL toluène, [B] = B/Zn = 2, température = 125 °C, pression = 15 Bars.

De plus amples développements seraient nécessaires pour bien comprendre le fonctionnement du catalyseur à haute température. Par exemple le TIBA pourrait être remplacé par un autre alkylaluminium ou un peu de MAO, voir supprimé comme dans le cas des tests rapportés dans le brevet de Dow.^[11] En effet, il est connu que cet alkylaluminium ou des traces d'hydruure d'alkylaluminium présents dans ce composé peuvent réduire la fonction imine du catalyseur et changer par conséquent son comportement.

Tableau 5

	ZnEt₂ (mM)	M(PE) (g)_{obt}	<i>M_n</i>	<i>Đ</i>	chaînes par Zn	chaînes vinyle	chaînes fonctionnalisées
EXP 33	1,875	1,55	3520	1,9	7,8	11,0%	42%
EXP 35	2,25	1,74	3300	1,9	7,8	6,0%	52%
EXP 58	2,75	1,34	2160	1,3	7,5	7,4%	59%
EXP 60	3,25	1,09	1510	1,3	7,4	2,7%	62%

Par choix nous n'avons pas poursuivi plus longtemps le développement de catalyseurs pour la polymérisation PTCC et nous nous sommes concentrés sur l'objectif de cette thèse qui était la synthèse d'architectures macromoléculaires incorporant des blocs PE.

Conclusions

Dans ce chapitre nous avons décrit le fonctionnement du système catalytique initial rapporté par Mortreux $(C_5Me_5)_2NdLi(OEt)_2 / MgR_2$, qui catalyse la croissance des chaînes PE sur le magnésium pour donner du $MgPE_2$. Le $MgPE_2$ est ensuite utilisé comme point de départ pour la synthèse de PE fonctionnels en extrémité de chaînes.

Nous avons étudié l'influence de l'ajout de THF sur ce catalyseur, tout en augmentant la température de polymérisation (90 °C). Pour de faibles quantités de THF, nous avons obtenu une augmentation de l'activité associée à une diminution des terminaisons vinyle formées par β -H élimination. Cependant, une réaction de transfert de chaîne impliquant le THF pourrait conduire à la formation importante de chaînes saturées.

En parallèle, nous avons étudié le système catalytique impliquant un complexe dibenzyl bis(phénoxyimine) Zr en présence du $Al(iBu)_3$, et de $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ en utilisant le $ZnEt_2$ comme agent de transfert. Ce système, connu et rapporté par Dow Chemical comme fonctionnant suivant un mécanisme PTCC à haute température, ne nous a pas permis de préparer du $ZnPE_2$ avec des segments PE de hautes masses molaires de façon contrôlée. Dans la suite de l'étude, seul le système $Cp^*_2NdLi(OEt)_2 / MgR_2$ a été utilisé pour la synthèse de PE fonctionnels.

- [1] L. R. Sita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 11.
- [2] W. P. Kretschmer, A. Meetsma, B. Hessen, T. Schmalz, S. Qayyum, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8969.
- [3] J. F. Pelletier, A. Mortreux, X. Olonde, K. Bujadoux, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1854.
- [4] T. D. Tilley, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3267.
- [5] T. Chenal, X. Olonde, J.-F. Pelletier, K. Bujadoux, A. Mortreux, *Polymer* **2007**, *48*, 1844.
- [6] X. Olonde, A. Mortreux, F. Petit, K. Bujadoux, *J. Mol. Cat.* **1993**, *82*, 75.
- [7] R. Briquel, J. Mazzolini, T. L. Bris, O. Boyron, F. Boisson, F. Delolme, F. D'Agosto, C. Boisson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9311.
- [8] S. N. Ringelberg, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6082.
- [9] T. Tran, C. Chow, A. C. Zimmerman, M. E. Thibault, W. S. McNeil, P. Legzdins, *Organometallics* **2011**, *30*, 738.
- [10] D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science* **2006**, *312*, 714.
- [11] P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, E. M. Carnahan, T. T. Wenzel, D. J. Arriola, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4081.

Chapitre 3

*Polyéthylènes modifiés par cyclo-
addition 1,3 dipolaire de Huisgen*

3. Polyéthylènes modifiés par cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen	81
Introduction	83
3.1. Synthèses d'un α-porphyrine-polyéthylène (PE-Por)	84
3.1.1. Porphyrine portant une fonction alcyne	84
3.1.2. Synthèse du PE-Por	84
3.1.3. Caractérisation du PE-Por	85
3.2. Synthèse de macro-agents RAFT du type polyéthylène	95
3.2.1. Synthèses des composés thiothiocarbonylés portant une fonction alcyne	97
Synthèse du <i>S-n</i> -Propyl- <i>S'</i> -propargyl-trithiocarbonate (Pg-TTC)	98
Synthèse du O-éthyl- <i>S</i> -propargyl-xanthate (Pg-X)	99
3.2.2. Macro-agents RAFT à base de polyéthylène	100
3.2.2.1. Synthèses d'un polyéthylène portant un groupe trithiocarbonate à une extrémité (PE-TTC)	101
3.2.2.2. Synthèses d'un polyéthylène portant un groupe xanthate à une extrémité (PE-X)	105
3.3. Synthèse de copolymères polyéthylène-<i>bloc</i>-polyisobutène	108
3.3.1. Polyisobutène fonctionnalisé par un groupement alcyne terminal	109
3.3.2. Synthèse du PE- <i>b</i> -PIB	109
3.3.3. Caractérisation des copolymères PE- <i>b</i> -PIB	110
3.3.4. Synthèse d'un copolymère triblocs PE- <i>b</i> -PIB- <i>b</i> -PE	115
Conclusions	117

3. Polyéthylènes modifiés par cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen

Introduction

Ces dernières années dans le domaine de la chimie macromoléculaire, de nombreuses études ont été réalisées pour l'introduction de réactions de couplages très efficaces permettant l'accès à une grande gamme de nouvelles architectures. Parmi ces chimies, la réaction de cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen s'est montrée particulièrement attrayante. Cette réaction met en jeu le couplage entre un composé azoture et un dérivé alcyne et permet de former très efficacement, particulièrement lorsqu'elle est catalysée par du Cu (I), un lien fort de type triazole entre les deux molécules couplées.

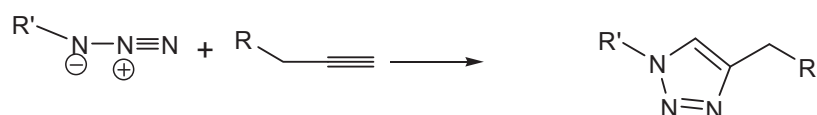


Schéma 1: Réaction de cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen entre un azoture et un alcyne.

Pour accéder à ces chimies, nous avons envisagé la synthèse de PE-N₃ et son utilisation dans divers types de fonctionnalisation par cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen.

D'Agosto et al. ont reporté la synthèse du macro-monomères à base de polyéthylène par réaction de cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen catalysée par de Cu(I) en faisant réagir PE-N₃ avec les acrylate et méthacrylate de propargyle.^[1] L'efficacité de la réaction décrite (simple, quantitative, très rapide) nous a conduit à envisager son utilisation pour l'introduction d'autres groupements à l'extrémité du PE.

La première des chimies envisagées est l'introduction d'un chromophore de type porphyrine à l'extrémité du PE (PE-Por). Cette étude a nécessité l'utilisation d'une porphyrine modifiée possédant une fonction alcyne. Celle-ci nous a été fournie par R. Charvet à l'époque membre du *National Institute of Materials Science* (NIMS) à Tsukuba au Japon. Ce travail a été mené en collaboration avec le Prof. J. Hill (NIMS). Dans un second temps, et sur la base de travaux déjà réalisés au laboratoire sur la synthèse de macro-agents de contrôle pour la polymérisation radicalaire contrôlé de type RAFT, nous avons cherché à développer une chimie qui nous permette de faire du segment PE un groupement réamorçeur efficace et que conduise à des copolymères à blocs PE-*b*-PX (possédant un lien fort entre les deux blocs) via la technique de polymérisation RAFT.

En collaboration avec le Prof. R. Faust (UMASS, US) spécialiste de la synthèse contrôlée du polyisobutène (PIB) nous avons évalué la possibilité de synthétiser de nouveaux thermoplastiques élastomères sous la forme de copolymères di et tri blocs PE-*b*-PIB et PE-*b*-PIB-*b*-PE.

3.1. Synthèses du α -porphyrine-polyéthylène

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication Chem. Commun. 2011, 47, 7057-7059.

3.1.1. Porphyrine portant une fonction alcyne

La tétra-phényle-porphyrine-alcyne (Fig. 3-1) a été synthétisé par R. Charvet au *National Institute of Material Science* (NIMS-Japon).

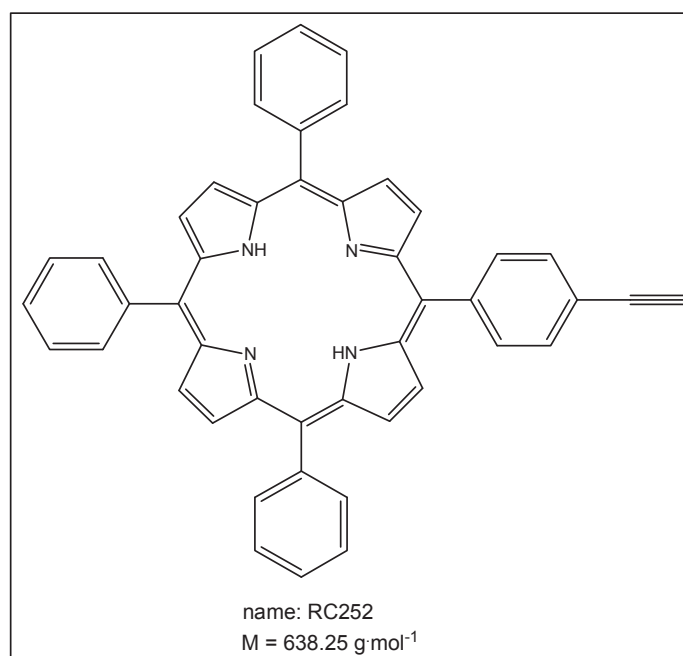


Fig. 3-1. Structure de la porphyrine-alcyne.

La tétra-phényl-porphyrine est un solide violet, dont la pureté a été vérifiée par analyse de RMN du proton effectuée dans CDCl₃ (voir partie expérimentale).

3.1.2. Synthèses du PE-Por

La première synthèse du PE-Por a été réalisée en utilisant le rapport de réactifs suivant: PE-N₃ ($M_n = 2010 \text{ g.mol}^{-1}$, $D = 1.2$): RC252 : CuBr : PMDETA = 1 : 2 : 0,2 : 0,2. Le spectre IR du produit obtenu montre la présence résiduelle du groupe azoture. Une hypothèse

proposée afin d'expliquer la faible réactivité de l'azoture est la complexation du cuivre par la porphyrine (Fig. 3-2). Pour cette raison, l'expérience a été répétée en présence d'un léger excès de cuivre et de PMDETA pour permettre au métal en excès d'activer l'alcyne. Ainsi, la deuxième réaction est faite avec le rapport 1 : 2 : 20 : 20 à 110 °C pendant 40 minutes dans le toluène.

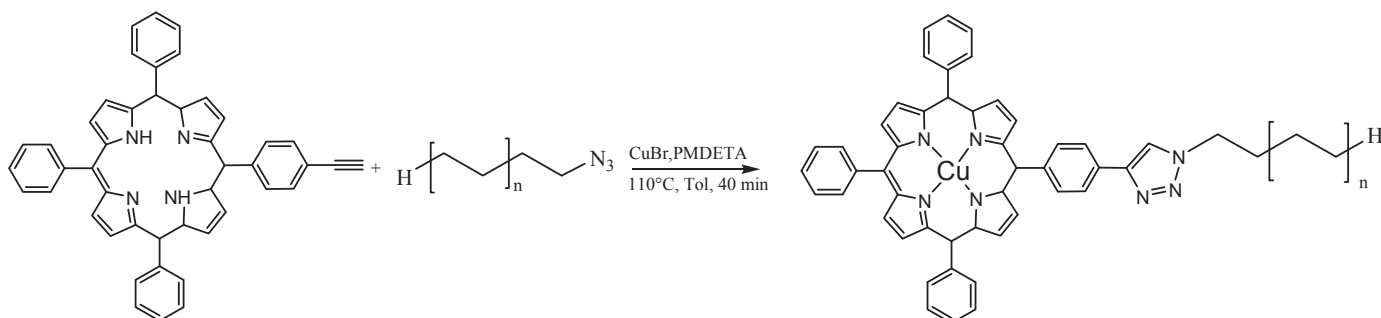


Fig. 3-2. Synthèse du PE-Por à partir de PE-N₃ et porphyrine RC252.

3.1.3. Caractérisation du PE-Por

La première caractérisation a été la spectroscopie infrarouge qui permet de vérifier la disparition de la bande correspondant au groupe azoture (Fig. 3-3)

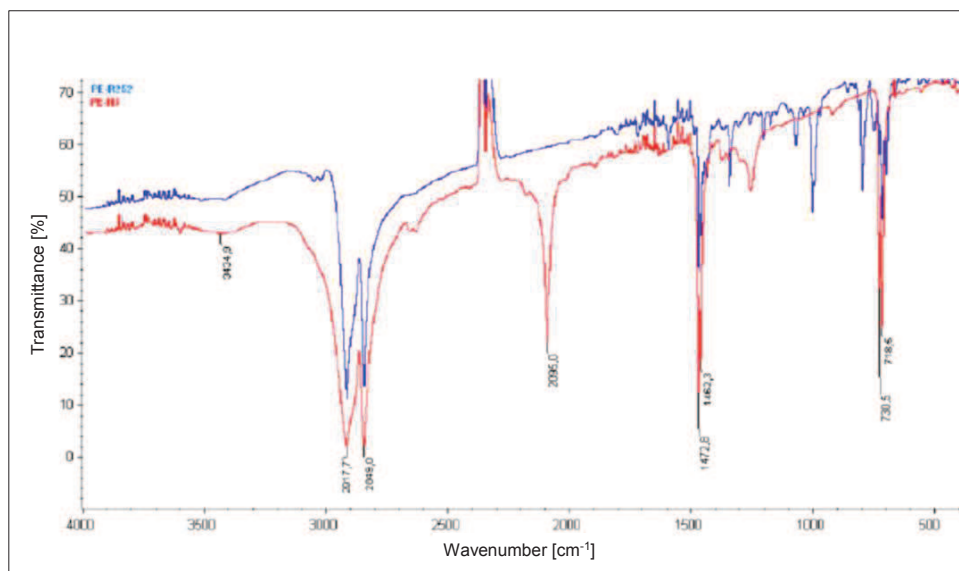


Fig. 3-3. Spectre IR du PE-N₃ (rouge) et PE-Por (bleu).

L'absence du signal à 2095 cm⁻¹ est claire et la réaction de tous les groupes azoture du PE est démontrée. Les signaux correspondant aux méthylènes de la chaîne du polyéthylène sont présents à 2900 cm⁻¹. La caractérisation par UV-proche IR du solide a également été

effectuée. Une superposition des spectres obtenus pour le RC252, le PE-N₃ et le PE-Por est donnée sur la Fig. 3-4.

Le spectre violet (PE-Por) montre les signaux de la liaison C-H du méthylène, *a*, *b* et *c* correspondent aux bandes d'élongation à 1764 nm, 1732 nm et 1216 nm respectivement. En dessous de 600 nm (plus dans l'UV-Visible) il y a les bandes larges d'absorption du groupe porphyrine que l'on voit dans le spectre du PE-Por et de l'échantillon RC-252. Le spectre du produit final semble être l'addition des spectres de produits de départ. De faibles différences sont néanmoins observées et peuvent correspondre à la présence de cuivre : les signaux *d* et *e* correspondent à la bande d'élongation de la liaison N-H (1540 et 1142 nm). Le cuivre étant complexé par les azotes de la porphyrine, les liaisons N-H ne sont plus présentes (et observées) dans le PE-Por.

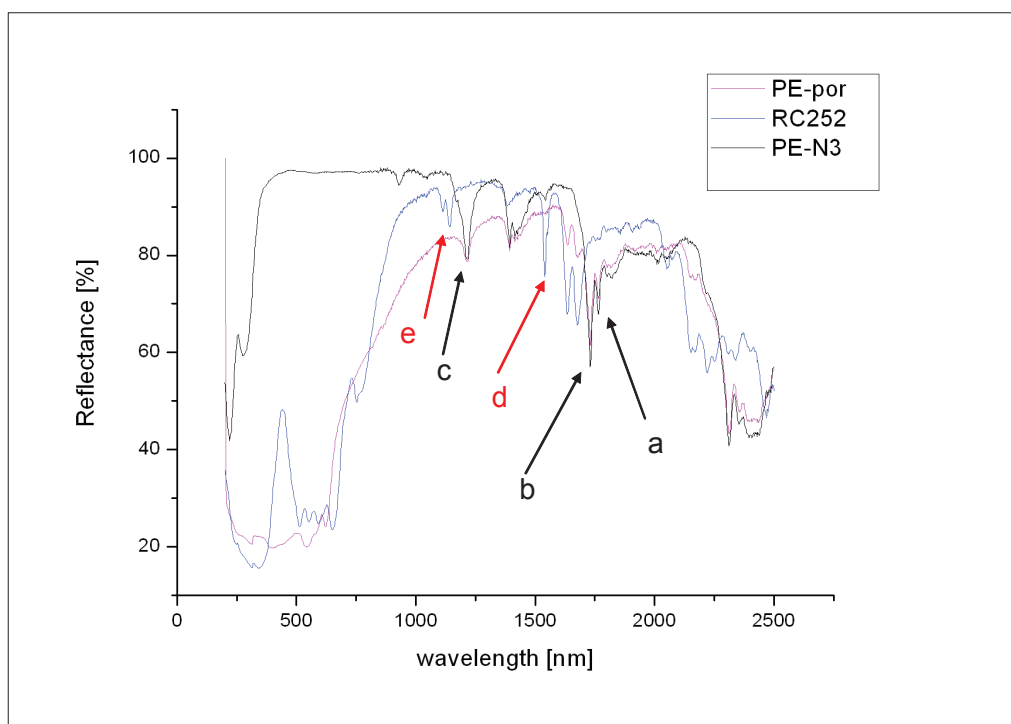


Fig. 3-4. Spectre UV-IR proche en solide du PE-Por (violet), RC252 (bleu) et PE-N₃ (noir)

Pour continuer la caractérisation de la structure et conclure sur le couplage entre le PE et RC252, l'analyse de RMN du proton du PE-Por est réalisée. Le spectre obtenu est mal résolu du fait de la présence du cuivre (II) paramagnétique. Néanmoins des interprétations sont possibles. Sur la Fig. 3-5 la comparaison des spectres de RMN du proton du PE-N₃, RC252 et PE-Por est donnée avec l'attribution des signaux.

1. Les signaux **a** et **b** correspondant aux protons aromatiques de la porphyrine.

2. La zone **A** montre les chaînes de PE avec des terminaisons vinyliques.
3. Le signal α correspond au proton du méthylène en position α du cycle triazole.
4. Les pics étoilés correspondent à des impuretés du solvant C_6D_6 /TCE.
5. Le triplet des protons du méthyle en α du groupe N_3 ne sont plus présents dans le produit.

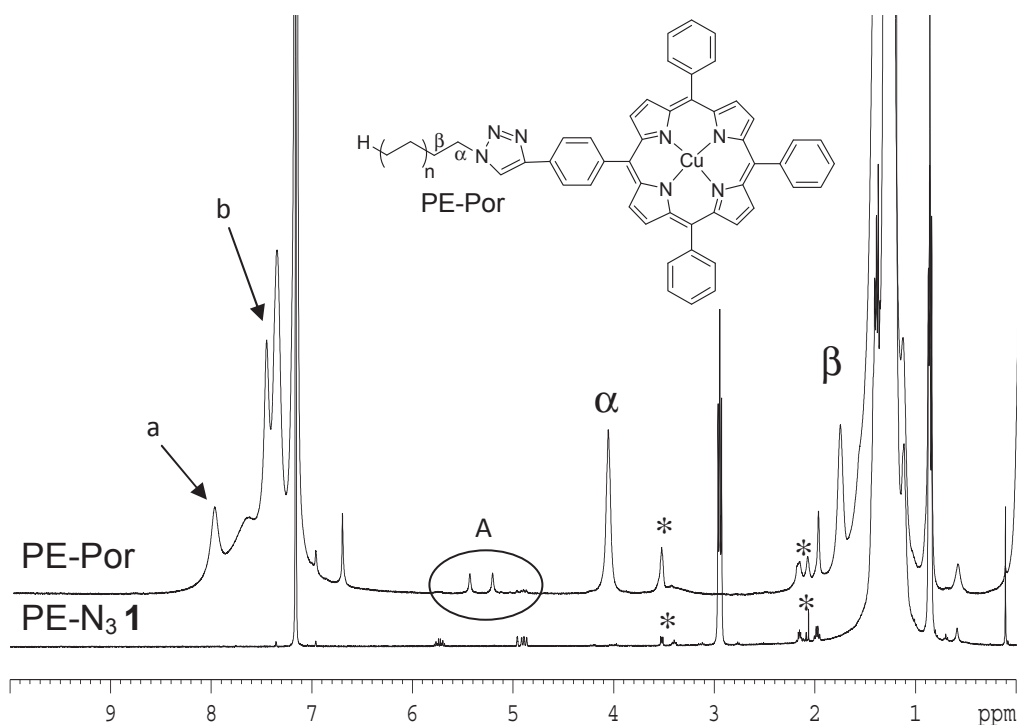


Fig. 3-5. Superposition des spectres de RMN du proton du PE-Por et PE-N₃ 1 faite (C_6D_6 /TCE (v/v = 1:2), 512 scans, 90°C).

Pour compléter, la caractérisation du produit une analyse COSY du proton a été réalisée (Fig. 3-6). Le spectre montre la corrélation existant entre les protons du méthylène en α du cycle triazole et le signal des CH_2 en β .

La Fig. 3-6 B montre que les deux résonances à 5,2 et 5,5 ppm (zone A de la Fig. 3-5) sont corrélés avec un méthylène ayant une résonance à 1,9 ppm caractéristique d'un CH_2 en α d'une double liaison. Nous avons attribués ces signaux à la formation d'un composé enyne obtenu par réaction de la porphyrine avec la fraction de chaînes vinyle du PE (4.5 %), (Fig. 3-7).^[2]

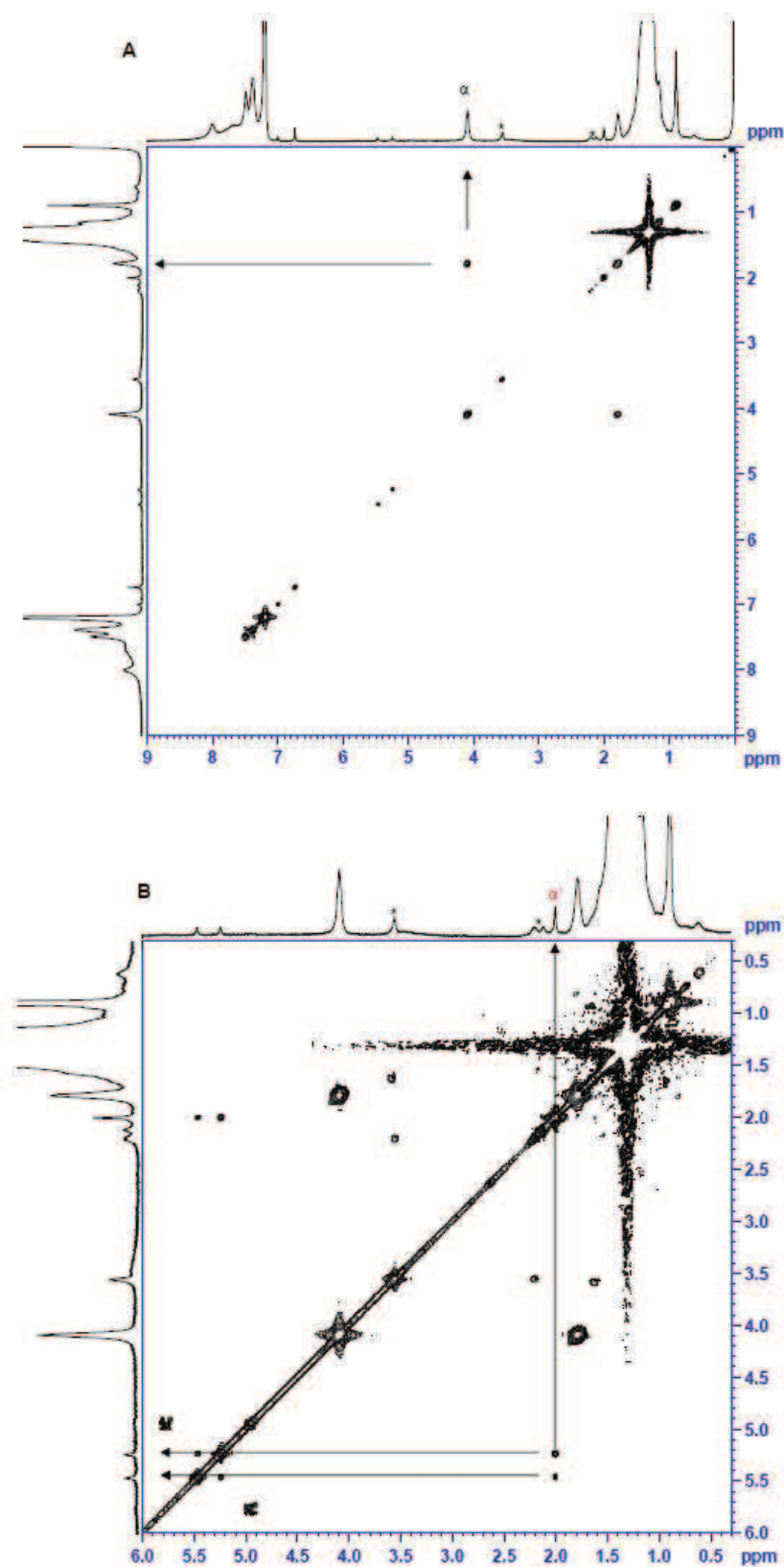


Fig. 3-6. Spectroscopie de corrélation (COSY) du PE-Por. (C_6D_6/TCE (v/v = 1/2), 10240 scans, 90 °C). A) corrélation entre le proton α et les protons de la chaîne et B) corrélation entre le proton en α de la fonctionnalité et les protons de la chaîne.

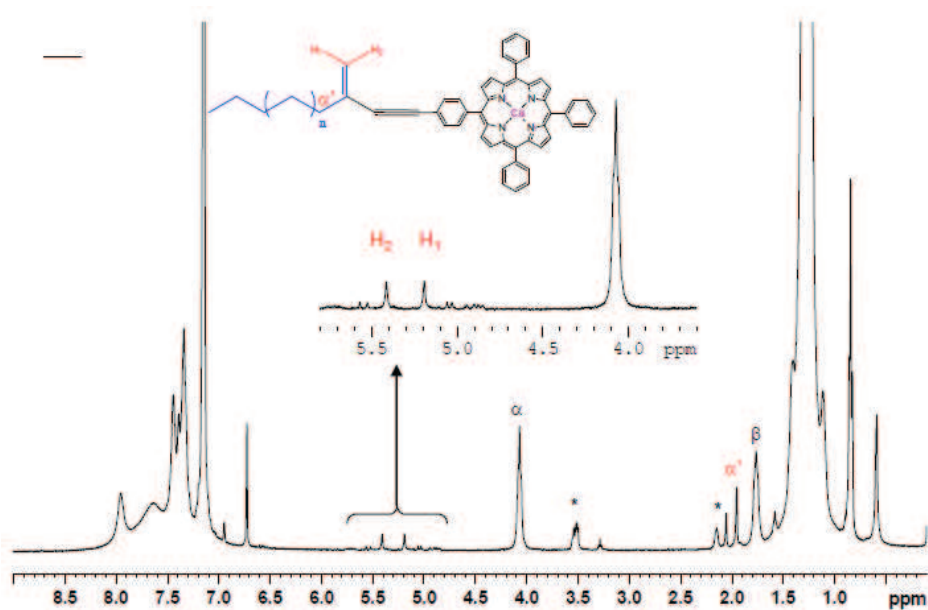
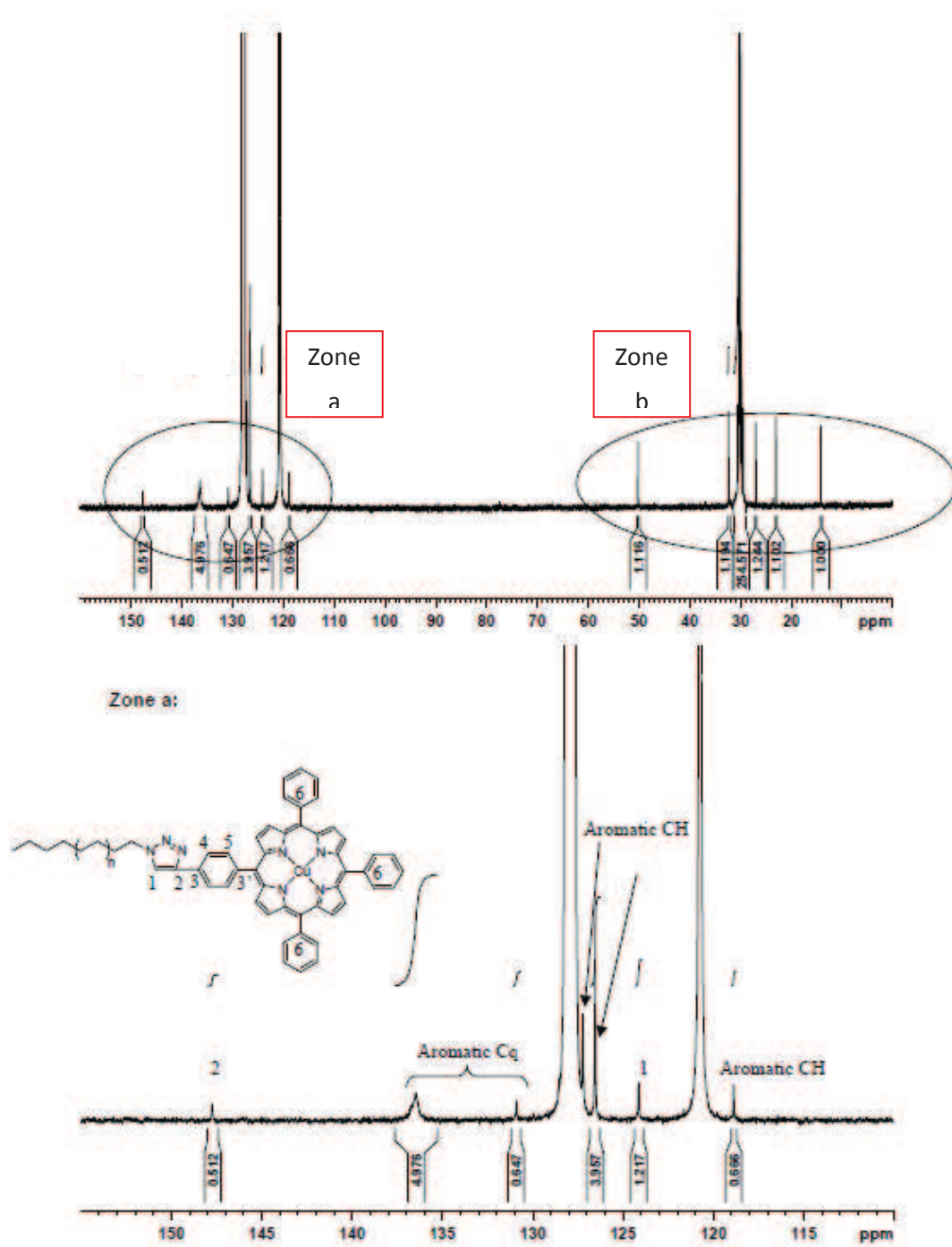


Fig. 3-7. Spectre de RMN du proton du PE-Por, attribution du composé enyne entre 5 et 6 ppm. (400MHz, C₆D₆/TCE (v/v = 1/2), 90°C, 256 scans).

L'analyse de RMN du carbone est également en accord avec la formation du composé PE-Por (Fig. 3-8).

Elle montre la présence des signaux attendus pour le PE à la fois dans la zone des carbones aliphatiques (zone b) et des carbones insaturés (zone a). L'attachement de la porphyrine par le biais du cycle triazole formé lors de la cyclo-addition est donc confirmé.



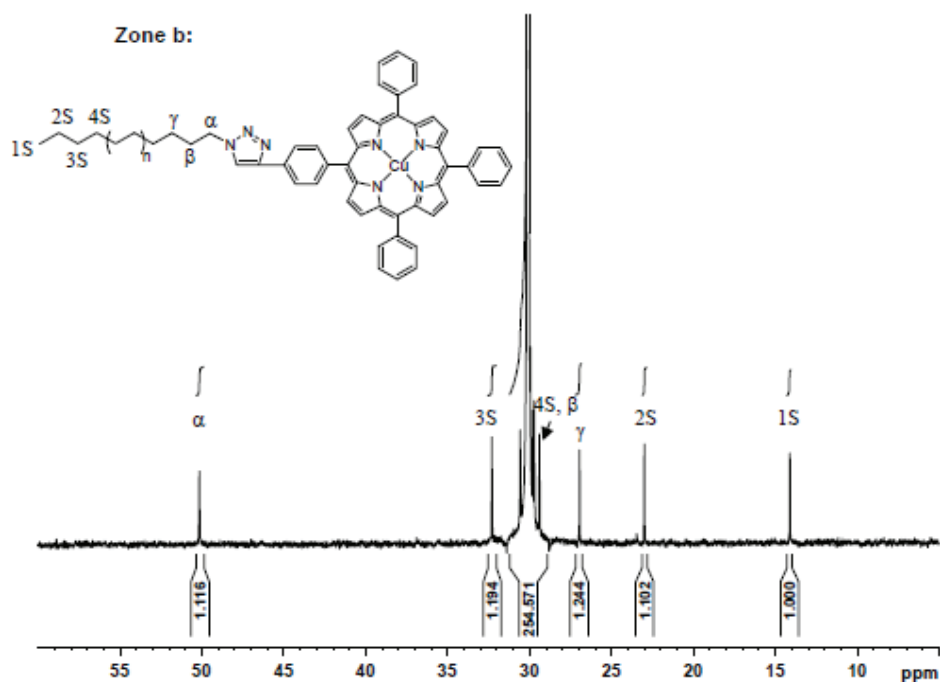


Fig. 3-8. Spectre de RMN du carbone du PE-Por (400MHz, 62.9 MHz, C₆D₆/TCE (v/v = 1/2), 90°C, 4000 scans).

Elle montre la présence des signaux attendus pour le PE à la fois dans la zone des carbones aliphatiques (zone b) et des carbones insaturés (zone a). L'attachement de la porphyrine par le biais du cycle triazole formé lors de la cyclo-addition est donc confirmé.

L'analyse de spectrométrie de masse MALDI ToF a été réalisée et est donnée sur la Fig. 3-9.

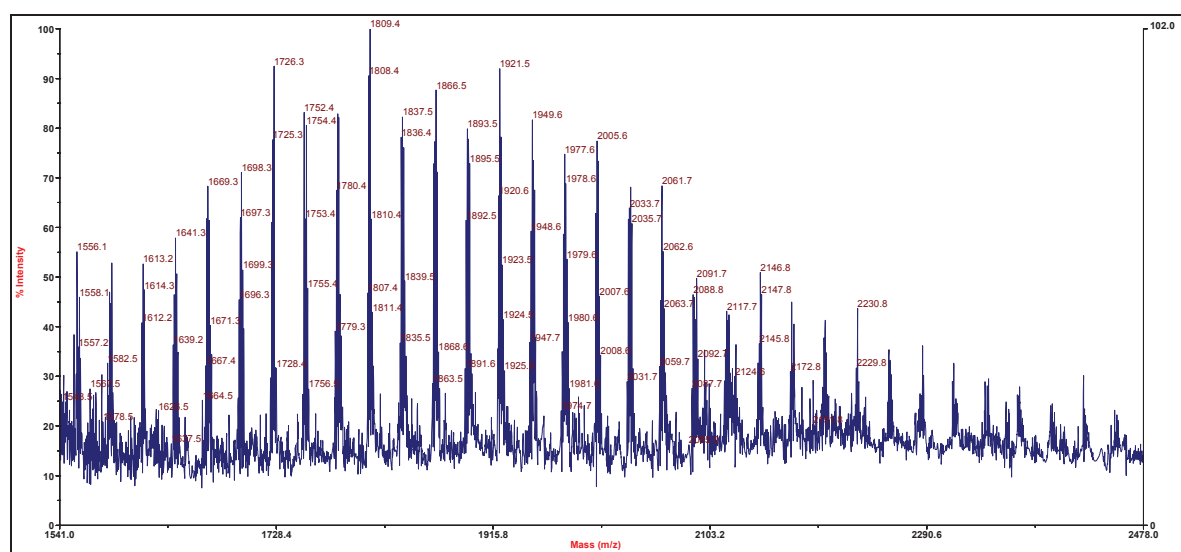


Fig. 3-9. Spectre de MALDI ToF du PE-Por.

Bien que le PE (apolaire et difficilement cationisable) soit généralement difficile à analyser par cette technique, un spectre PE-Por est obtenu montrant une distribution de masse molaire dont le motif répétitif ($28,0 \text{ g mol}^{-1}$) est en accord des unités répétitives d'éthylène.

De plus, les masses molaires et les distributions isotopiques obtenues correspondent parfaitement à la structure attendue dans laquelle un atome de cuivre est complexé (Fig. 3-9). L'ensemble de ces caractérisations confirment que la cyclo-addition 1,3 dipolaire entre le PE- N_3 et une porphyrine contenant une fonction alcyne (RC252) conduit à la fonctionnalisation du PE. La structure étant confirmée des études des propriétés du matériau résultant ont été entreprises. Les mesures de DSC montrent que l'introduction du groupe porphyrine abaisse la cristallinité du PE de 92 % à 63 %.

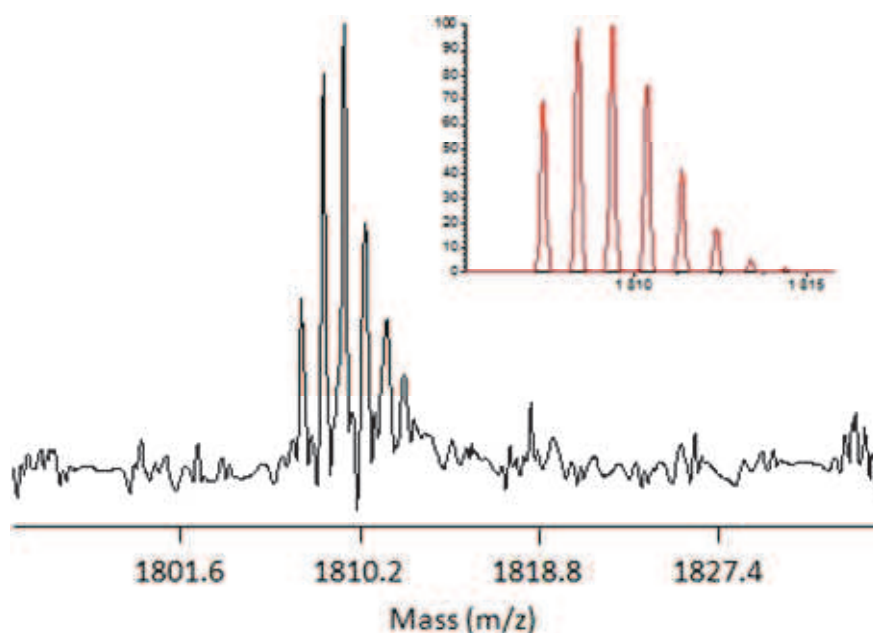


Fig. 3-10. Agrandissement du spectre obtenue lors de l'analyse de spectrometrie de masse MALDI ToF du PE-Por à $m/z = [1800-1830]$ et simulation via le logiciel Iso pro 3.0 de la distribution isotopique attendue pour $(\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{-C}_{46}\text{H}_{28}\text{N}_7\text{Cu})$ $n = 38$.

L'analyse par microscopie optique (Fig. 3-11) des agrégats fibreux visibles macroscopiquement montre la formation de cristaux réguliers, qui conduisent à la morphologie fibrillaire. Il est important de noter la coloration du PE, ainsi que sa cristallinité si bien que le matériau PE-Por combine efficacement et avantageusement les propriétés intrinsèques des produits avec lesquels il est obtenu.

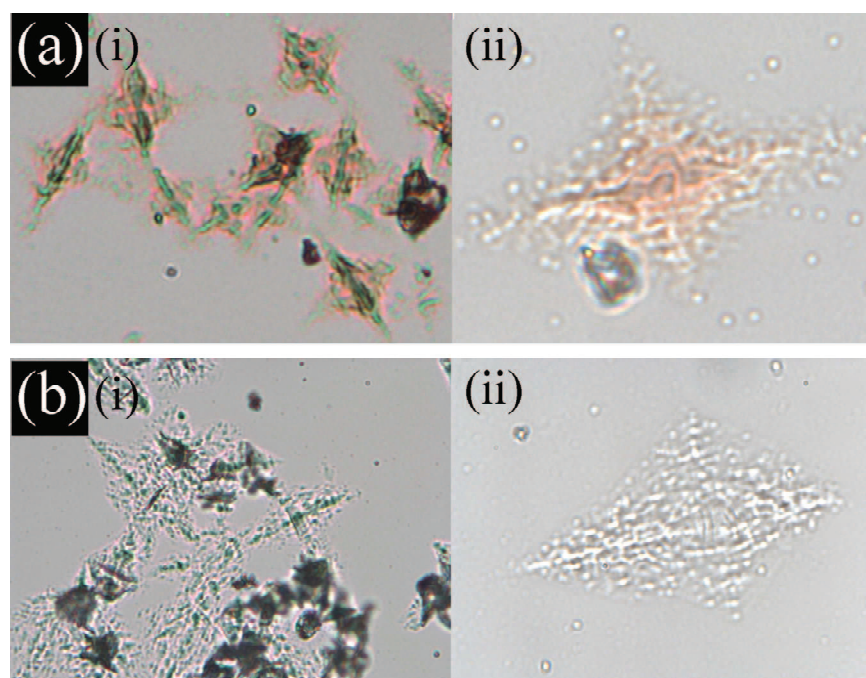


Fig. 3-11. Microscopie optique du (a) PE-Por précipité lentement (de 90 °C à 25 °C) dans une solution de toluène à concentration de 1 mg/mL ; (b) PE ($M_n = 1670 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\bar{D} = 1.1$) traité de la même façon que (a). i et ii correspondent aux agrandissements x50 et x100.

La caractérisation par microscopie optique du PE-Por montre également une cristallisation de type rhombique comme le PE non fonctionnalisé.

Dans le but de caractériser plus avant la morphologie des agrégats de PE et de PE-Por, obtenus par précipitation par refroidissement de leur solution dans le toluène chaud, des analyses de microscopies électroniques à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisés (Fig. 3-12).

Les images obtenues par MEB montrent la nature cristalline du matériau insoluble. La structure rhombique est caractéristique des alcanes longs. Cependant, il est important de noter que le PE présente une morphologie de type nano fibre, qui n'est pas observé pour PE-Por.

La caractérisation par AFM (Fig. 3-12c) du PE et du PE-Por précipités à partir d'une solution de toluène chaud sur un support en silicone confirme la morphologie rhombique et fournit des informations supplémentaires sur la structure en masse.

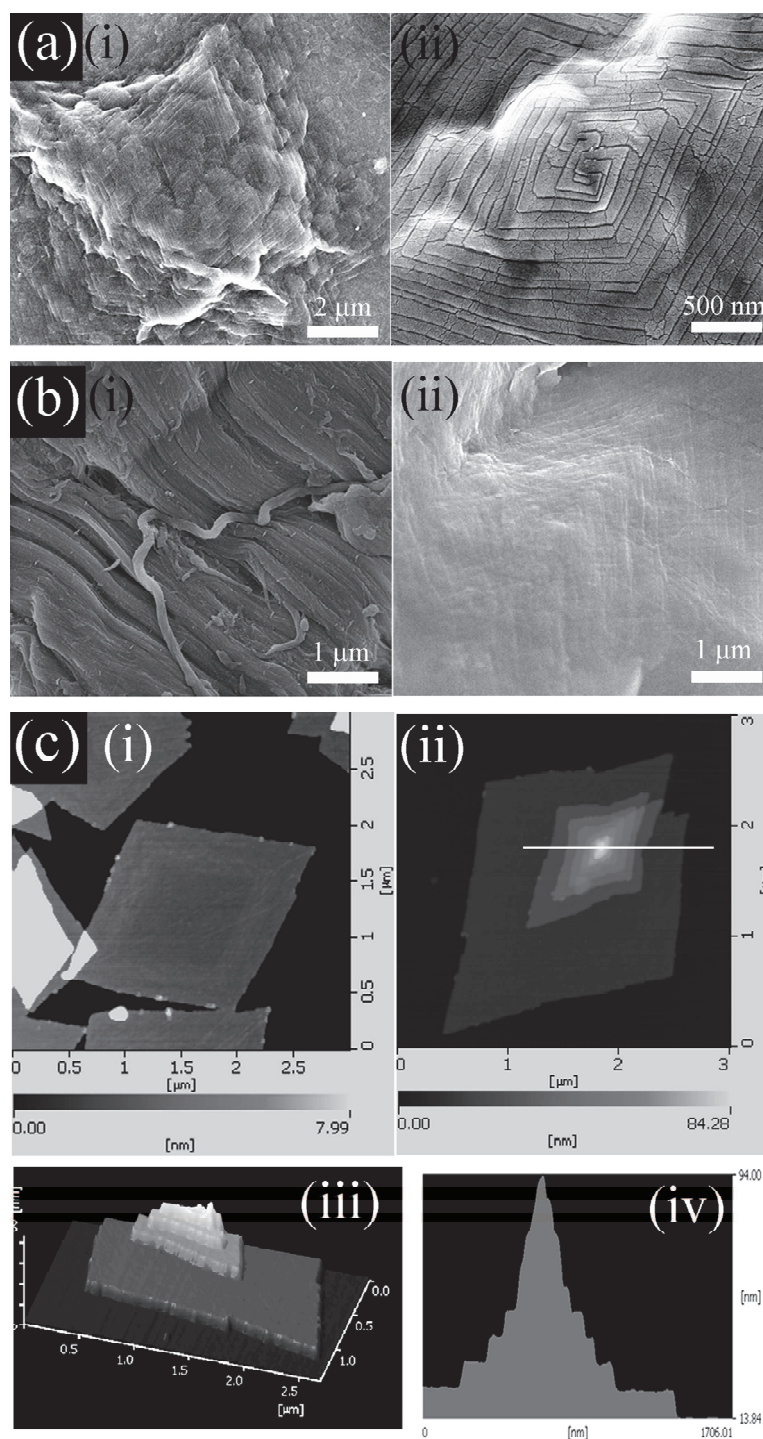


Fig. 3-12. (a) caractérisation par MEB du PE-Por. (b) caractérisation par MEB du PE (i) morphologie de type nano fibre; (ii) morphologie cristalline rhombique similaire au PE-Por. (c) caractérisation par AFM du PE-Por : (i) feuillet rhombique; (ii) croissance polycristalline ; (iii) image topographique partielle de la croissance cristalline présentée en montrant une structure en escalier (ii) simulation de la croissance de la structure; (iv) une coupe selon la ligne blanche notée en (c)(ii). (Echantillons préparés en déposant une suspension de PE ou PE-Por obtenu par refroidissement d'une solution de toluène chaud; substrat pour les analyses MEB et AFM: silicone passivé).

PE-Por et PE semble former des feuillets rhombiques. Ces feuillets semblent s'empiler en morphologie du type escalier régulier avec une hauteur de marche de 10 nm qui correspond à la longueur d'une chaîne ($n = 70$) et qui indique que la cristallisation a probablement lieu par repliement des chaînes. Enfin, on remarque une croissance cristalline en spirale Fig. 3-12 a(ii).

3.2. Synthèse de macro agents-RAFT de type polyéthylène

La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) a permis ces dix dernières années d'avoir accès à des architectures macromoléculaires plus complexes grâce aux différents mécanismes de contrôle développés. Il existe trois principales techniques de PRC que sont la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP), la polymérisation en présence de nitroxides (NMP) et la polymérisation par transfert réversible de chaîne par addition fragmentation (RAFT). Grâce à la polymérisation successive de différents monomères ces techniques ont permis la formation de copolymères à blocs possédant des propriétés uniques étant donnée la vaste gamme de monomères polymérisables. Même si ces techniques de PRC son toutes très différentes d'un point de vue mécanistique, elles ne permettent pas de contrôler la polymérisation des oléfines. Par conséquent, la formation de copolymères à blocs avec des polymères comme le PE peut être très intéressant.

Du fait de l'expérience du laboratoire C2P2 dans le domaine de la PRC et plus spécifiquement de la polymérisation RAFT, nous avons envisagé la synthèse de macro-agents de transfert à base de PE pour des applications dans la formation via l'utilisation de la polymérisation RAFT de copolymères à blocs comportant des segments PE. L'objectif est de pouvoir alors coupler la polymérisation par catalyse de coordination et une technique de polymérisation radicalaire contrôlée de façon à préparer des copolymères à blocs originaux. La polymérisation RAFT utilise toute une gamme d'agents de transfert. La formule générale de ces agents est montrée dans la Fig. 3-13.

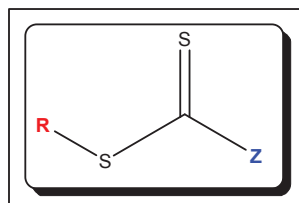


Fig. 3-13. Formule générale d'un agent RAFT.

Un agent de contrôle de polymérisation RAFT est un composé de type thiothiocarbonylé, qui possède un groupe “Z” capable d’activer la liaison C=S vis-à-vis de l’attaque de radicaux et un groupe “R” capable de se fragmenter pour générer un radical R’ qui peut réamorcer une polymérisation radicalaire.

Lors d’études sur la polymérisation radicalaire du 4-vinyl-1,2,3-triazole avec d’autres monomères vinyliques, Hawker et al. ont récemment montré que le 4-vinyl-1,2,3-triazole présente une aromaticité similaire à celle du styrène et une polarité similaire à celle de la *p*-vinyl pyridine (Fig. 3-14).^[3]

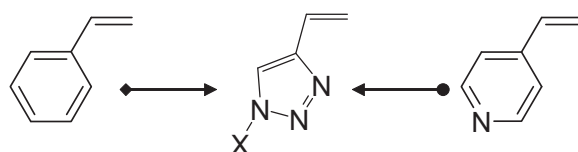


Fig. 3-14. Similarité chimique entre le 4-vinyl-1,2,3-triazole (au milieu), le styrène (gauche) et le *p*-vinyl-pyridine (droite).

Récemment *Klumperman et al.* ont reporté la synthèse d’agents RAFT obtenus par cyclo-addition 1,3 dipolaire de *Huisgen*. Les auteurs ont montré que le groupe 4-méthyl-1,2,3-triazole pouvait jouer le rôle de groupe “R” (fragment réamorcer) dans la polymérisation de type RAFT et être capable de contrôler la croissance de la chaîne.^[4, 5]

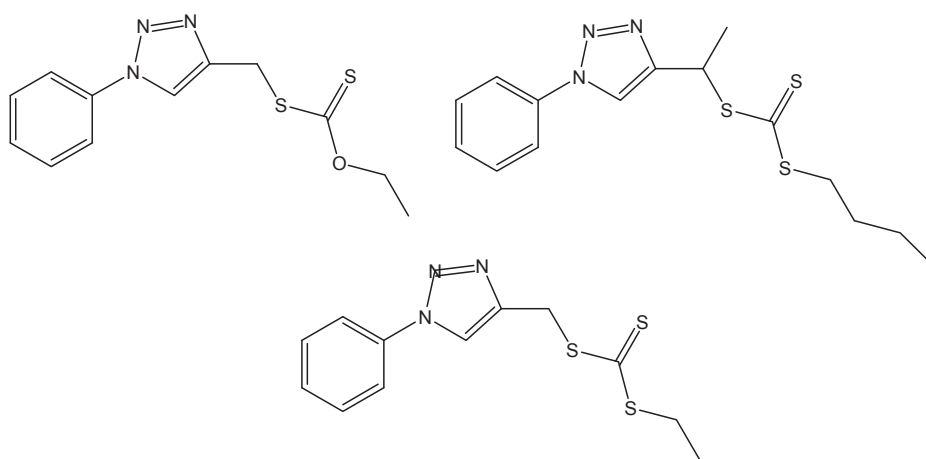


Fig. 3-15. Exemples d’agents RAFT classiques.

En combinant les pré-requis qu’exigent la conduite d’une polymérisation RAFT et les récentes avancées concernant la synthèse d’agents de contrôle par la bais de la cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen, nous avons entrevu la possibilité de faire réagir le PE-N₃ avec les composés thiothiocarbonylé, décrits dans la Fig. 3-16, contenant une fonction alcyne. Si la

réaction s'avère efficace, le polyéthylène obtenu sera introduit dans la structure de composés trithiocarbonate, dithiocarbonate ou dithioester. Partie intégrante du groupement R de ces composés, ces nouveaux macro-agents de contrôle permettraient d'obtenir des copolymères à blocs uniques dans lesquels les deux blocs seraient liés par un lien robuste tel que le groupement triazole. Ce dernier avantage peut s'avérer particulièrement appréciable dans le cas de polymères qu'il est nécessaire d'extruder par exemple.

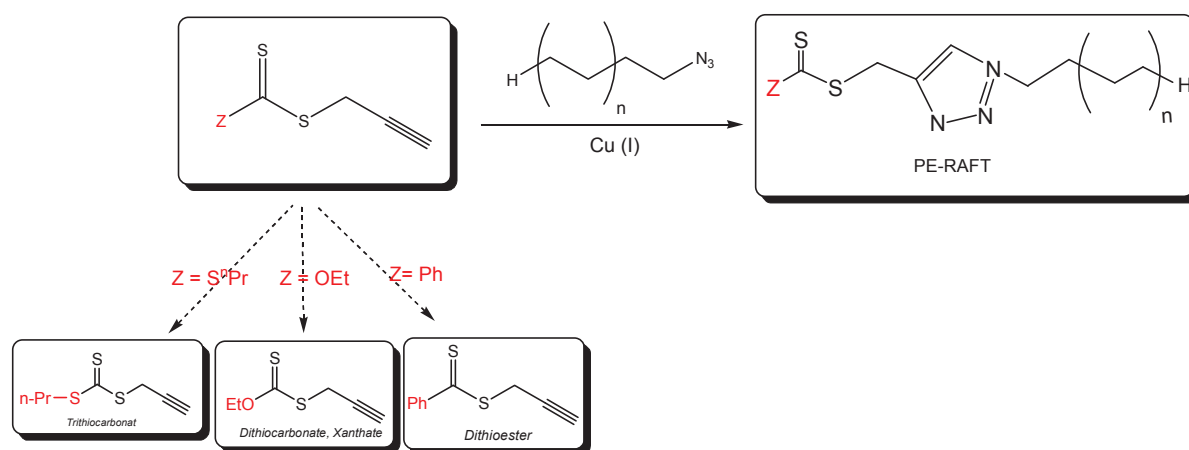


Fig. 3-16. Mécanisme générale de synthèse pour les PE-macro agents-RAFT.

3.2.1. Synthèses des composés thiothiocarbonylés portant une fonction alcyne

Pour synthétiser les polyéthylènes décrits dans la Fig. 3-16, il est nécessaire de disposer de précurseurs purs. La façon la plus simple d'envisager leur synthèse est une réaction entre le sel de sodium ou de potassium d'un dithioate (trithiocarbonate) avec l'halogénure de propargyle (Fig. 3-17).

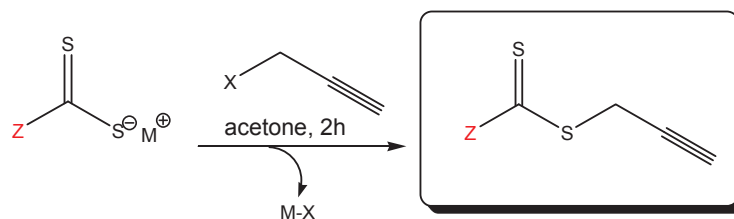


Fig. 3-17. Synthèses générale des composés thiothiocarbonylés portant une fonction alcyne.

Synthèse du S-*n*-propyle-S'-propargyl-trithiocarbonate (PgTTC)

Le PgTTC a été synthétisé à partir de sel du sodium du *n*-propyle-thiolate (Fig. 3-18).

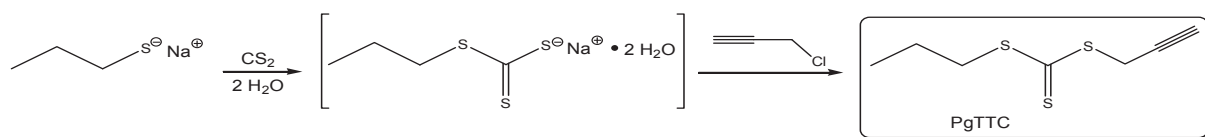


Fig. 3-18. Synthèses du PgTTC.

La synthèse du sodium *n*-propyl-tri thiocarbonate dihydraté est faite selon le modèle de la synthèse de la molécule analogue avec un groupe *tert*-butyle.^[6, 7] Le sel de sodium dihydraté est précipité (solide farineux jaune) en ajoutant d'une façon précise 2 équivalents d'eau, en fin de réaction (Fig. 3-17). Le S-*n*-propyl-S'-propargyl-trithiocarbonate a été obtenu avec un rendement de (74%), le spectre de RMN du proton (Fig. 3-19) confirme la structure de la molécule.

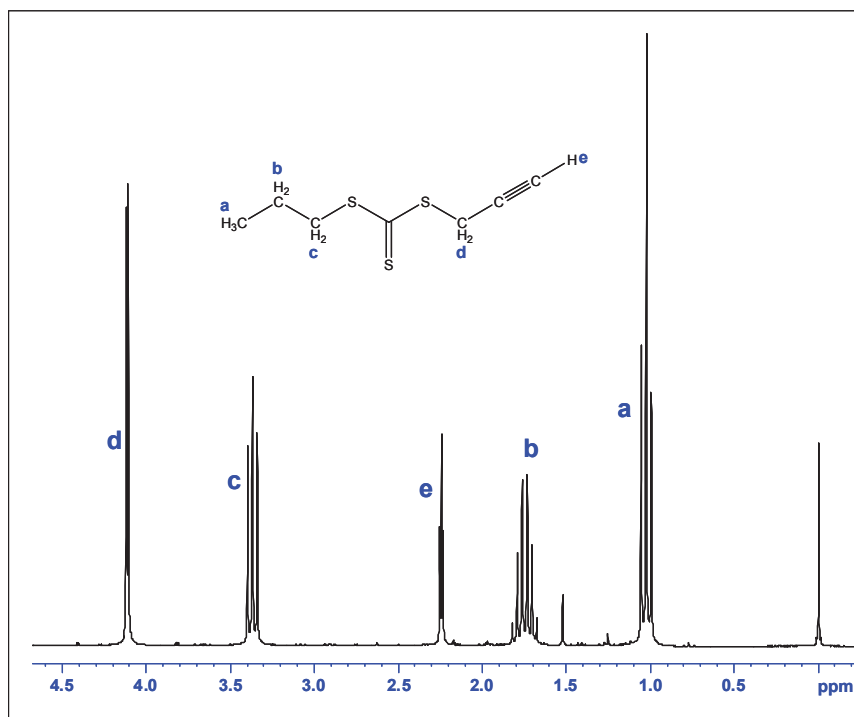


Fig. 3-19. Spectre de RMN du proton du Pg-TTC (CDCl_3 , 64 scans, 250 MHz).

Synthèses du *O*-ethyl-S-propargyl-xanthate (Pg-X)

Le mode d'obtention du Pg-X est donné ci dessous (Fig. 3-20).

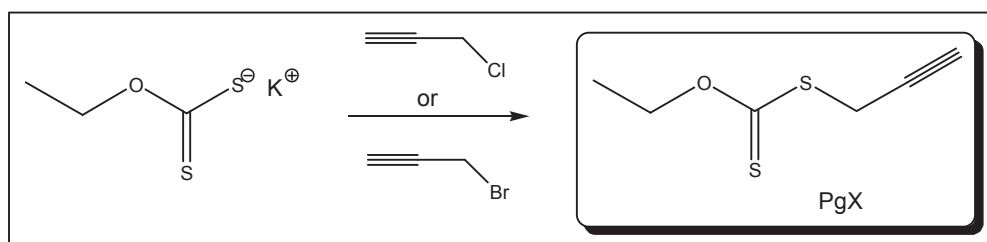


Fig. 3-20. Synthèse générale du Pg-X

Comme le précurseur (éthyle potassium xanthogénate) est commercialement disponible, la synthèse peut être faite en une seule étape. Deux expériences ont été réalisées respectivement avec le bromure et le chlorure de propargyle et donnent des résultats

similaires. Le Pg-X est obtenu avec un rendement de 79 %. Le spectre de RMN du proton est montré dans la Fig. 3-21.

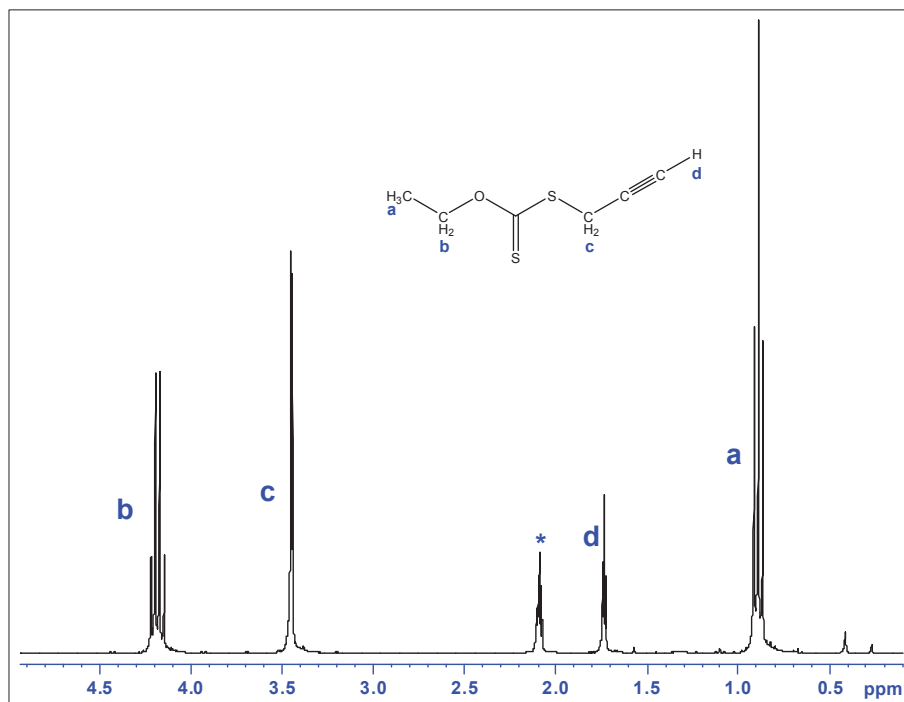


Fig. 3-21. Spectre de RMN du proton du Pg-X (toluène-d8, 128 scans, 250 MHz, * = impuretés du solvant (toluène)).

La synthèse du propargyl-dithioester n'a pas pu conduire au produit souhaité mais, à un mélange de composés que nous n'avons pas séparé par faute de temps.

3.2.2. Macro agents-RAFT à base de polyéthylène

Avant de commencer les synthèses par cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen, il est impératif de vérifier le taux de fonctionnalité du PE-N₃ synthétisé. Comme pour toutes les analyses du polyéthylène, la caractérisation par RMN du proton est faite à haute température (90°C). Ces analyses permettent de calculer un taux de fonctionnalité de 89.5%. Par ailleurs, la masse molaire moyenne en nombre est déterminée par CES-HT ($M_n = 1750 \text{ g mol}^{-1}$, $D = 1,2$).

3.2.2.1. Synthèses du polyéthylène portant un groupe tri thiocarbonate à une extrémité (PE-TTC)

Le caractère apolaire du polyéthylène limite le choix de solvants principalement aux solvants aromatiques (toluène, benzène, trichlorobenzène, etc.) et conduit à travailler à des températures élevées (80-120 °C). Les réactions de cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen avec le PE-N₃ ont été réalisées avec le système catalytique Cu(I)Br / Pentaméthylènediéthyltriamine (PMDETA).

Dans un premier temps, une réaction modèle a été conduite en faisant réagir le 1-azoture-undécan-11-ol (HO-C₁₁H₂₂-N₃) comme modèle du polyéthylène azoture en un léger excès (1.16 équivalents) par rapport au PgTTC. Les Figs. 3-22 et 3-23, représentent la superposition des spectres des réactifs avec celui du mélange réactionnel après 50 minutes à 80°C dans le toluène-d₈. Il est possible de voir dans le spectre du produit final tous les signaux attendus :

1. Le pic noté **e**, à $\delta(\approx)$ 6,87 ppm, correspond au proton du cycle triazole, qui est situé en position 5 du cycle aromatique (Fig. 3-22).
2. Les protons **a,b,c** et **d** sont facilement attribués. (Fig. 3-23). Le proton **d** est en particulier caractéristique de la réaction de couplage.
3. Il est possible de trouver aussi les signaux du HO-C₁₁H₂₂-N₃ présent encore après la réaction (identification des protons du méthylène en α de l'hydroxyle), ce qui est expliqué par l'utilisation d'un léger excès de ce réactif lors de la réaction modèle en tube RMN.

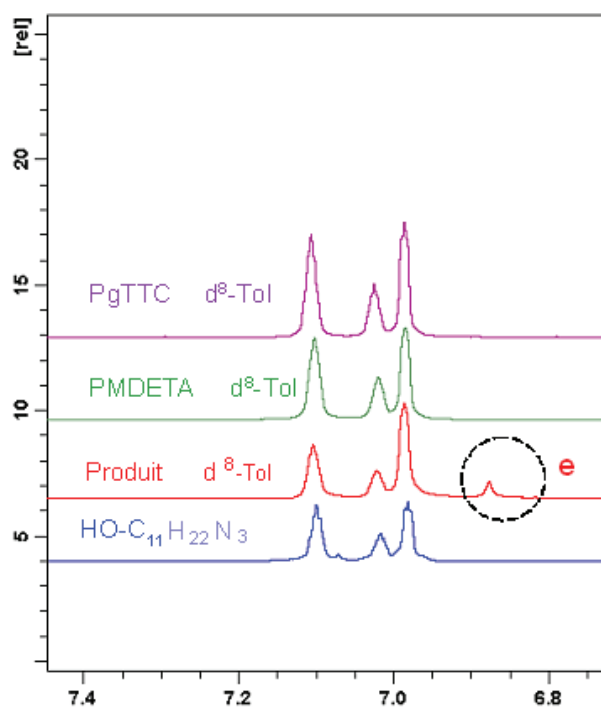


Fig. 3-22. Superposition des spectres de RMN du proton des réactifs et produit, zoom entre 6.7 et 7.45 ppm, (toluène d8, 256 scans, 300 MHz).

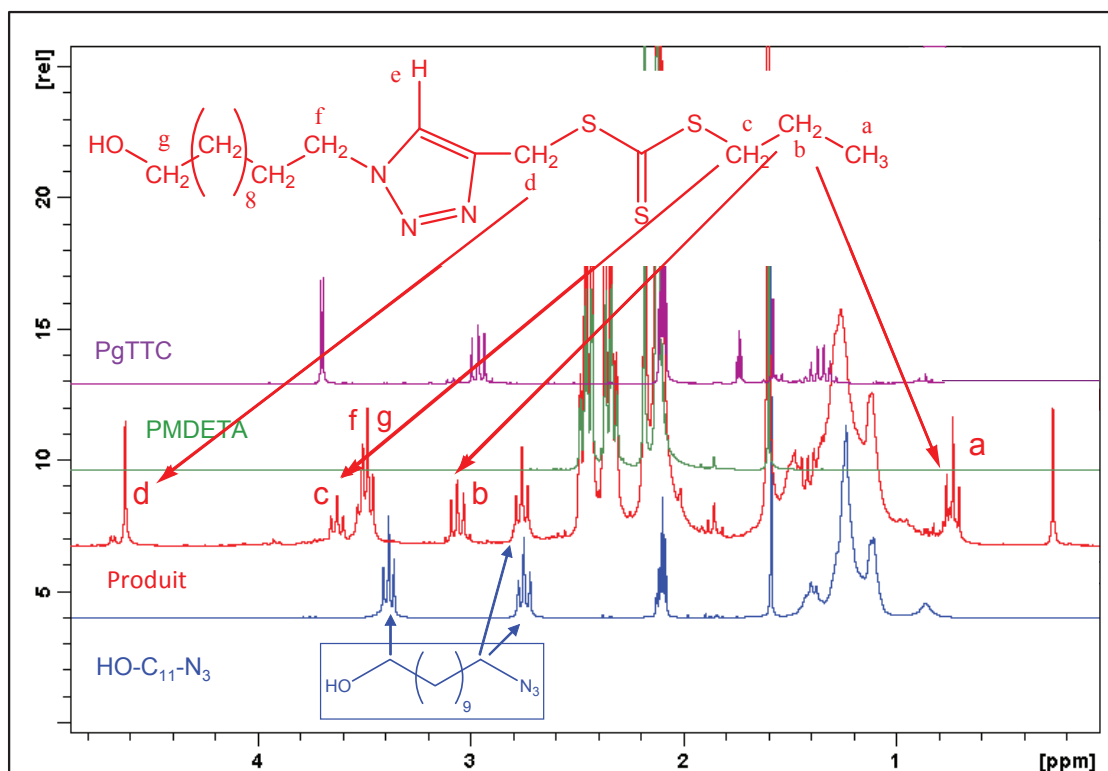


Fig. 3-23. Superposition des spectres de RMN du proton à 250 MHz des réactifs et du produit, région de 0 à 5 ppm (toluène d8, 256 scans, 300 MHz).

En conclusion, cette étude modèle montre que la réaction de cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen est efficace, ce qui permet d'envisager la synthèse du PE portant un fonction trithiocarbonate terminale (PE-TTC).

Synthèses du PE-TTC

La synthèse du PE-TTC est réalisée à partir des six expériences présentées dans le tableau 3-1 dans lesquelles les quantités de Cu(I) et de ligand, la température et la nature du solvant ont été variées pour identifier les meilleures conditions de réaction.

Tableau 3-1 Fonctionnalisation du PE-N₃ avec le PgTTC.

exp #	rapport molaire (PE-N ₃ :PgTTC:CuBr:PMDETA)	temps [min]	Température [°C]	solvant	Fonctionnalité [%]
01	1 : 3 : 3,5 : 3 ,2	40	110	Toluène	14.8
02	1 : 3 : 1 : 1	40	110	Toluène	33.2
03	1 : 3 : 0,1 : 0,1	40	110	Toluène	43.6
04	1 : 3 : 0,01 : 0,01	40	110	Toluène	0
05	1 : 3 : 0,1 : 0,1	40	120	DMF	18.3
06	1 : 3 : 0,1 : 0,1	120	110	Toluène	33.6

Après la réaction, le produit est précipité, lavé au méthanol et séché sous vide, l'analyse du produit brut montre un mélange de PE-TTC et de PE-N₃ qui n'a pas réagi (Fig. 3-24 et Fig. 3-25).

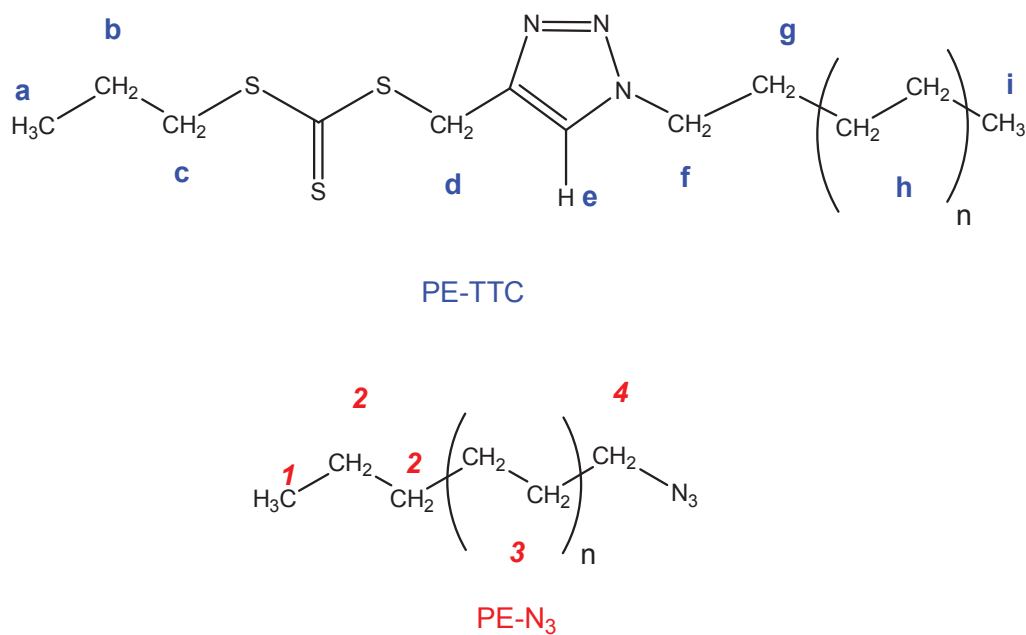


Fig. 3-24. Notation des protons de PE-TTC et PE-N₃.

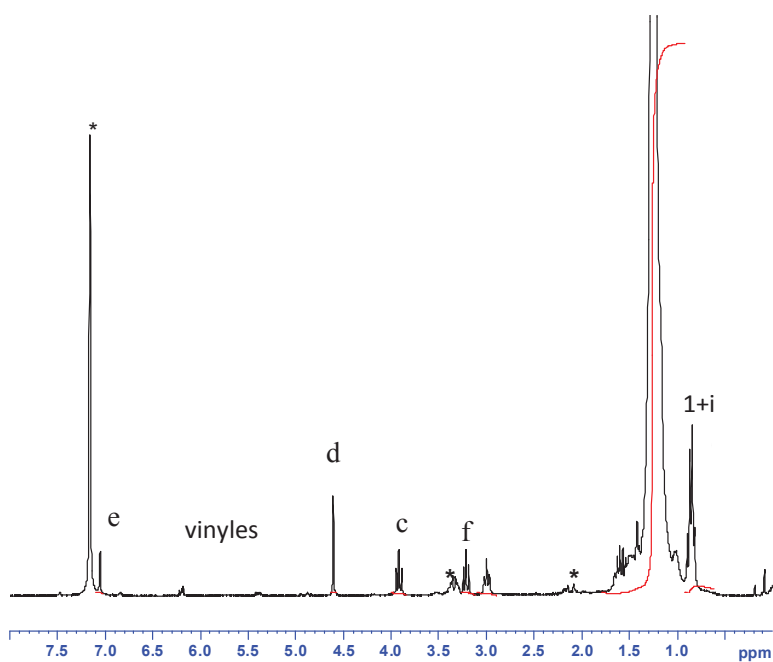


Fig. 3-25. Spectre de RMN du proton et attribution des signaux du PE-TTC (C₆D₆/TCE (v/v = 1/2), 90°C, 128 scans).

En utilisant les valeurs d'intégrales des signaux la fonctionnalité est calculée avec:

$$\text{l'équation suivante: } \text{Fonctionnalité} = \frac{I_d / 2}{I_{1+i} / 3} .$$

Une analyse par IR est également menée car il est possible de vérifier pour chaque échantillon la présence du groupe azoture (N_3) (2095 cm^{-1}). Le spectre d'IR de l'expérience 5 (Tableau 3-1) est montré dans la Fig. 3-26.

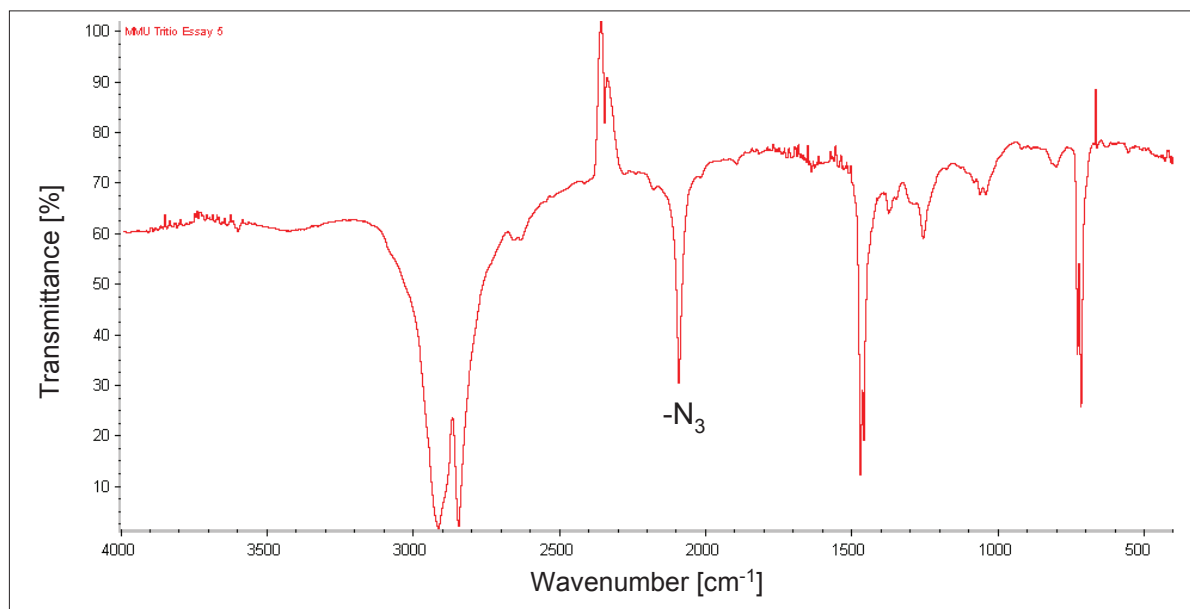


Fig. 3-26. Spectre IR de l'expérience 5 du Tableau 3-1.

Dans toutes les expériences, la présence du groupe azoture est détectée par IR. En conclusion même en utilisant un excès de Pg-TTC, on ne peut faire réagir quantitativement le PE- N_3 . La réaction du cuivre (I) avec le composé Pg-TTC est donc à l'origine de la faible fonctionnalité obtenue. Ce type de réaction a été utilisé pour Matyjasewski et al. en polymérisation RAFT en l'absence d'amorçage radicalaire.^[8]

3.2.2.2. Synthèses du polyéthylène portant un groupe xanthate à une extrémité (PE-X)

Comme précédemment, une réaction modèle a d'abord été réalisée en tube RMN à l'aide d'azide undecanol pour vérifier la formation du triazole.

La réaction modèle utilise le 1-azoture-undecan-11-ol et l'O-ethyl, S-propargyl-dithiocarbonate (Pg-X) en léger excès (1,05 eq.). La réaction est réalisée à 80 °C pendant 50 minutes dans le toluène d8.

L'analyse de RMN du proton montre les résonances caractéristiques de la formation du triazole (résonance à 7,1 ppm correspondant au proton du cycle triazole). Ce résultat valide

la possibilité de faire la réaction avec le PE-N₃, et on a donc procédé à la réaction de cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen à partir de PE-N₃ et Pg-X.

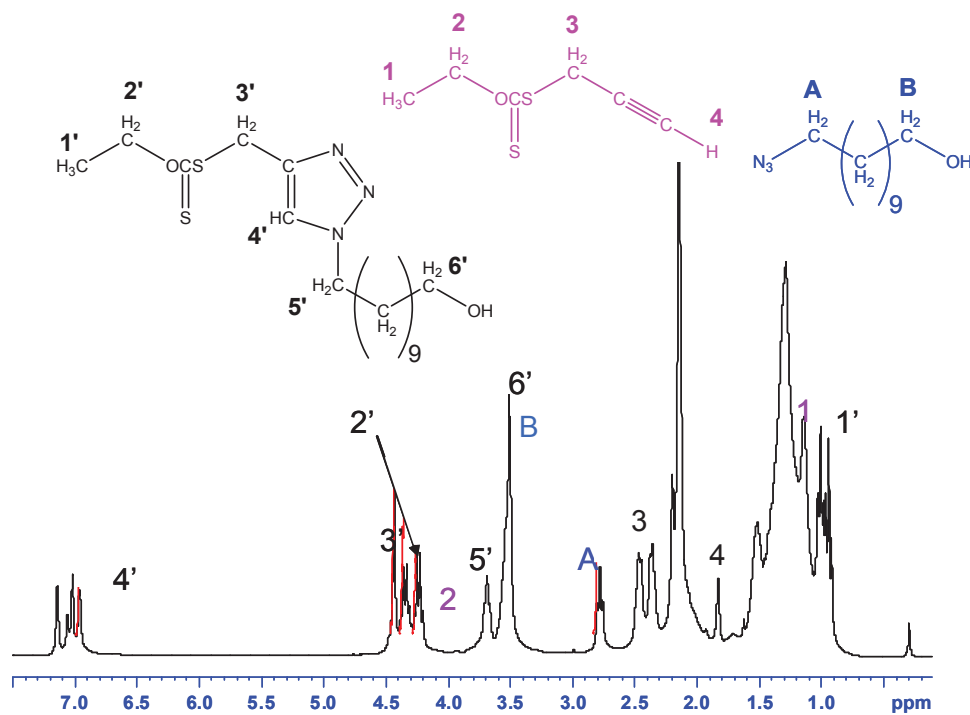


Fig. 3-27. Spectre de RMN du proton de la réaction modèle entre le HO-C₁₁H₂₂-N₃ et Pg-X (300 MHz, Toluène-d₈, 128 scans).

Synthèse de PE-X

Le PE-X est synthétisé en utilisant le rapport des réactifs suivant PE-N₃ : Pg-X : CuBr : PMDETA = 1 : 3,1 : 1,1 : 1,1. La réaction est faite à 110 °C (solubilité du PE-N₃) pendant 40 minutes dans un mélange toluène/DMF. Le produit désiré est obtenu et présente un taux de

fonctionnalité de 94 % (calculé par RMN du proton ; $\text{Fonctionnalité} = \frac{I_{3/2}}{(I_1 + I_9)/6}$) comme

montre la Fig. 3-28. Les 6 % restant correspondent aux chaînes de PE avec une terminaison vinyle (générée lors de la réaction de polymérisation de l'éthylène via une réaction de β-H élimination).

Le produit final est également caractérisé par IR (Fig. 3-29) ce qui permet de vérifier la disparition totale du signal du groupe azoture (bande caractéristique à 2095 cm⁻¹).

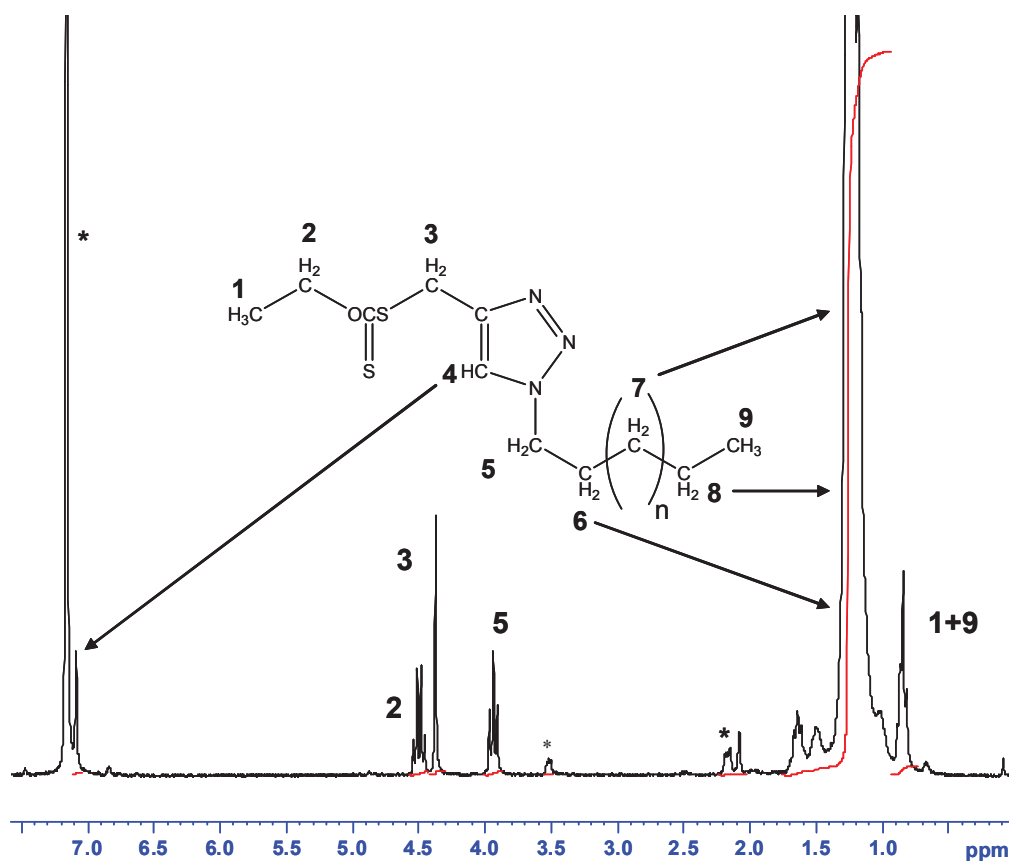


Fig. 3-28. Spectre de RMN du proton du PE-X (250 MHz, C_6D_6 /TCE, 90 °C, 256 scan, * = impuretés du solvant).

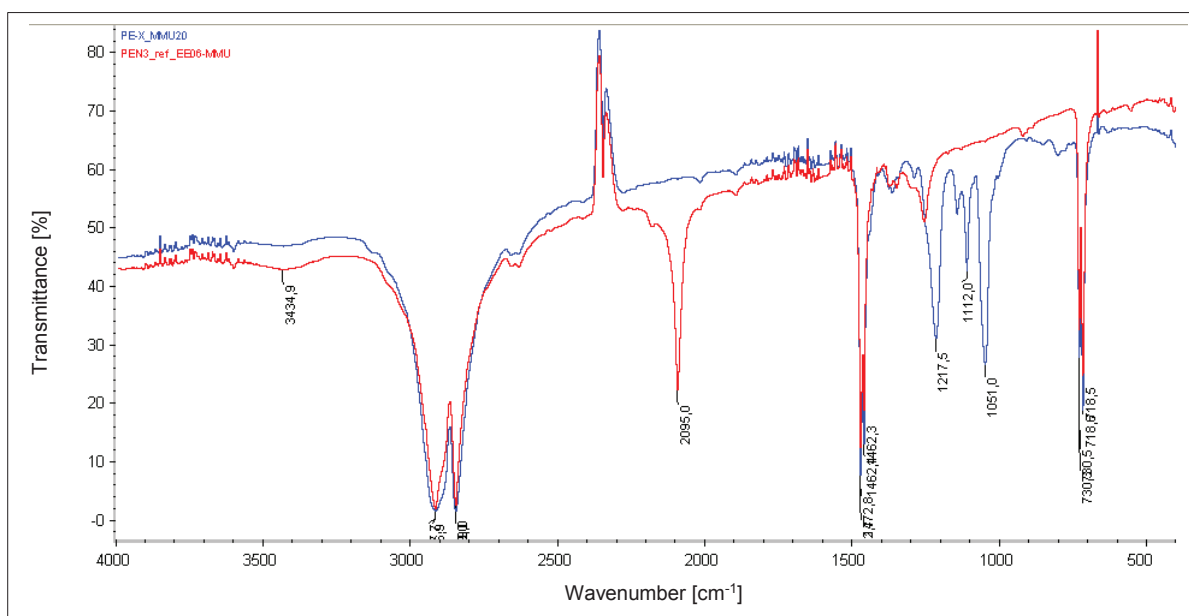


Fig. 3-29. Spectre IR du PE-N₃ (rouge) et le PE-X (bleu).

A partir du PE-X obtenu une tentative de synthèse d'un copolymère à blocs a été réalisée. Le groupe xanthate est connu pour permettre le bon contrôle de la polymérisation de l'acétate de vinyle. Klumpermann et al. ont réalisé la polymérisation RAFT de l'acétate de vinyle en masse en utilisant un agent de contrôle de type dithiocarbonate basé sur un groupe « R » de type 4-méthyl-1,2,3-triazole. Ils obtiennent un bon contrôle de la polymérisation de l'acétate de vinyle à 70 °C.^[4] Nous avons donc envisagé la polymérisation RAFT de l'acétate de vinyle en présence du PE-X. Les premiers essais ont été conduits dans le but de trouver les paramètres expérimentaux adéquats (température, solvant, concentration) en utilisant l'AIBN comme amorceur. Il est important de souligner les difficultés liées à ces expériences, qui proviennent de la mauvaise solubilité du macro-agent RAFT PE-X dans des solvants qui ne sont pas aromatiques comme l'acétate de vinyle. Pour des raisons pratiques, la polymérisation de l'acétate de vinyle en présence de PE-X a donc été réalisée à 90 °C dans une solution d'acétate de vinyle / toluène avec un rapport volumique 40 / 60. Les conversions obtenues restent très faible (< à 17 %) et il n'a pas été possible de mettre en évidence le contrôle de la polymérisation. Néanmoins, il apparaît impératif d'augmenter la concentration en monomère dans des études futures impliquant ce macro-agent de contrôle.

Les résultats présentés ici ne sont pas définitifs et des voies d'amélioration existent.

3.3. Synthèses du polyéthylène-*b*-polyisobutène

L'équipe de R. Faust (UMASS) est connue de longue date comme une des équipes les plus expertes dans la synthèse et caractérisation de polyisobutènes (PIB). Ce polymère est tout à fait unique puisque il est obtenu par polymérisation de l'isobutène qui ne se polymérise que par voie cationique. Ainsi pour pouvoir profiter des propriétés du PIB dans des structures macromoléculaires complexes, il est intéressant de développer par exemple des outils du couplage de ce polymère avec d'autres macromolécules. C'est dans cet esprit et à l'instar des travaux que le C2P2 mène pour les mêmes raisons sur le PE, que l'équipe de R. Faust a mis à point une gamme de PIB qui possèdent à leur extrémité des fonctions réactives. La fonction alcyne nous est apparue particulièrement pertinente pour envisager des réactions de couplage avec le PE-N₃ et pouvoir profiter dans une même macromolécule de la cristallinité d'un bloc PE et des propriétés élastomères du PIB.

3.3.1. Polyisobutène fonctionnalisé par un groupement alcyne terminal

Le polyisobutène portant un alcyne PIB-alcyne (Fig. 3-30) a été fourni par R. Faust et son équipe de l'*University of Massachusetts Lowell* aux Etats Unis.^[9]

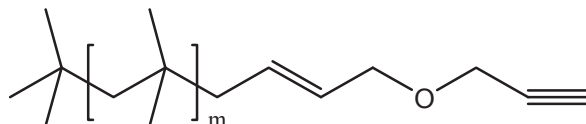


Fig. 3-30. Structure du polyisobutène alcyne (PIB-alcyne).

Le PIB-alcyne est synthétisé selon le mode opératoire décrit par Ojha et al. à partir de la réaction de Williamson entre un chlorure d'allyle polyisobutène et l'alcool propargylique dans le THF. Le spectre de RMN du proton de ce polymère est donné dans la Fig. 3-33.

3.3.2. Synthèses du PE-*b*-PIB

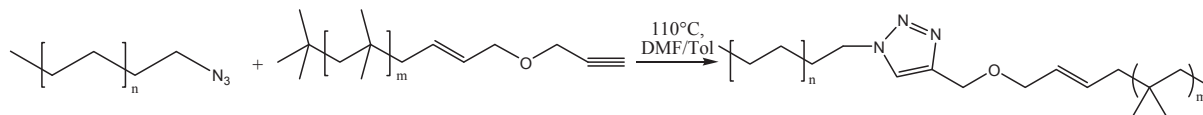


Fig. 3-31. Réaction de cyclo-addition 1,3-dipolaire de Huisgen entre le polyéthylène-azoture et le polyisobutène alcyne.

La réaction de cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen entre le PE-N₃ et le PIB-alcyne est réalisée à 110 °C dans un mélange toluène/DMF (70/30) en présence du catalyseur Cu(I) / PMDETA en utilisant un rapport PE-N₃ ($M_n = 2500 \text{ g.mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1,2$) : PIB-alcyne ($M_n = 2400 \text{ g.mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1,1$) : Cu(I) : PMDETA de 1 : X : 0,3 : 0,6.

Un mélange avec le PIB-alcyne et le Cu(I) et la PMDETA est chauffé à 110 °C pendant 10 minutes et finalement est ajouté à la solution du PE-N₃.

3.3.3. Caractérisation des copolymères PE-*b*-PIB

Dans un premier temps, la synthèse du PE-*b*-PIB est réalisée avec 1 équivalent de PE-N₃ et 4 équivalents de PIB-Alcyne.

La consommation du groupe azoture est suivie par analyse IR. La disparition complète de la bande correspondante à 2095 cm⁻¹ montre la consommation quantitative du PE-N₃ (Fig. 3-32).

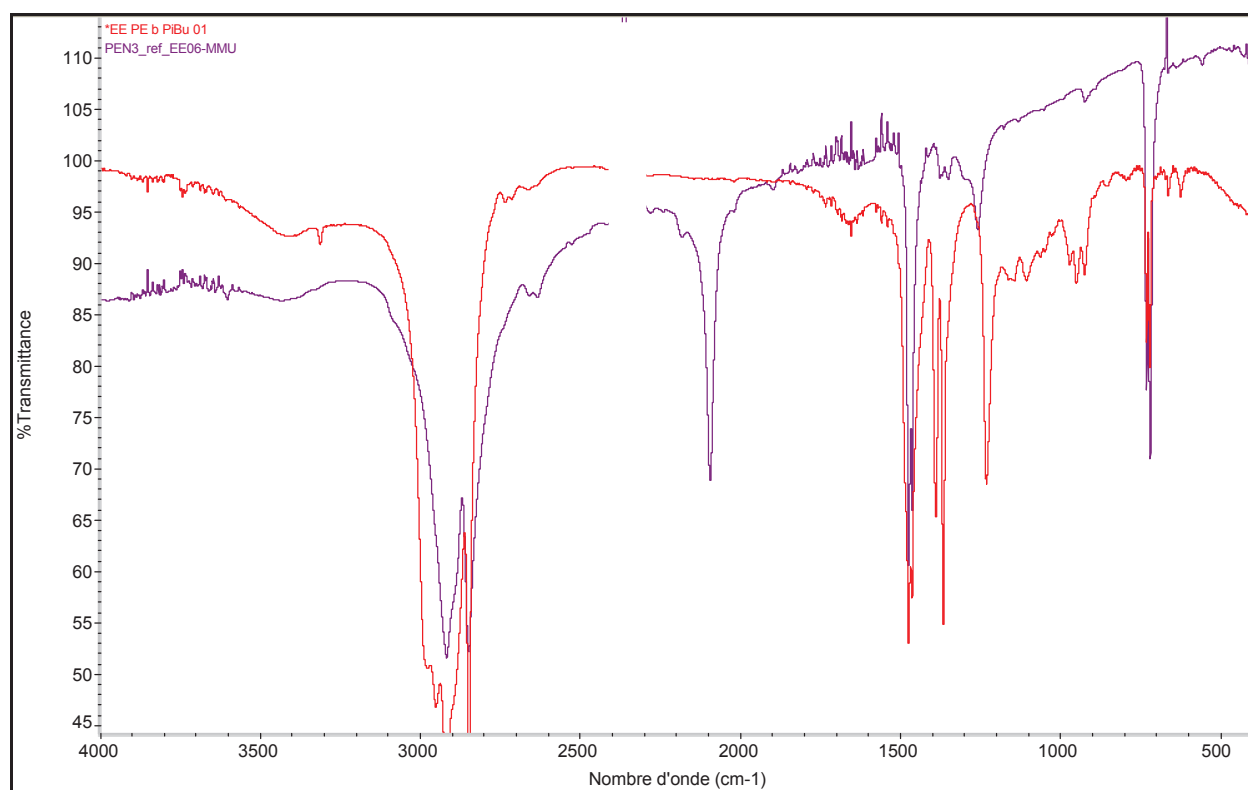


Fig. 3-32. Spectre IR du PE-N₃ (violet) et le PE-*b*-PIB (rouge).

L'analyse de RMN du proton du produit obtenu après précipitation dans le méthanol confirme ce résultat puisque les protons du méthylène en α du groupe azoture ont complètement disparus. Cependant, la présence résiduelle de PIB alcyne non réagi dans le produit précipité est confirmée par la présence des signaux correspondant aux protons de la fonction alcyne à 2,1 ppm.

En plus des signaux caractéristiques des blocs PE et PIB, on observe également deux nouvelles résonances à 3,9 ppm et à 4,5 ppm qui peuvent être attribuées aux méthylènes adjacents à un cycle triazole. Ces signaux confirment le succès de la réaction de couplage.

Cependant, la difficulté à séparer le copolymère à blocs de l'excès de PIB-alcyne utilisé est confirmée par l'échec de différents essais de lavage avec du toluène du produit final.

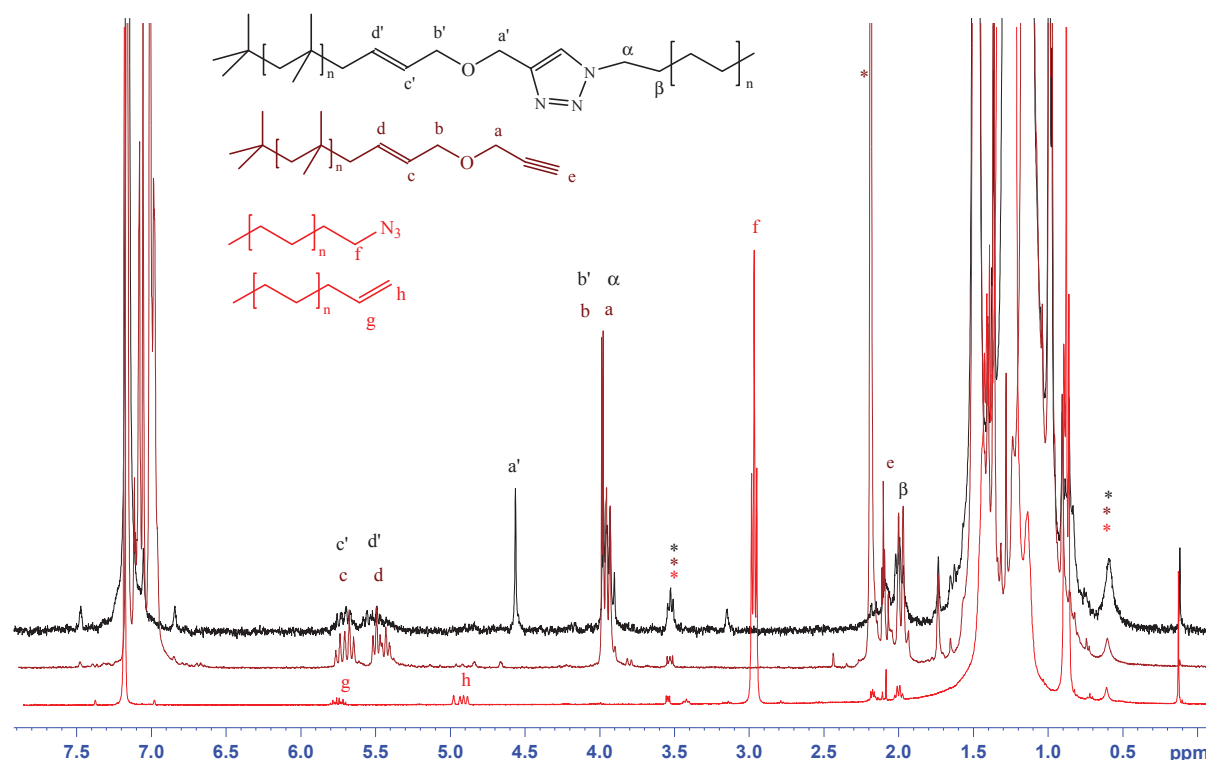


Fig. 3-33. Comparaison des spectres de RMN du proton du PE-N₃ (bleu), PIB-alcyne (marron) et PE-*b*-PIB (noire) (dans le C₆D₆/TCE, 256 scans, 90°C, * = impuretés du solvant et toluène résiduel du PIB-alcyne).

L'efficacité de la réaction néanmoins observée nous a conduits à mettre au point un protocole d'optimisation. Celui-ci a consisté à réaliser des ajouts successifs de PIB-alcyne à une solution de PE-N₃ en présence de catalyseur. Ainsi, nous avons réalisé des incréments d'ajout de 0,2 équivalents et suivi la disparition de la fonction azoture en suivant la bande azoture en IR. De façon surprenante, une stœchiométrie de 1,2 équivalents a été nécessaire pour obtenir la complète disparition du signal de l'azoture (Fig. 3-34), le produit obtenu après chaque ajout est analysé par chromatographie d'exclusion stérique à haute température (Fig. 3-35) et comparé aux réactifs de départ (PE-N₃ et PIB-alcyne). De manière cohérente avec les analyses IR, 1,2 équivalents de PIB sont nécessaires à la disparition totale du PE-N₃ et du PIB-alcyne. Le succès de formation d'un copolymère à blocs PE-*b*-PIB est montré par l'apparition d'un pic aux plus hautes masses molaires. Une stœchiométrie supérieure à 1,2 équivalents (1,5 équivalents) conduit à la formation du copolymère à blocs attendu et à la présence de PIB-alcyne résiduel.

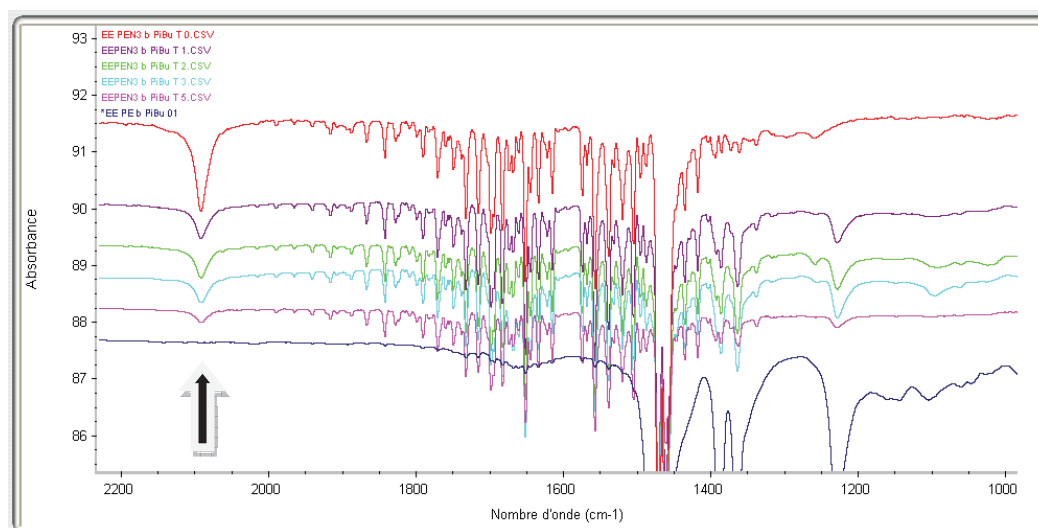


Fig. 3-34. Spectres infrarouge de la réaction de 1 eq du PE-N₃, avec 0,2 eq. du PIB-alcyne (rouge); 0,4 eq. du PIB-alcyne (violet); 0,6 eq. du PIB-alcyne (vert); 0,8 eq. du PIB-alcyne (bleu); 1,0 eq. du PIB-alcyne (rose) et 1,2 eq. du PIB-alcyne (bleu marine).

En conclusion, la formation d'un copolymère à blocs PE-*b*-PIB est possible. La cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen semble être un moyen très efficace pour y parvenir proprement quand la stœchiométrie des deux polymères à coupler est respectée.

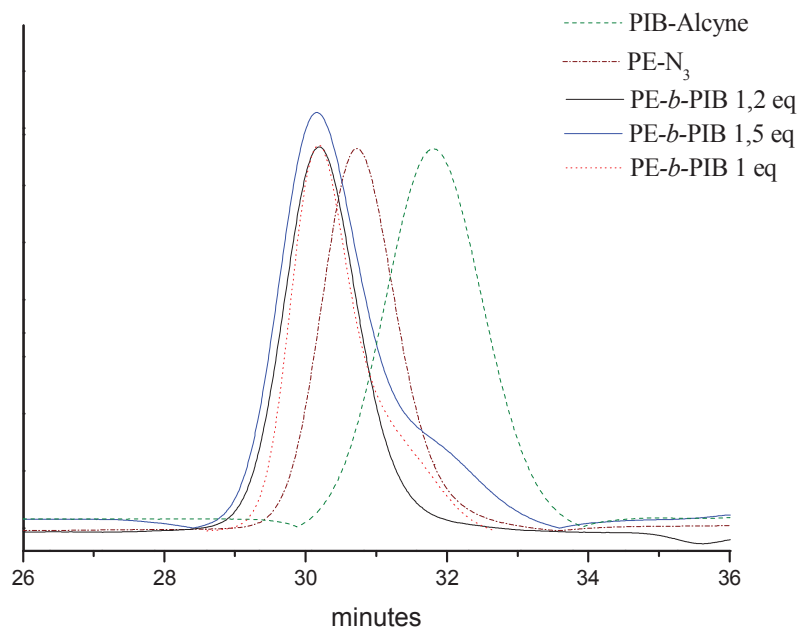


Fig. 3-35. Chromatogrammes de CES-HT du PE-N₃ (marron), PIB-Alcyne (vert) et le produit de réaction entre 1 eq du PE-N₃ et 1 eq. du PIB-Alcyne (rouge); 1,2 eq. du PIB-Alcyne (noir); 1,5 eq. du PIB-Alcyne (bleu).

L'analyse de RMN du proton du copolymère à blocs est montrée sur la Fig. 3-36, ce spectre correspond à la synthèse en utilisant 1,2 équivalents du PIB-alcyne. Le spectre de RMN montre bien la formation du produit de couplage via la présence des signaux caractéristiques de la formation d'un cycle triazole entre les deux polymères.

A partir de 1,5 équivalents de PIB-alcyne, l'excès de polyisobutylene est observé sur le chromatogramme CES-HT. Le fait d'utiliser 1,2 eq. pour obtenir une réaction stœchiométrique laisse supposer une incertitude soit sur la mesure de la masse molaire du PE-N₃ (sur évaluée) soit sur le % de fonctionnalité du PE-N₃ (sous évalué). Il ne nous a pas été possible de conclure sur ce point mais il est possible que la réponse soit un ensemble de petites incertitudes de mesure sur la fonctionnalité et sur la masse molaire.

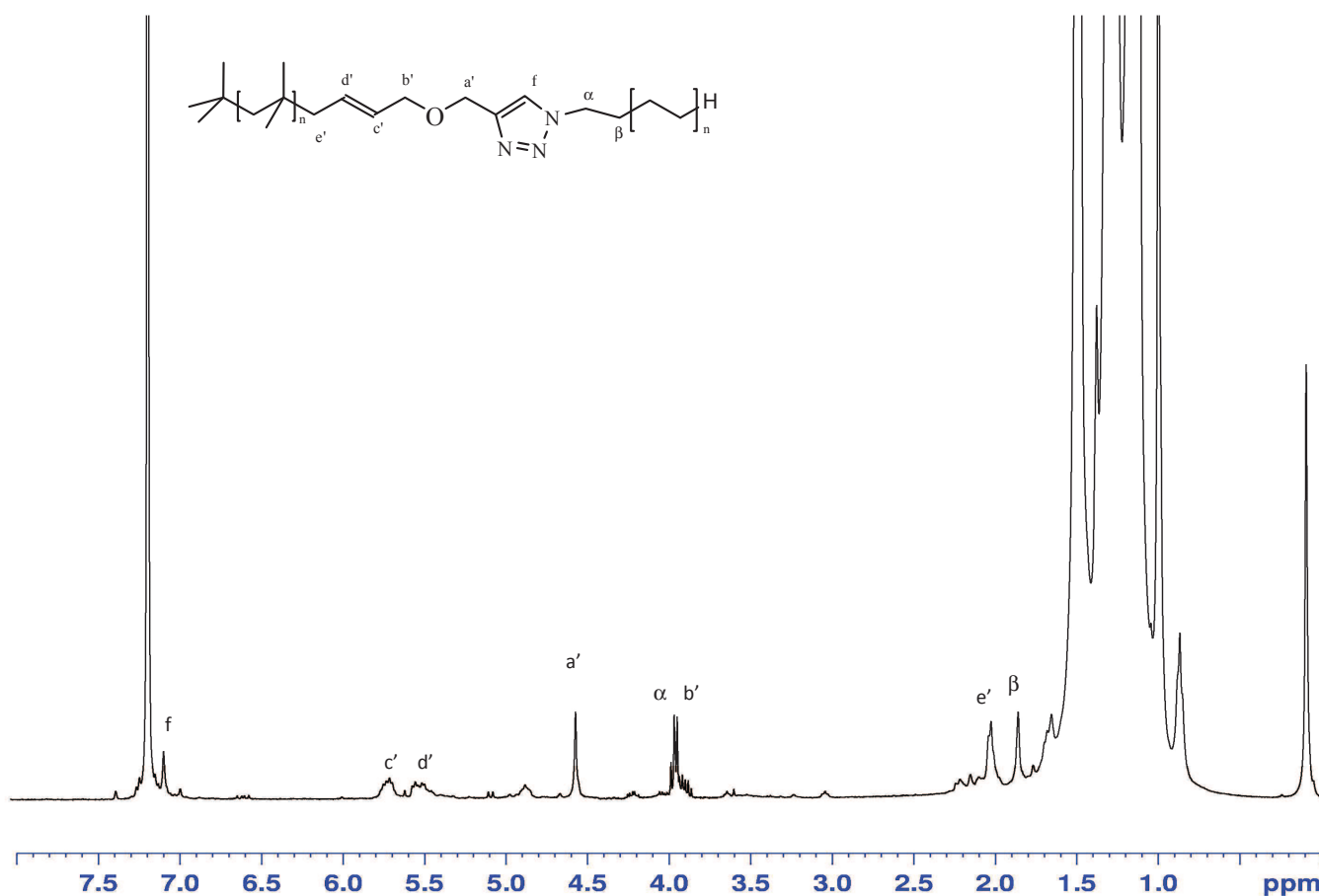


Fig. 3-36. Spectre de RMN du proton du PE-*b*-PIB, (400 MHz, TCE/C₆D₆, 90 °C, 512 scan).

La caractérisation des propriétés thermiques du copolymère PE-*b*-PIB obtenu est réalisée par analyse calorimétrique différentielle (DSC), et une comparaison avec le PE-N₃ est présentée sur la Fig. 3-37.

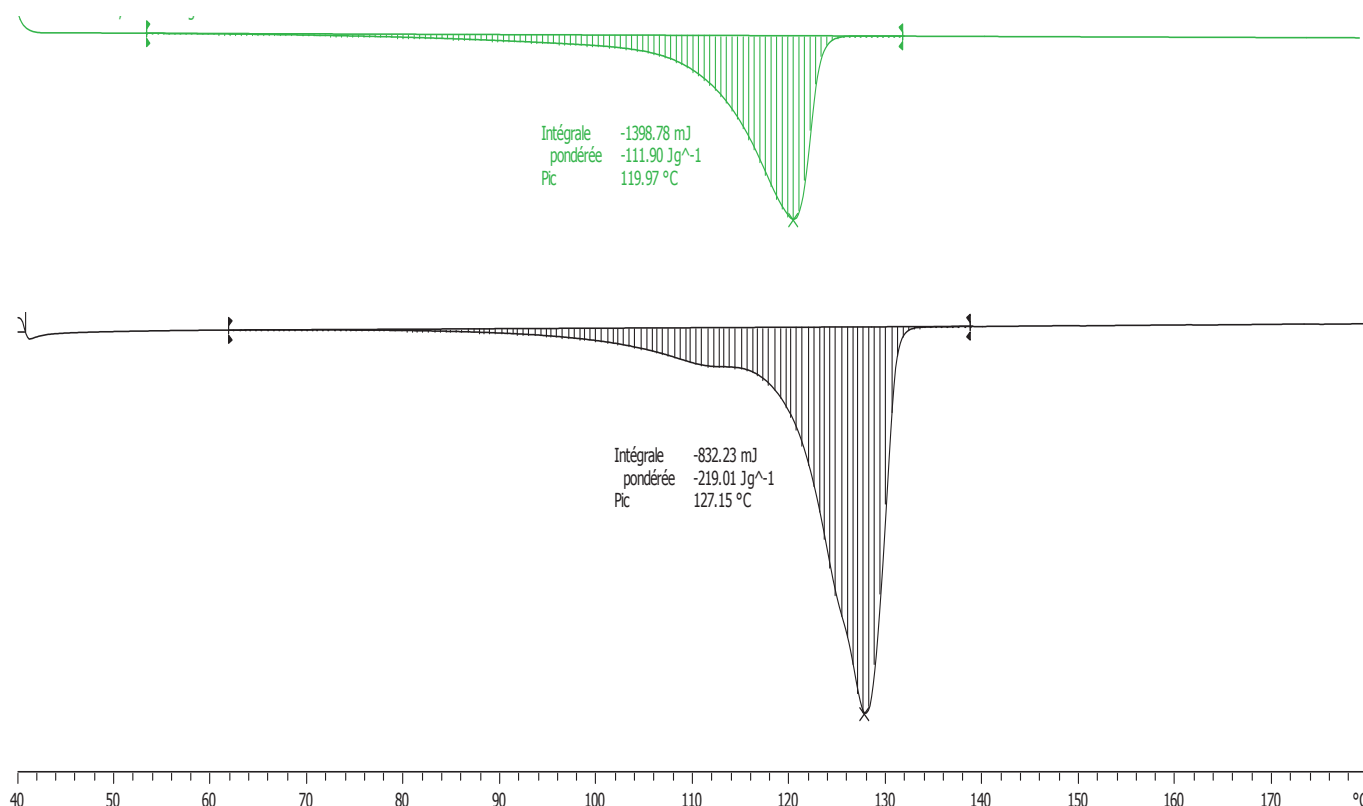


Fig. 3-37. Thermogrammes de DSC du PE-N₃ (noire) et de PE-*b*-PIB (vert).

Le PE-N₃ montre un taux de cristallinité supérieur à 77 % et une température de fusion de 127 °C. L'introduction d'un segment de PIB amorphe produit une légère diminution de la température de fusion (120 °C) qui peut être observée dans la Fig. 3-36. La valeur calculée de cristallinité pour le copolymère à blocs est de 38.8 %, une valeur cohérente pour un copolymère à blocs avec une fraction en masse de 50 % en PE ($M_{nPE} = 2500 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{nPIB} = 2400 \text{ g.mol}^{-1}$).

L'analyse par fractionnement par température croissante d'élution (TREF) est réalisée pour le copolymère PE-*b*-PIB et les homopolymères de départ. Cette analyse particulièrement adapté aux polyoléfines cristallines permet la séparation d'un mélange de polymères en fonction de leur cristallinité et donc de leur composition.

Comme le montre la Fig. 3-38, le copolymère PE-*b*-PIB présente une cristallinité plus faible que le PE-N₃ de départ. Il est possible aussi d'observer une fraction soluble à 30 °C.

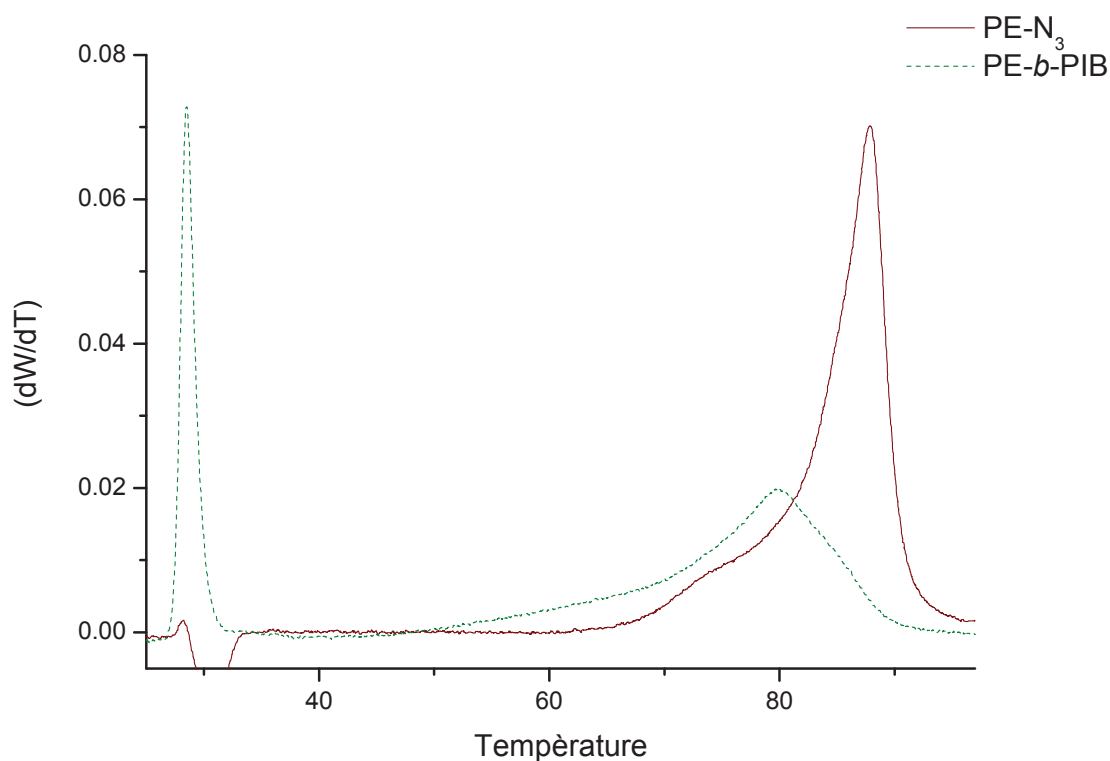


Fig. 3-38. Analyse de TREF du PE-N₃ (marron) et du PE-*b*-PIB (spécifiquement le produit de la réaction PE-N₃ et 1,2 eq. du PIB-alcyne) (vert).

La fraction soluble du copolymère à blocs PE-*b*-PIB observée pendant l'analyse peut correspondre à une fraction soluble de diblocs. D'autres analyses de chromatographie sont en cours, notamment de la chromatographie liquide de haute température (en collaboration avec le Deutsches Kunststoff Institute) qui permettra une meilleure caractérisation de ces composés à blocs très originaux.

Une dernière partie a été envisagée pour synthétiser un copolymère triblocs PE-*b*-PIB-*b*-PE, les conditions expérimentales ont été répétées (concentration, température, solvants et mode opératoire) avec les seules exceptions des concentrations des produits utilisés (voir partie expérimentale). Un polyisobutène avec un groupe alcyne aux deux extrémités de la chaîne est (PIB-di alcyne, $M_n = 4200 \text{ g.mol}^{-1}$, $D = 1,2$) nous a été fourni pour l'équipe de R. Faust (UMASS).

Les résultats d'analyses IR (Fig. 3-39) et de CES-HT (Fig. 3-40) confirme la formation d'un copolymère triblocs. L'exploration des propriétés mécaniques de ce potentiel nouveau élastomère thermoplastique est envisagée dans un futur travail.

Par manque de temps et du fait de la faible quantité d'échantillon disponible, l'étude n'a pas pu être poussée plus avant. Un nouveau lot de PIB-di alcyne est en cours de synthèse et permettra de continuer ces investigations.

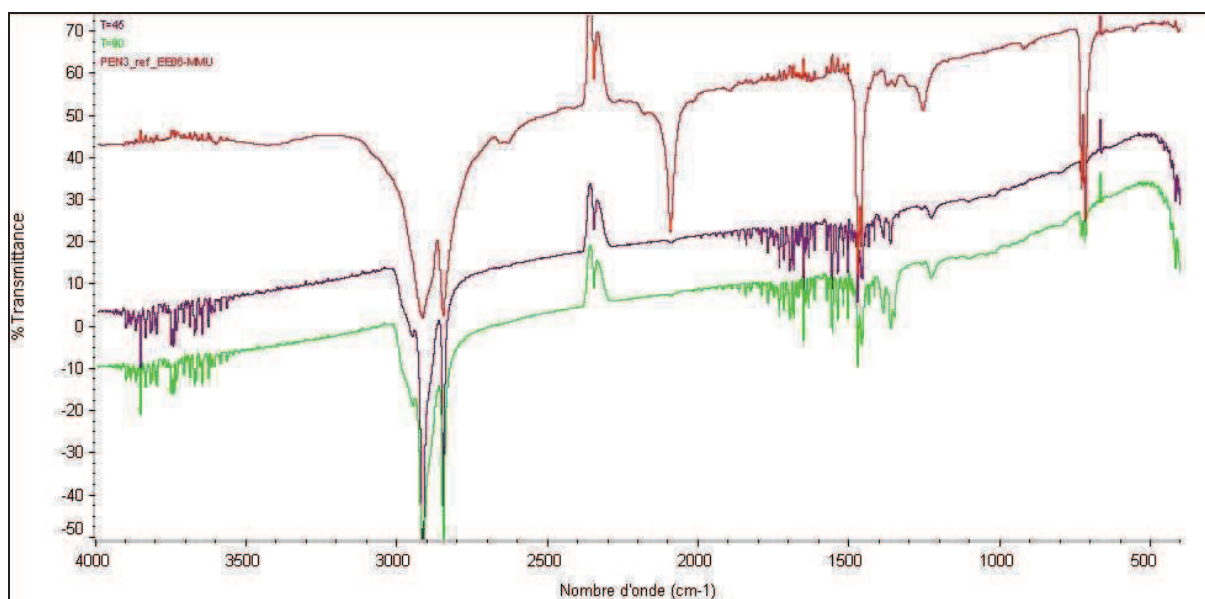


Fig. 3-39. Spectre infrarouge de la réaction du PE-N₃ (rouge) avec le PIB-di alcyne après 45 minutes de réaction (violet); après 90 minutes de réaction (vert).

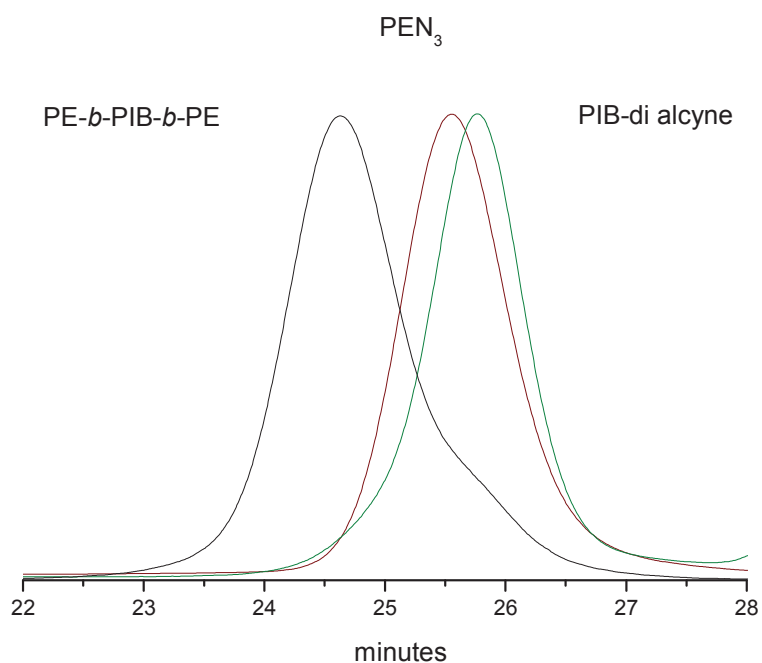


Fig. 3-40. Chromatogrammes du analyse SEC-HT du PE-N₃ (marron), PIB-di alcyne (vert) et le produit de réaction entre 2 eq du PE-N₃ et 1 eq. du PIB-di alcyne (noir).

Conclusions

La synthèse d'un polyéthylène lié à une porphyrine par un lien fort de type triazole a été réussie, permettant d'introduire de la coloration dans le polyéthylène. La caractérisation montre l'obtention d'un produit avec un taux de fonctionnalité de 92 %, résultat lié à l'efficacité de la cyclo-addition 1,3-dipolaire de Huisgen.

Deux nouveaux macro-agents RAFT à base de PE et de type trithiocarbonate (PE-TTC) et dithiocarbonate (PE-X) ont été préparés avec des taux de fonctionnalité de 43 et 94 % respectivement.

Le PE-X apparaît comme un candidat pertinent pour assurer le contrôle de la polymérisation de l'acétate de vinyle. Les copolymères à blocs PE-*b*-PVAc correspondant sont originaux et peuvent constituer des précurseurs de copolymères à blocs amphiphiles PE-*b*-poly(alcool vinylique) uniques.

La réaction de cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen a par ailleurs été utilisée pour coupler deux polymères, le PE et le PIB. Cette réaction s'est révélée efficace et un copolymère à blocs PE-*b*-PIB a été préparé pour la première fois. La synthèse d'un copolymère triblocs a été également mise en œuvre et les premiers résultats montrent que le produit attendu est formé. Des études ultérieures sont entreprises pour mieux caractériser ce copolymère et évaluer ses propriétés en tant que thermoplastique élastomère.

- [1] J. Mazzolini, E. Espinosa, F. D'Agosto, C. Boisson, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 793.
- [2] W. Weng, C. Guo, R. Celenligil-Cetin, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Chem. Commun.* **2006**, 197.
- [3] R. J. Thibault, K. Takizawa, P. Lowenheilm, B. Helms, J. L. Mynar, J. M. Frechet, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12084.
- [4] N. Akeroyd, R. Pfukwa, B. Klumperman, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3014.
- [5] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661.
- [6] N. F. Haley, M. Fichtner, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *45*, 175.
- [7] N. F. Haley, M. Fichtner, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *45*, 2959.
- [8] Y. Kwak, R. Nicolaÿ, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6602.
- [9] U. Ojha, R. Rajkhowa, S. R. Agnihotra, R. Faust, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3832.

Chapitre 4

Polyéthylènes modifiés par cyclo- addition Hetero Diels-Alder

4 Polyéthylènes modifiés par cyclo-addition Hetero Diels-Alder	121
Introduction	123
4.1. Synthèse d'un polyéthylène portant un cyclopentadiène terminal (PE-Cp)	126
4.2. Synthèses de Poly(éthylène)- <i>bloc</i> -Poly(acrylate d'isobornyle) (PE- <i>b</i> -PiBoAc) et de Poly(éthylène)- <i>bloc</i> -Poly(styrène) (PE- <i>b</i> -PS) par la technique RAFT HDA	131
Conclusions	138

4. Polyéthylènes modifiés par cyclo-addition Hétéro Diels-Alder

Dans ce chapitre, nous avons tenté d'évaluer une nouvelle chimie de couplage efficace. Cette chimie alternative est basée sur la réaction de cyclo-addition Hétéro Diels-Alder (HDA) entre un diène et un composé dithioformate (dienophile) récemment mise au point par l'équipe du Prof. Christopher Barner Kowollik. C'est en collaboration avec ce groupe que nous avons envisagé l'introduction des groupements diène à l'extrémité du polyéthylène et la transposition de cette chimie au domaine des polyoléfines.

Introduction aux réactions de Diels-Alder et d'hétéro Diels-Alder

La réaction de *Diels-Alder* est une réaction entre un diène conjugué (par exemple 1,3-butadiène) et un alcène (par exemple l'éthylène). C'est une réaction selon un mécanisme concerté en une seule étape.

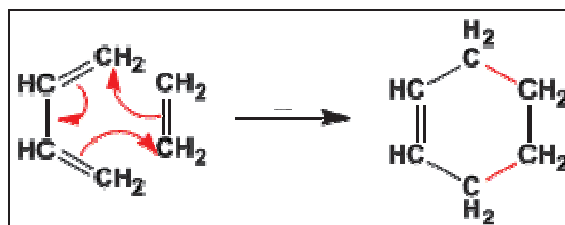


Schéma 1: Réaction Diels-Alder entre le 1,3-butadiène et l'éthylène.

La réaction entre le butadiène et l'éthylène n'est pas très favorisée et le rendement est assez faible. La réaction s'améliore lorsque l'on combine un alcène pauvre en électrons (dienophile) avec un diène riche. Ceci est obtenu par l'introduction de substituants sur le diène et l'alcène que l'on va faire réagir.

Groupes donneurs

Parmi les substituants donneurs d'électrons, nous avons deux groupes : ceux qui le font par effet inductif comme les substituants alkyle, et ceux qui donnent des électrons par effet mésomère comme les groupes hydroxyle, amine, méthoxy.

Ainsi des exemples de diènes riches en électrons sont donnés dans le schéma 2.

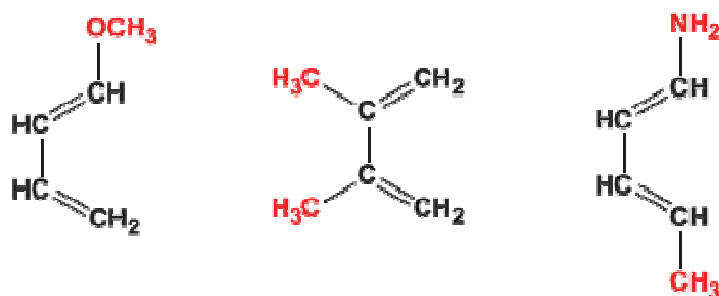


Schéma 2: Quelques exemples de diènes riches.

Groupes accepteurs

Les substituants qui peuvent accepter les électrons peuvent également être classés en deux groupes, ceux qui les acceptent par effet inductif (les halogènes) et ceux qui les acceptent par effet mésomère (aldéhydes, cétones, nitriles, acides carboxyliques, esters).

Des exemples de diénophiles sont montrés dans le schéma 3.

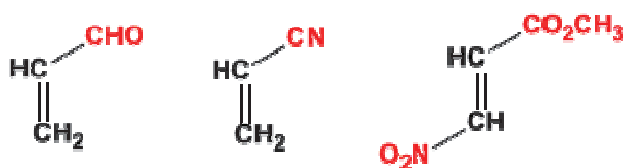


Schéma 3: Quelques exemples de diénophiles pauvres.

La réaction *Diels-Alder* a été utilisée en synthèse de polymères comme une méthode pour produire des systèmes macromoléculaires réticulés.^[1-3] Ce n'est que récemment que cette technique a été utilisée pour le design et l'élaboration de matériaux polymères.

Hinzel, Tunca et al. ont été les premiers à utiliser la réaction de Diels-Alder pour faire réagir un dérivé de l'anthracène porteur d'une fonction propargyle (qui pouvait réagir ultérieurement avec un dérivé azoture) et un polymère terminé par un groupe fonctionnel maléimide (Fig. 4-1). Dans un deuxième temps via la réaction avec des dérivés azotures ils ont généré des copolymères à blocs, des polymères en étoile, des polymères greffés ou des architectures plus complexes.^[4-7]

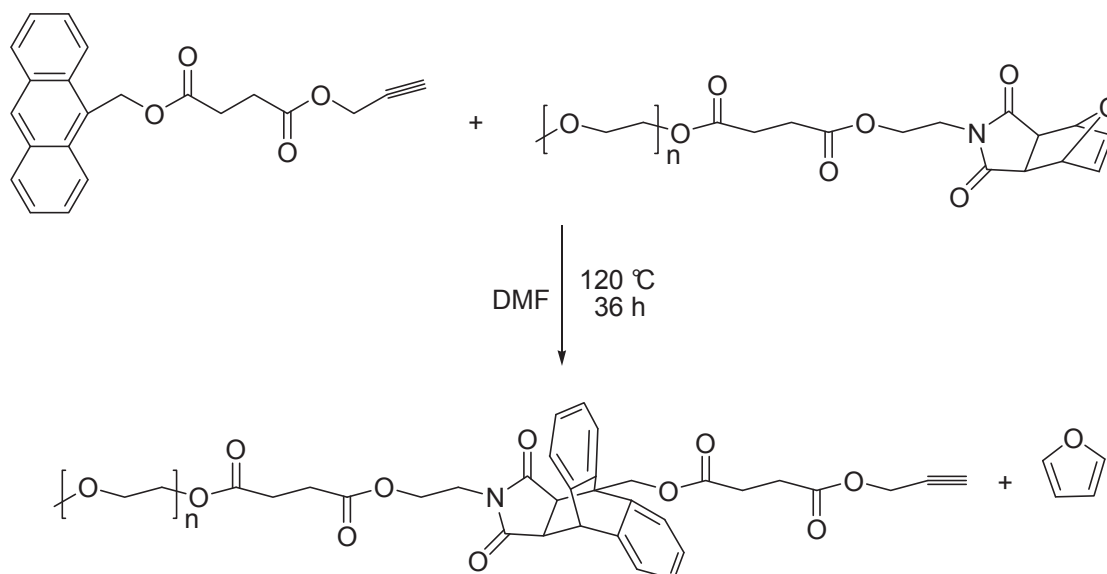


Fig. 4-1. Réaction Diels-Alder entre l'acide succinique anthracène-9-yl méthyl ester prop-2-ynyl ester et un poly(éthylène glycol) terminé avec un groupe maléimide.

En 2008, dans le cadre d'investigations sur la synthèse de nouveaux agents RAFT, le groupe de Stenzel, Davis et Barner-Kowollik, ont mis en évidence une réaction de cyclo-addition Hétéro Diels-Alder d'une grande efficacité. Cette réaction est basée sur l'utilisation d'agents RAFT comme diénophiles (Fig. 4-2), présents à l'extrémité de chaînes obtenues pour ce procédé et d'un diène conjugué. Cette chimie a été nommée RAFT-HDA.^{[8] [9, 10]}

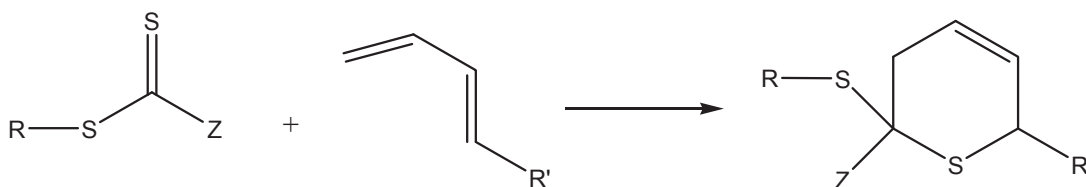


Fig. 4-2. Schéma générale de couplage.

Cette chimie est basée sur l'utilisation de agents de contrôle RAFT de type dithioformate et représenté sur le schéma 4.

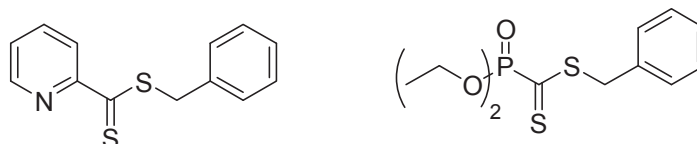


Schéma 4. Agents RAFT utilisés pour le couplage RAFT HDA.

Cette stratégie a été transposée à la préparation de copolymères à blocs par exemple de type PS-*b*-PCL (Fig. 4-3).^[8]

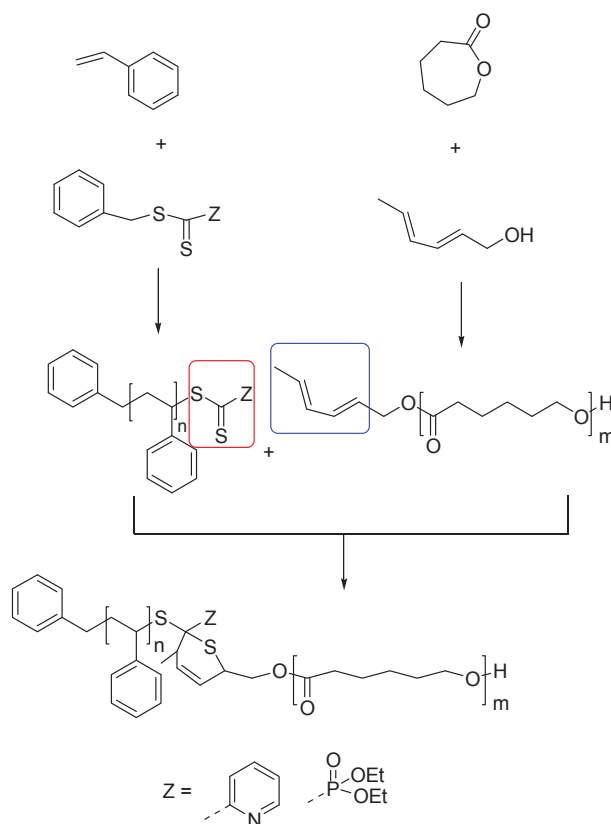


Fig. 4-3. Préparation d'un copolymère à blocs PS-*b*-PCL par cyclo-addition HDA.

Inglis et al. ont trouvé que la structure du diénophile (i.e. de l'agent RAFT) la réaction de cyclo-addition pouvait être plus ou moins efficace. En ajustant les conditions, les auteurs ont mis en évidence que cette réaction pouvait remplir les critères d'une réaction de conjugaison macromoléculaire de type « *click* » à cause de son efficacité et de sa vitesse.^[11] Le concept de conjugaison macromoléculaire selon les auteurs implique les points suivants:^[12]

- l'addition covalente de petites molécules pour former une structure plus complexe
- la fonctionnalisation d'une chaîne de polymère avec une petite molécule attachée par une liaison covalente, en extrémité de chaîne.
- conjugaison polymère-polymère: le couplage direct entre deux ou plusieurs chaînes de polymère par un agent multi fonctionnel.
- La conjugaison d'une chaîne de polymère à une surface.

Les auteurs soulignent dans le cas de la cyclo-addition hétéro Diels-Alder une vitesse de réaction bien plus grande que pour les autres mécanismes de conjugaison existant, (Fig. 4-4).^[12, 13]

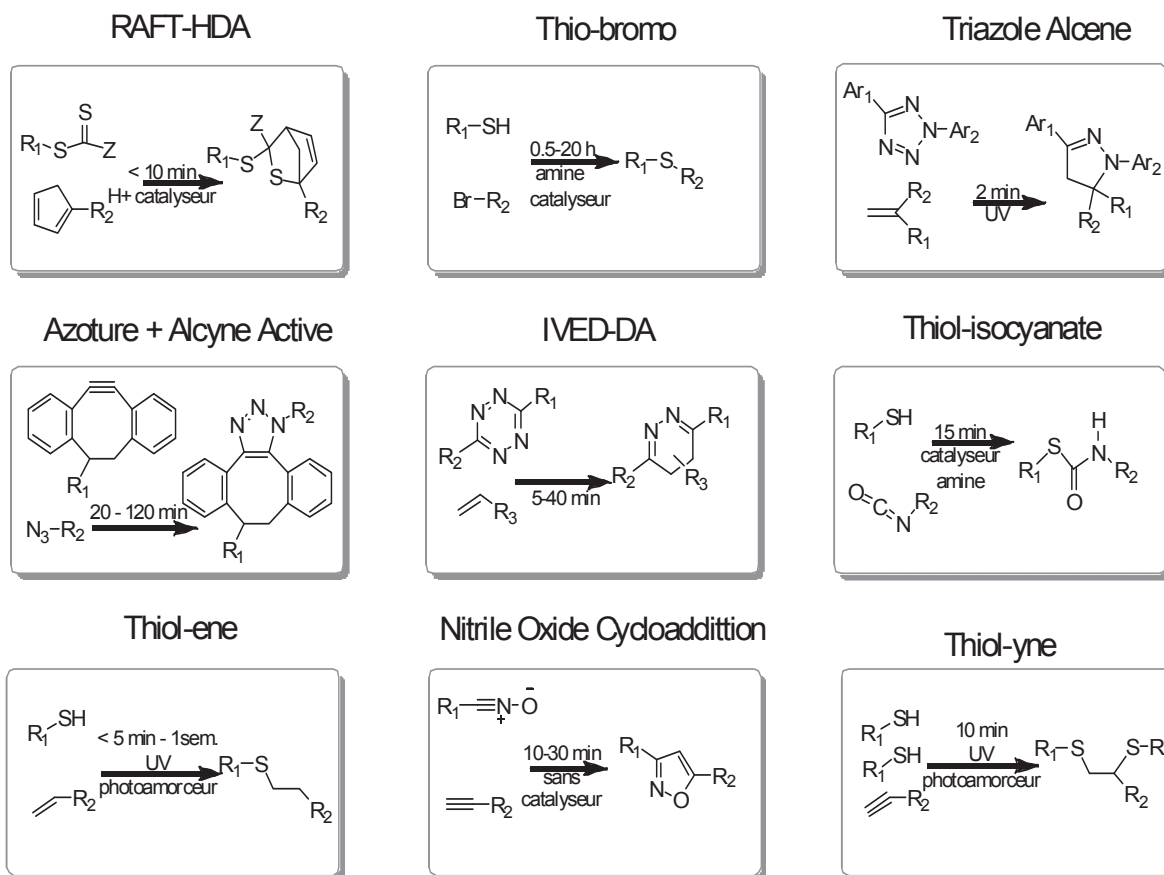


Fig. 4-4. Aperçu de la chimie de conjugaison.^[12]

Un avantage particulier cité par Barner-Kowollik et al. est la polyvalence du mécanisme de cyclo-addition *Diels-Alder*, car il existe une grande variété de combinaisons diène-diérophile, qui permettent beaucoup de possibilités pour s'adapter à des exigences variées.

L'utilisation de cyclopentadiène (Cp) comme diène conjugué dans la réaction RAFT-HDA apparaît être le meilleur compromis car il conduit à des réactions de conjugaison efficaces et rapides.^[12]

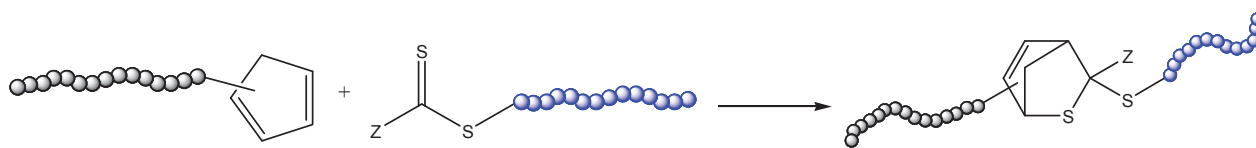


Schéma 5. Mécanisme RAFT-HDA utilisant une extrémité de chaîne de type cyclopentadiényle.

La facilité de mise en œuvre, l'efficacité et la polyvalence démontrée de cette technique RAFT-HDA nous a conduit à la transposer aux polyoléfinés.

Nous avons décidé en collaboration avec le groupe de Barner-Kowollik de réaliser la synthèse originale du polyéthylène fonctionnalisé à une extrémité avec un cyclopentadiényle (PE-Cp) et d'utiliser ce polymère pour réaliser des réactions de couplage avec des polymères préparés par polymérisation RAFT et terminés par un groupement dithioformate. L'étude qui suit décrit cette transposition et a fait l'objet d'une publication *Macromolecular Rapid Communications* DOI=10.1002/marc.201100310.

4.1. Synthèse d'un polyéthylène portant un cyclopentadiène terminale (PE-Cp)

La fonctionnalisation du PE avec le groupe Cp en extrémité a été envisagée à partir du PE-I. La réaction de substitution nucléophile entre le PE-I et le cyclopentadiényle de sodium (NaCp) a tout d'abord été étudiée (Fig. 4-5).

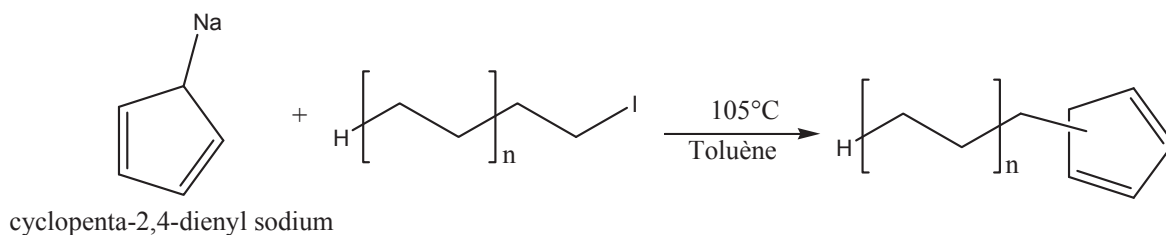


Fig. 4-5. Réaction entre le PE-I et le NaCp.

A la fin de la réaction le polymère est précipité dans le méthanol, la caractérisation par RMN du proton montre que l'iode a disparu puisque le signal caractéristique du méthylène en α de l'iode terminal (triplet à 2.95 ppm) n'est plus visible. Cependant, on trouve une multitude de signaux qui suggère la formation de cyclopentadiène substitué par un nombre variable de chaînes de PE (Fig. 4-6). Le manque d'efficacité de la réaction observé peut être expliqué par la formation d'anions PE-CpNa, via la déprotonation par NaCp du PE-Cp qui se

forme néanmoins. Ces anions vont pouvoir réagir avec PE-I encore présent dans le milieu réactionnel pour donner lieu à des produits contenant plusieurs chaînes de PE.

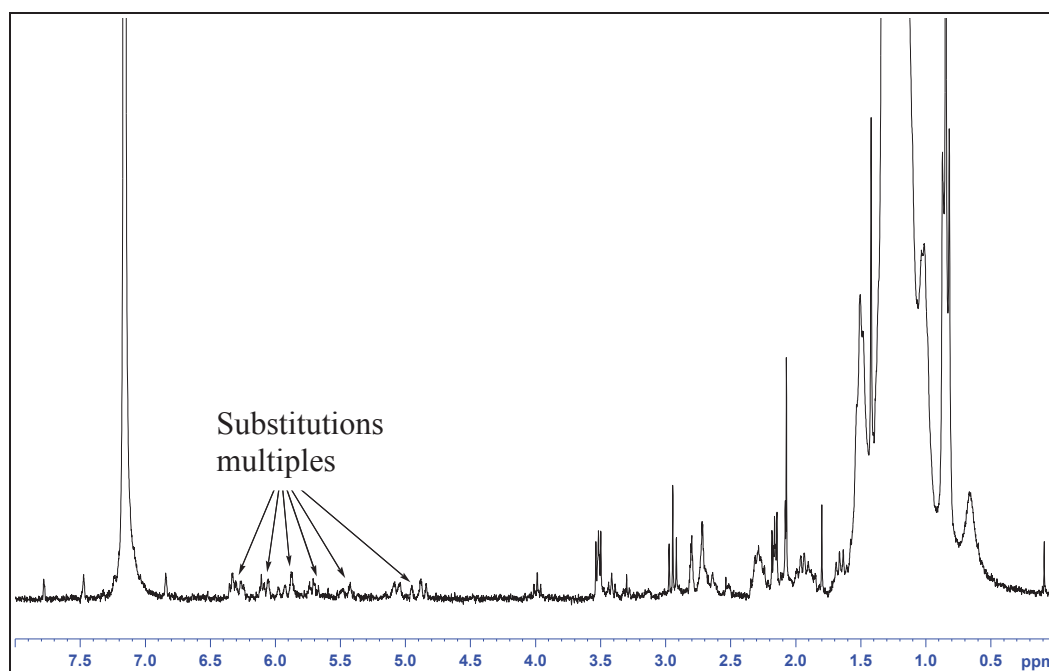


Fig. 4-6. Spectre de RMN du proton du produit obtenu par réaction de PE-I avec NaCp (C_6D_6 / TCE (v/v: 1/2), 400MHz, 512 scans, 90 °C).

Une deuxième voie a été envisagée sur la base de données de la littérature qui met en jeu le 6,6-diméthylfulvène que l'on a tenté de faire réagir directement sur le $MgPE_2$ comme le montre la Fig. 4-7 sans passer par la préparation de PE-I.^[14]

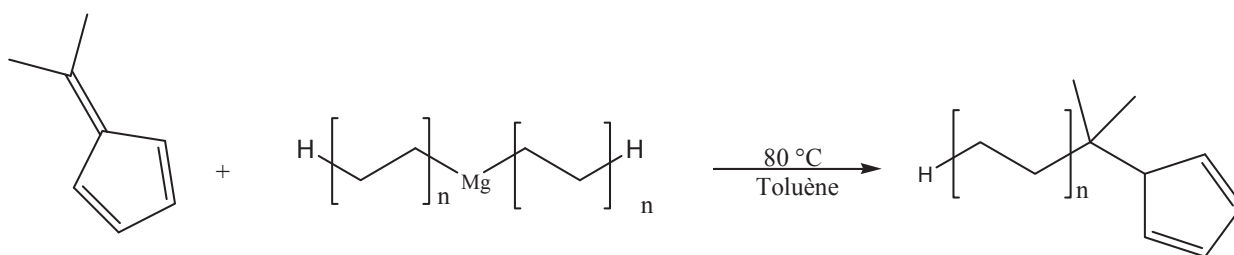


Fig. 4-7. Synthèse du PE-Cp à partir de 1,2-diméthylfulvène et de $MgPE_2$.

Le 1,2-diméthylfulvène est ajouté directement (4 eq. par magnésium) dans le réacteur de polymérisation après dégazage avec de l'argon. L'expérience est faite à 20 °C pendant 4 h sous atmosphère inerte comme l'ont fait Vos et al.^[14] Le polymère obtenu est caractérisé par RMN du proton, le spectre donné sur la Fig. 4-8 montre qu'il n'y a pas d'incorporation due

groupe Cp en extrémité de chaîne du PE. Le manque de réactivité peut être attribué à ce niveau de l'étude à la cristallisation de MgPE_2 à 20 °C qui limite l'accessibilité des extrémités de chaîne et donc leur réactivité. Une deuxième expérience a alors été réalisée à 80 °C pendant 4 h. La caractérisation par RMN du proton de ce nouvel échantillon n'a pas conduit à l'incorporation du groupe Cp, ce qui contredit l'hypothèse d'un problème dû à la cristallisation du PE. Cette voie de fonctionnalisation a été finalement abandonnée.

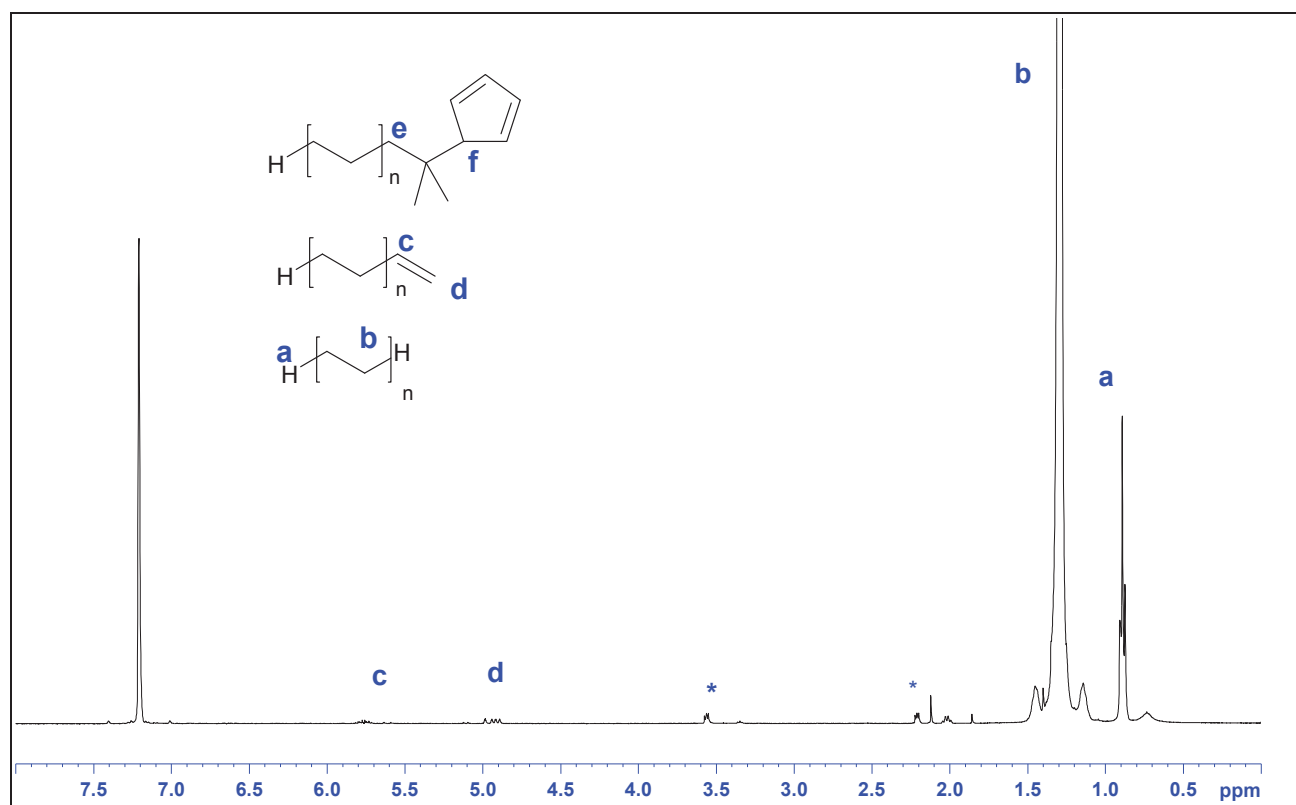


Fig. 4-8. Spectre RMN du proton du produit de la réaction entre le 1,2-diméthyl fulvène et le Mg-PE_2 , (C_6D_6 / TCE (v/v: 1/2), 400MHz, 512 scans, 90 °C, * = impuretés solvants).

Par ailleurs, Inglis et al. ont publié l'introduction d'un groupe Cp à l'extrémité de polymères à partir de précurseurs halogénures via l'utilisation de NiCp_2 .^[15] L'utilisation de NiCp_2 permet d'éviter celle de NaCp qui conduit à des réactions secondaires.

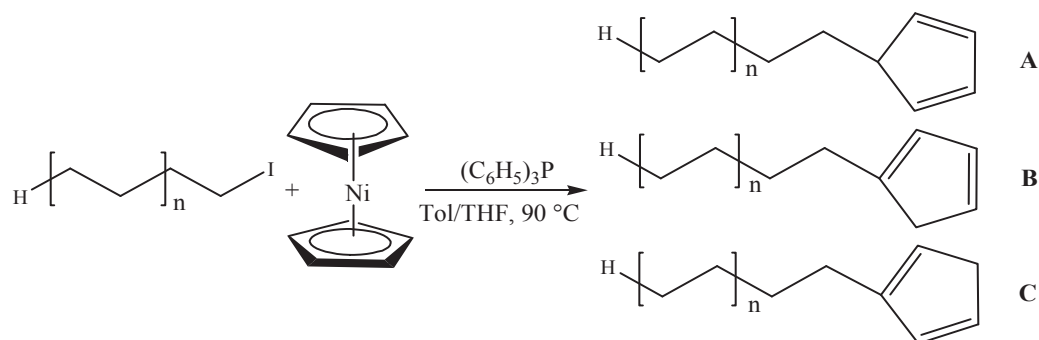


Fig. 4-9. Synthèse d'un polyéthylène portant en extrémité un groupe cyclo pentadienyle (PE-Cp) à partir du PE-I et de NiCp₂.

La synthèse de PE-Cp a été réussie (Fig. 4-10), et l'analyse de RMN du proton du produit obtenu montre la présence de deux isomères au lieu des trois possibles (B et C dans la Fig. 4-9).

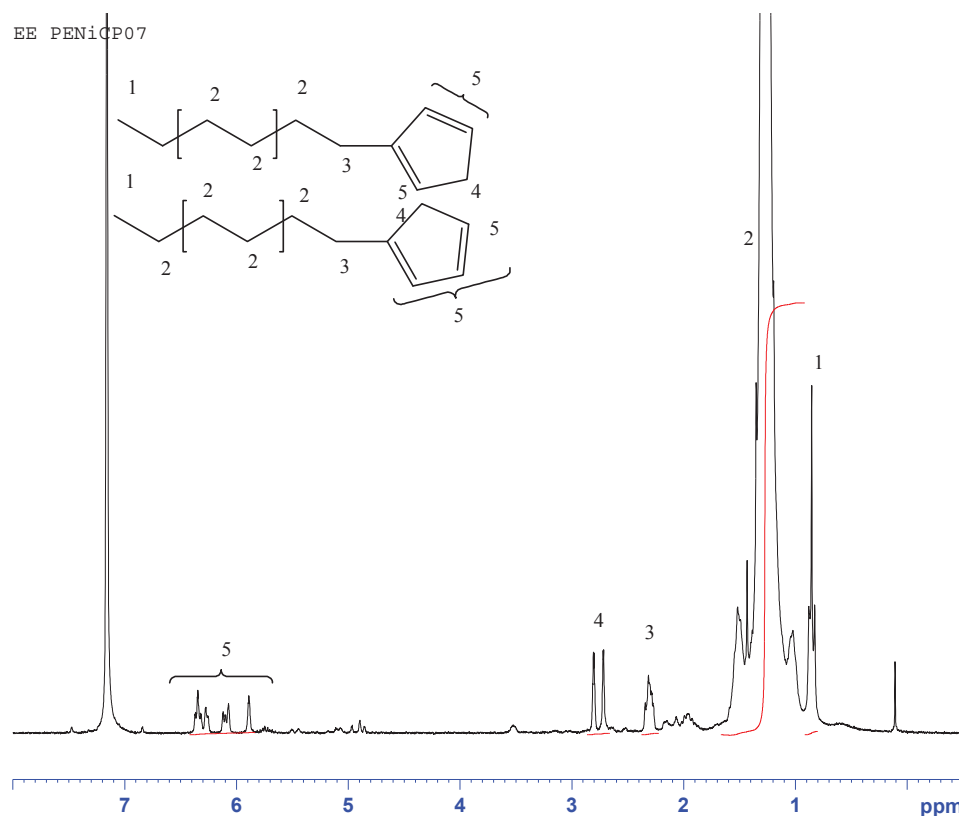


Fig. 4-10. Spectre de RMN du proton du PE-Cp, (C₆D₆/ TCE (v/v=1/2), 512 scans, 90°C).

L'absence de l'isomère A peut être expliquée par l'isomérisation [1,5]-sigmatropique produisant les isomères B et C.^[16, 17] Un taux de fonctionnalité de 72 % est calculé en tenant compte du rapport des valeurs d'intégration du groupe méthyle en extrémité (1 dans la Fig. 4-10) et des protons vinyle du cycle cyclopentadienyle (5 dans Fig. 4-10). Il est possible de considérer une légère erreur dans le calcul de la fonctionnalité à cause du chevauchement

entre les signaux du groupe méthyle et les protons du squelette de la chaîne de PE (2 dans la Fig. 4-10) provoquant une sous-évaluation de la fonctionnalité. Il est important de noter l'absence totale de PE-I résiduel ou de toute autre structure à base du PE. Ce dernier résultat conforte l'erreur probable commise sur le calcul de la fonctionnalité qui est probablement plus élevée.

La caractérisation du PE-Cp (CES-HT) donne un M_n de 2800 g.mol⁻¹ avec une dispersité de 1,2.

L'introduction d'un groupement réactif comme un cyclopentadiényle en extrémité de chaîne du PE nous a amené à nous interroger sur la stabilité de ce produit. En effet, il est connu que ces groupes sont capables de réagir par réaction de Diels-Alder. Après la synthèse du PE-Cp, une réaction secondaire de couplage entre deux chaînes de PE-Cp, probablement par une réaction Diels-Alder à l'état solide et au stockage à 4 °C a effectivement été observée. L'évaluation de la stabilité du PE-Cp au cours du stockage a été réalisée en faisant des analyses CES-HT du PE-Cp entre 0 et 6 mois.

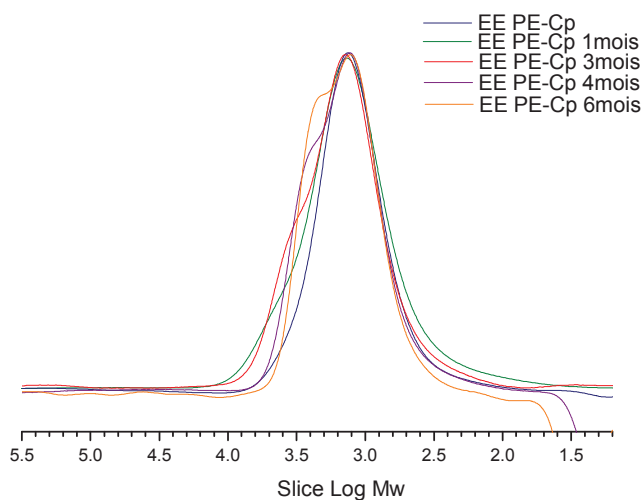


Fig. 4-11. Superposition de chromatogrammes de CES-HT du PE-Cp stocké [bleu (0 mois), vert (1 mois), rouge (3 mois), violet (4 mois) et orange (6 mois)].

Dès 1 mois de stockage, les chromatogrammes montrent la présence d'une population dont la masse molaire est supérieure (4300 g.mol⁻¹) à la masse molaire du polymère fraîchement synthétisé (2800 g.mol⁻¹).

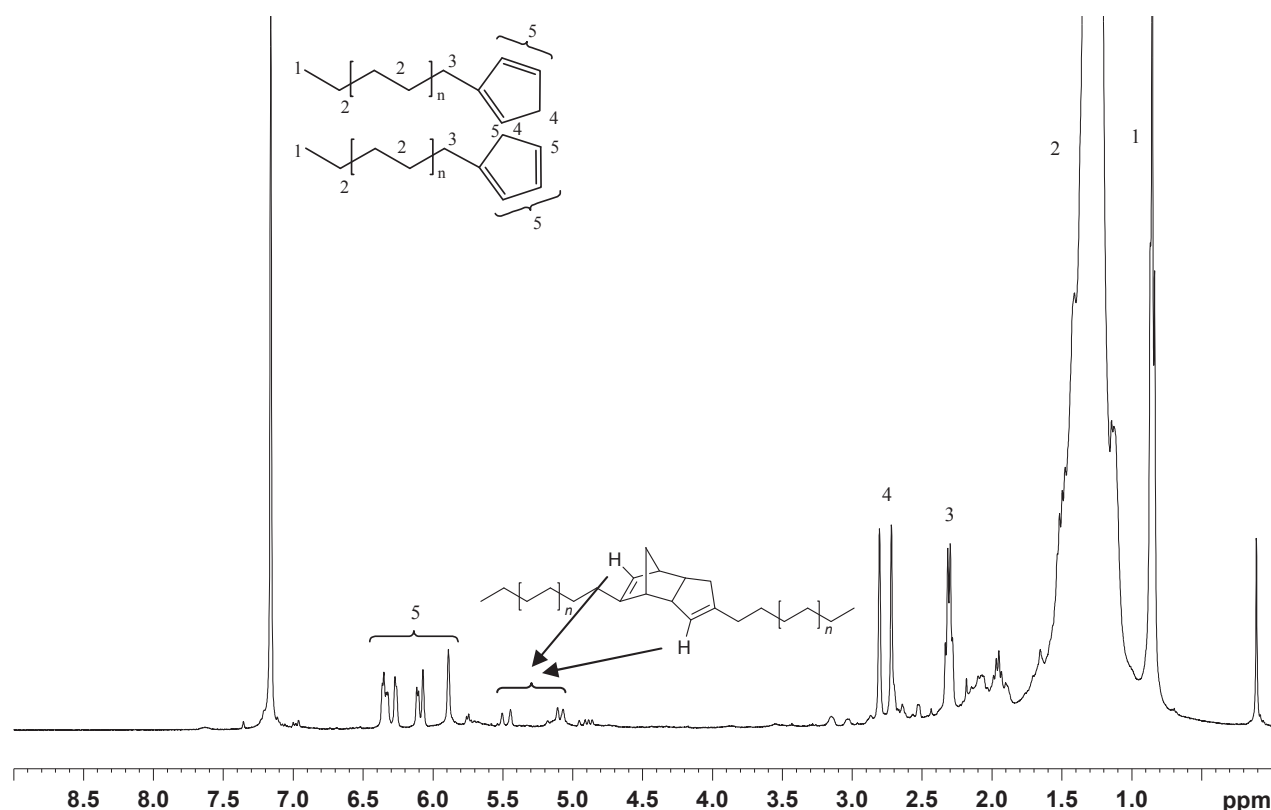


Fig. 4-12. Spectre de RMN du proton du PE-Cp après 6 mois de stockage, (C_6D_6 / TCE (v/v = 1/2), 512 scans, 90 °C).

L'analyse par RMN du proton du PE-Cp après 6 mois de stockage (Fig. 4-12) montre effectivement de nouveaux signaux correspondant au couplage des chaînes PE-Cp. Ces observations (CES-HT et RMN du proton) confirment la réaction Diels-Alder entre deux cycles Cp à l'état solide. Il est donc important pour toutes les réactions impliquant le PE-Cp d'utiliser un lot fraîchement préparé.

4.2. Synthèses de Poly(éthylène)-*bloc*-Poly(acrylate d'isobornyle) (PE-*b*-PiBoAc) et de Poly(éthylène)-*bloc*-Poly(styrène) (PE-*b*-PS) par la technique RAFT HDA.

La synthèse de copolymères à blocs à partir de PE-Cp est réalisée en faisant réagir ce dernier avec des polymères obtenus par polymérisation RAFT et portant un groupement pyridinyl dithioester en extrémité. Le PiBoAc-RAFT et PS-RAFT ont été fournis par le laboratoire de C. Barner-Kowollik. La réaction de formation des copolymères à blocs est réalisée à 90 °C dans le toluène en présence de l'acide trifluoroacétique TFA (Fig. 4-13).

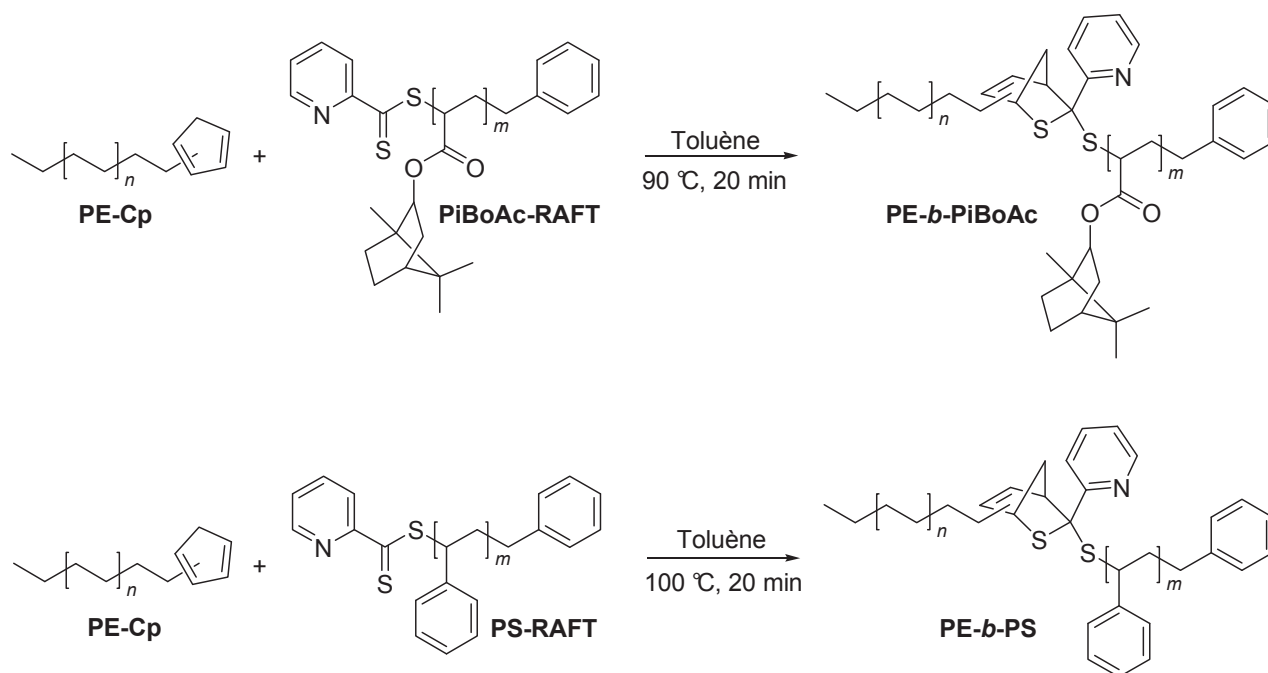


Fig. 4-13. Réactions entre le PiBoAc-RAFT et le PS-RAFT avec le PE-Cp.

Les produits obtenus sont analysés par CES-HT (150 °C) et les résultats pour les deux copolymères sont donnés dans la Fig. 4-14. Le chromatogramme **A** concerne les résultats obtenus pour le PE-*b*-PiBoAc. Dans la même figure sont montrés les chromatogrammes du PE-Cp et de PiBoAc-RAFT qui soulignent la présence des distributions correspondant aux deux homopolymères lors de l'analyse du produit de couplage. Cependant, il est aussi possible d'observer l'apparition d'une nouvelle distribution de plus haute masse molaire qu'il est possible d'attribuer à la formation du copolymère à blocs attendu PE-*b*-PiBoAc.

La partie **B** de la même figure montre que dans le cas de la réaction également entre le PE-Cp et le PS-RAFT (chromatogrammes des homopolymères montrés sur la Fig. 4-14) il ne subsiste pas d'homopolymères résiduels, et qu'une distribution unimodale et étroite est observée. Elle est attribuée à la formation du copolymère à blocs attendu PE-*b*-PS.

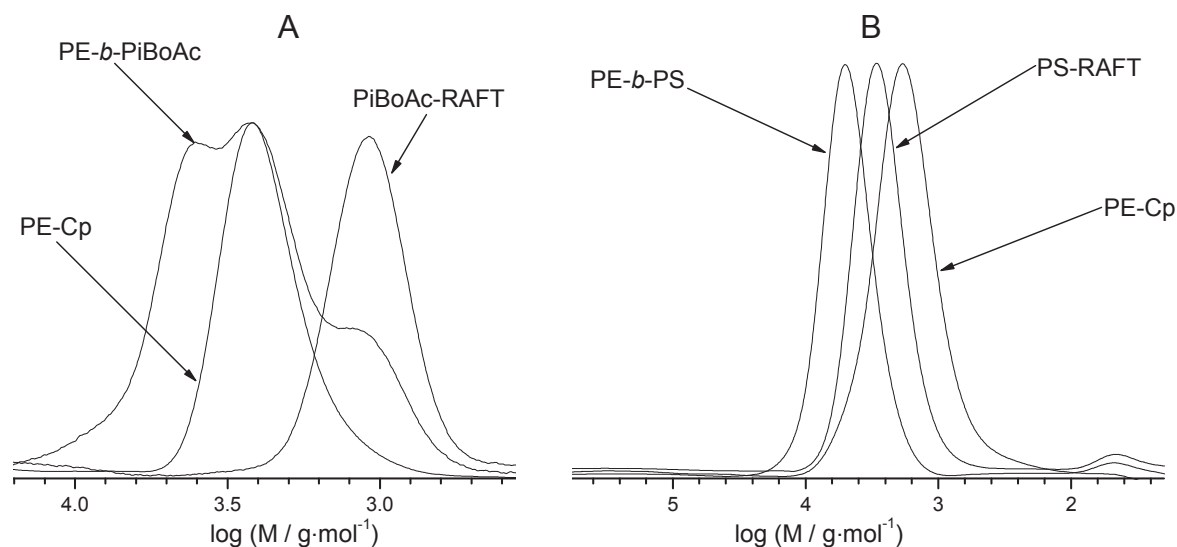


Fig. 4-14. Chromatogrammes de CES-HT (A) PE-Cp, PiBoAc-RAFT et PE-b-PiBoAc, (B) PE-Cp, PS-RAFT et PE-b-PS.

La présence des homopolymères résiduels dans la réaction entre le PE-Cp et le PiBoAc-RAFT peut être expliquée par une réaction Diels-Alder partielle. Cependant, il est étonnant d'observer la présence de PiBoAc-RAFT (soluble dans le milieu de réaction) étant donné que la fraction analysée est le produit récupéré par précipitation du milieu réactionnel après abaissement de la température.

Dans le cas du couplage entre poly(oxyde d'éthylène) terminé par un groupe Cp (POE-Cp) et PS-RAFT (Fig. 4-15), Barner-Kowollik et al. ont rapporté l'existence d'une réaction de retro Diels-Alder, qui a lieu à 90 °C, régénérant le POE-Cp de départ et le PS-RAFT.^[18]

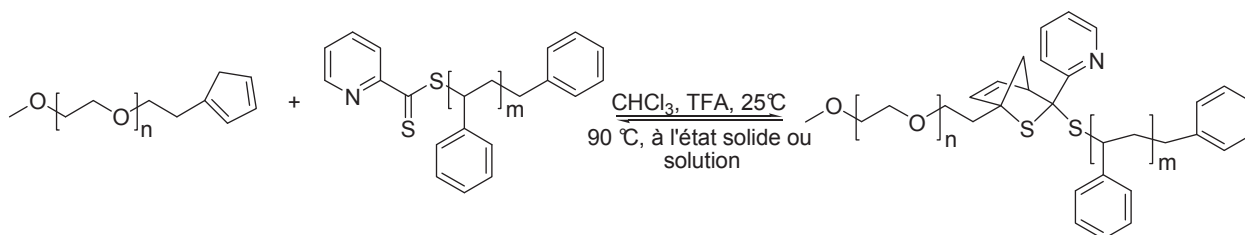


Fig. 4-15. Génération réversible du PS-b-POE via cyclo-addition RAFT HDA.

Il faut alors souligné que dans notre cas les analyses de masse molaire en CES-HT nécessitent la dissolution des produits à 150 °C dans le trichlorobenzène. Ces conditions pourraient provoquer la réaction retro Diels-Alder pendant l'analyse de l'échantillon. Afin de

caractériser plus avant la réaction entre le PiBoAc-RAFT et le PE-Cp, le produit de la réaction a été analysé par RMN du proton dans un mélange C_6D_6 /TCE à 90 °C.

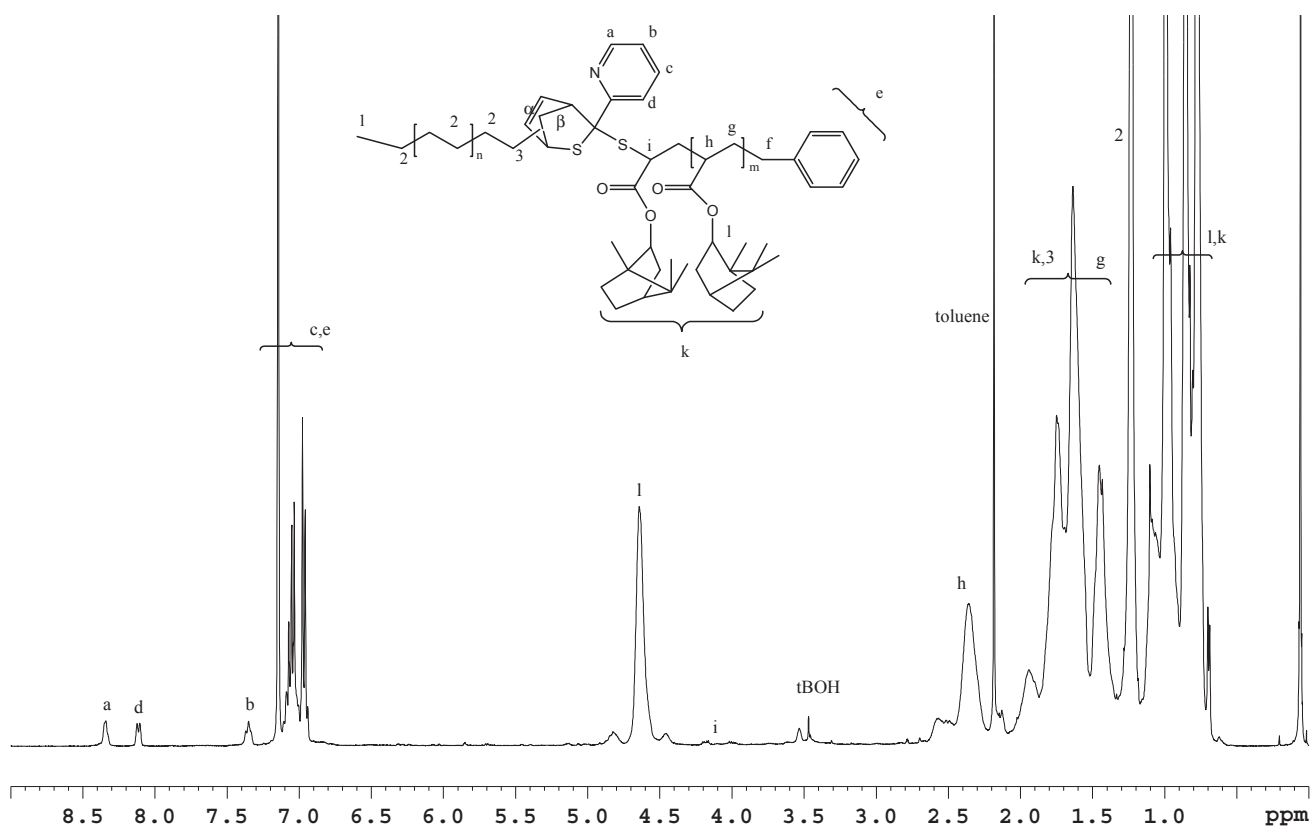


Fig. 4-16. Spectre RMN du proton (250 MHz) du PE-*b*-PiBoAc (90 °C), (C_6D_6 / TCE (v/v = 1/2), 512 scans, 90 °C).

Sur le spectre (Fig. 4-16), on retrouve les signaux caractéristiques du PE (2 et 1) et du PiBoAc (l, k, h et g) mais les signaux du lien entre les blocs sont difficiles à attribuer. La résonance à 3,5 ppm est interprétée comme le résultat d'une légère hydrolyse du groupe isobornyle (proton en position α du OH de l'alcool d'isobornyle généré). Par ailleurs, on note néanmoins que les résonances du cycle Cp ont complètement disparu, ce qui confirme la réaction de tout le PE-Cp et montre l'absence de réaction de retro Diels-Alder à 90 °C, alors que les analyses de CES-HT (Fig. 4-14A) montrent la présence de PE dans le produit final.

Pour vérifier l'hypothèse d'une réaction retro Diels-Alder à 150 °C pendant l'analyse CES-HT de deux copolymères obtenus par réaction cyclo-addition RAFT HDA, les spectres

RMN du proton des produits finaux réalisés respectivement à 90 °C et 120°C ont été comparés (Fig. 4-17).

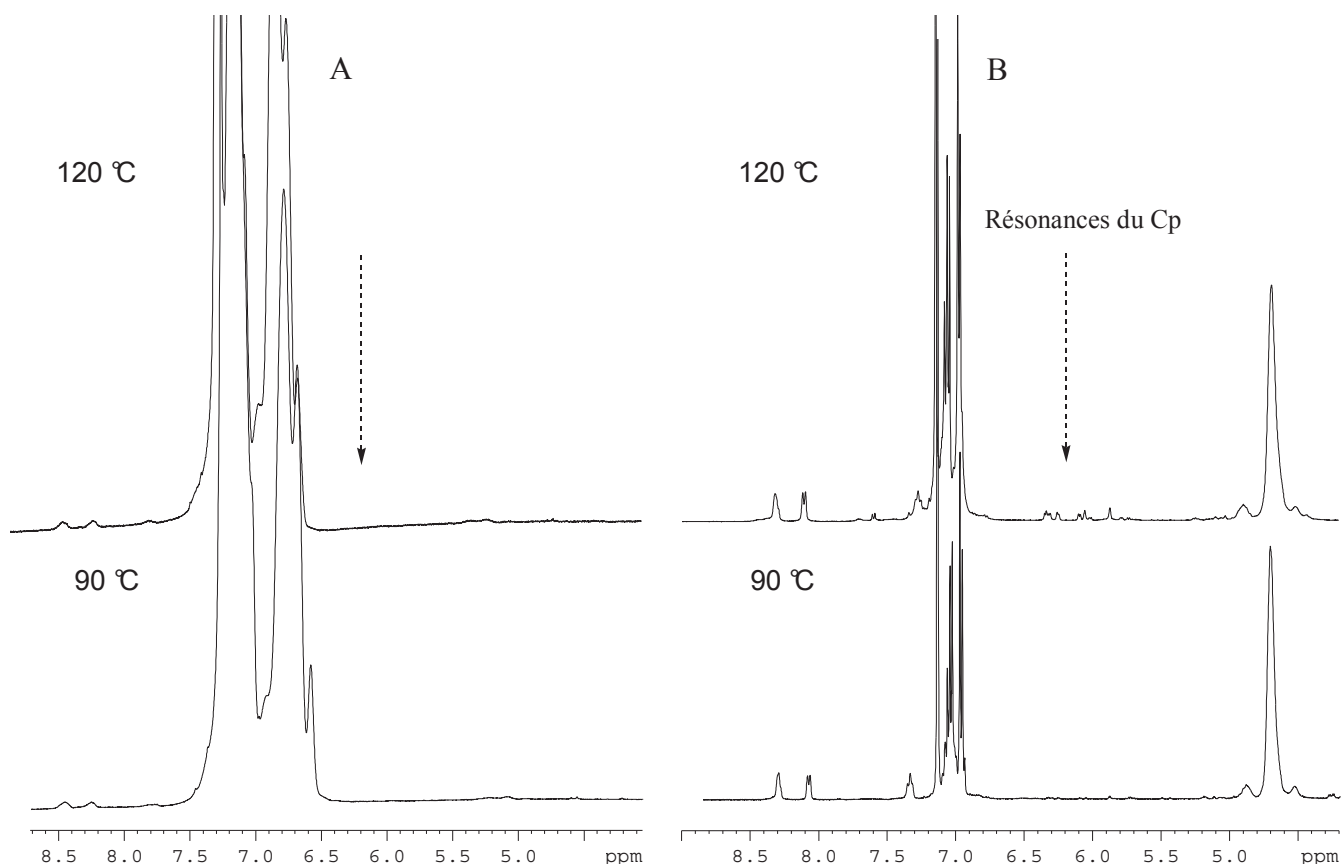


Fig. 4-17. Comparaison des spectres de RMN du proton (A) PE-*b*-PS analysé à 90 °C (bas) et à 120°C (haut) et (B) PE-*b*-PiBoAc analysé à 90 °C (bas) et à 120°C (haut).

Dans le cas du copolymère PE-*b*-PiBoAc, on observe l'apparition des signaux caractéristiques du PE-Cp dès que l'on augmente la température de 90 °C à 120 °C. Cette observation confirme donc bien la réaction de retro Diels-Alder dans le cas du PE-*b*-PiBoAc dans les conditions de l'analyse CES-HT à 150 °C. La structure à blocs est donc bien obtenue.

Dans le cas de copolymères à blocs PE-*b*-PS (Fig. 4-18), les signaux caractéristiques des deux blocs sont facilement attribués dans le spectre de RMN du proton enregistré à 90 °C, mais encore une fois, l'attribution des signaux caractéristiques du couplage entre les deux

blocs est difficile à faire. Une preuve du succès de la réaction est encore la totale disparition des résonances du cycle Cp.

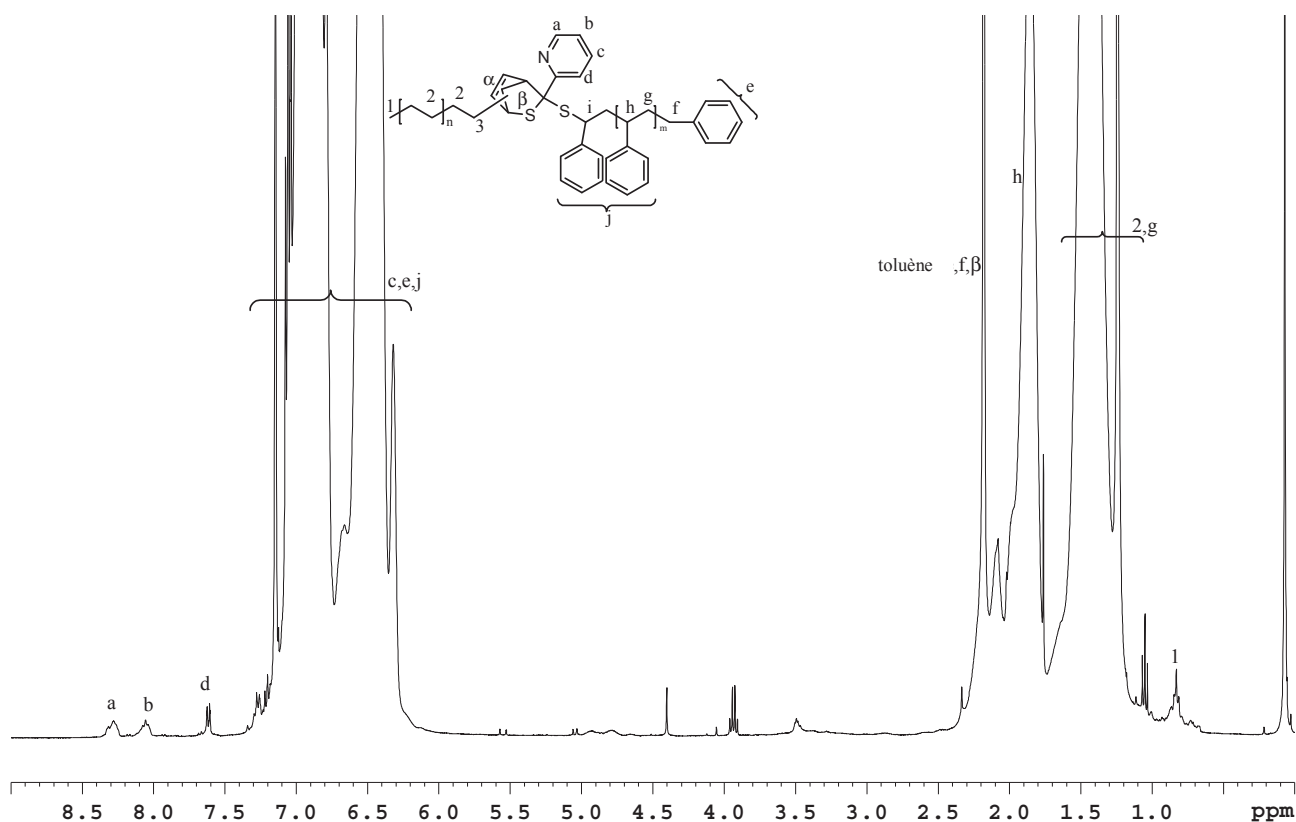


Fig. 4-18. Analyses de RMN du proton (250 MHz) du PE-*b*-PS (C_6D_6 / TCE (v/v = 1/2), 512 scans, 90 °C).

De plus, même en augmentant la température de l'étude RMN du proton à 120 °C nous n'observons pas la reformation de PE-Cp (A dans la Fig. 4-17). Ces résultats sont à mettre en parallèle avec l'analyse effectuée par CES-HT (voir B Fig. 4-14) qui ne montre pas la présence des deux homopolymères ce qui est en accord avec l'absence de réaction de retro Diels-Alder même à une température aussi élevée que 150 °C. Ce dernier résultat souligne l'importance de la nature des blocs présents de part et d'autre du cycle formé lors du couplage sur la stabilité thermique de ce dernier. Le copolymère obtenu PE-*b*-PS présente ($M_n = 2500$ g mol⁻¹, CES-HT) une augmentation de masse molaire importante par rapport au PE-Cp de départ ($M_n = 1400$ g mol⁻¹, CES-HT) et au PS-RAFT ($M_n = 2000$ g mol⁻¹, CES-HT). Il est par

ailleurs important de remarquer que, dans l'analyse de CES-HT des copolymères, les 28% de PE non fonctionnel théoriquement présent (PE-Cp 72 % fonctionnel) ne sont pas observées.

Comme nous l'avons déjà mentionné, ceci est probablement à mettre en relation avec la détermination précise de la fonctionnalité de PE-Cp et la difficulté à résoudre les résonances des méthyles du PE (cf p.132). Ce dernier résultat est quoiqu'il en soit en faveur d'une fonctionnalité en PE-Cp qui peut être supérieure à celle déterminée.

Conclusions

La synthèse du polyéthylène avec une fonction Cp en extrémité de chaîne a été mise en place avec succès à partir de la réaction entre le bis(cyclopentadiényl)nickel(II) et le PE-I. La fonction diène du PE-Cp est utilisée pour réaliser des réactions de type RAFT HDA avec le PiBoAc-RAFT et le PS-RAFT. Le succès de la réaction est montré par la disparition totale des signaux aromatiques du cycle Cp (montré avec l'analyse de RMN du proton). Une réaction de retro Diels-Alder a été détectée dans le cas du PE-*b*-PiBoAc lors de sa caractérisation à haute température (150 °C pour la CES-HT et 120 °C avec les analyses de RMN du proton). Dans le cas du PE-*b*-PS, cette réaction de retro Diels-Alder n'a apparemment pas lieu. Il s'agit là des premiers exemples de couplage de blocs de PE en utilisant une réaction de type Diels-Alder.

- [1] J. N. Hay, J. D. Boyle, S. F. Parker, D. Wilson, *Polymer* **1989**, 30, 1032.
- [2] M. Stork, M. Koch, M. Klapper, K. Mullen, H. Gregorius, U. Rief, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 210.
- [3] N. Nenov, M. Koch, M. Klapper, K. Mullen, *Polym. Bull* **2002**, 47, 391.
- [4] H. Durmaz, B. Colakoclu, U. Tunca, H. Hizal, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 1667.
- [5] H. Durmaz, F. Karatas, U. Tunca, G. Hizal, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 499.
- [6] A. Dag, H. Durmaz, E. Demir, G. Hizal, U. Tunca, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 6969.
- [7] E. Gungor, G. Hizal, U. Tunca, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 3409.
- [8] S. Sinnwell, A. J. Inglis, T. P. Davis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Chem. Commun.* **2008**, 2052.
- [9] A. J. Inglis, S. Sinnwell, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, *Macromolecules* **2008**, 42, 4120.
- [10] A. J. Inglis, S. Sinnwell, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48.
- [11] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004.
- [12] A. J. Inglis, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 1247.
- [13] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 15.
- [14] D. Vos, P. Jutzi, *Synthesis* **2000**, 3, 357.
- [15] A. J. Inglis, T. Paulöhr, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2010**, 43, 33.
- [16] S. MacLean, P. Haynes, *Tetrahedron* **1965**, 21, 2313.
- [17] S. MacLean, P. Haynes, *Tetrahedron* **1965**, 21, 2329.
- [18] M. Glassner, J. P. Blinco, C. Barner-Kowollik, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 83.

Conclusions Générales

Lors de ce travail de thèse, un système de polymérisation catalytique de l'éthylène comprenant un catalyseur à base de néodyme en combinaison avec du butyl-octyl-magnésium (BOMag) a été étudié. La particularité de ce système décrit par Mortreux et al.^[1] est de polymériser l'éthylène par le biais d'un mécanisme par croissance de chaîne catalysée (CCC) dans lequel les chaînes de polyéthylènes sont créées sur le catalyseur à base de néodyme et rapidement transférées et de manière réversible vers le composé à base de magnésium. Tout se passe donc comme si la croissance des chaînes de PE avait lieu sur le magnésium et si cette croissance était catalysée par le catalyseur à base de néodyme (schéma 1).

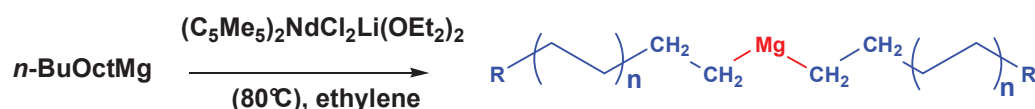


Schéma 1

Ce transfert rapide et réversible conduit en fin de polymérisation à l'obtention de chaînes de polyéthylène qui sont toutes liées au magnésium et peuvent donc être fonctionnalisées à une extrémité de manière efficace. Le C2P2 a désormais acquis une certaine expérience dans la synthèse de polyéthylènes fonctionnels à l'aide de cette stratégie. Cependant, certaines contraintes liées à l'utilisation de ce système catalytique demeurent. Parmi celles-ci, la limitation de la gamme de masses molaires qu'il est possible d'atteindre constitue un point dur.

Ainsi, dans un premier temps, nous avons cherché à mettre en place des conditions opératoires qui permettent d'augmenter les masses molaires des chaînes de polyéthylène tout en conservant la capacité du système à faire croître les chaînes selon le concept de CCC. En effet, dans les conditions de polymérisation décrites plus haut, au-delà d'une certaine masse molaire (5000 g.mol⁻¹), les composés dipolyéthylénymagnésium précipitent et l'échange réversible avec les chaînes en croissance sur le catalyseur à base de néodyme n'a plus lieu. Le système perd alors son caractère pseudo-vivant et la capacité à générer quantitativement des chaînes de PE liées au Mg. Une augmentation de la température pourrait permettre de garder ces composés en solution pour des masses molaires supérieures à 5000 g.mol⁻¹ tout en assurant le contrôle de la polymérisation mais cette élévation de température s'accompagne d'une forte augmentation du nombre de chaînes portant une fonction vinyle terminale ayant subi une réaction de β-H élimination.

En ajoutant du THF dans le milieu de polymérisation, nous avons pu montrer que l'activité augmentait et que, pour une température de polymérisation de 90 °C, la proportion de chaînes ayant subi une réaction de β -H élimination était bien inférieure à celle obtenue en l'absence de THF. Néanmoins, ce constat s'accompagne par ailleurs de la formation de chaînes de PE saturées moins monodisperses qu'en l'absence de THF et d'un nombre de chaînes par magnésium supérieur à la valeur théorique de deux. Ce résultat qui pouvait laisser entrevoir la possibilité de polymériser l'éthylène en présence de THF à plus haute température et donc d'accéder à des Mg(PE)_2 de plus fortes masses molaires n'a pas pu être exploité puisque nous avons montré qu'une réaction secondaire de transfert au THF était vraisemblablement à l'origine de la perte du contrôle des masses molaires par le magnésium.

Des systèmes décrits par Dow Chemical^[2] et qui permettent de polymériser l'éthylène à 120 °C en présence d'un catalyseur à base de zirconium en combinaison avec du diéthylzinc comme agent de transfert réversible de chaîne ont été évalués dans un second temps. Les travaux réalisés ont permis d'appréhender la difficulté qu'il existe à mettre en place ces systèmes à l'échelle du laboratoire. Cependant, des chaînes de polyéthylène de masse molaire moyenne en nombre égale à 1500 g.mol⁻¹ et fonctionnalisées à 60 % avec de l'iode ont pu être obtenues. Une optimisation des conditions employées (15 bars, 120°C, xylène ou isopar comme solvant) devrait conduire à l'augmentation des masses molaires désirée et à la possibilité d'introduire des fonctions réactives terminales.

La partie la plus originale du travail présenté a consisté à mettre à profit les acquis du C2P2 pour introduire des fonctions à l'extrémité de chaîne de polyéthylène obtenues par le système catalytique $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ / BOMag qui puissent être utilisées dans des chimies de couplage efficaces pour la synthèse de matériaux originaux à base de polyéthylène.

Dans un premier temps, nous avons cherché à tirer profit de la fonction azoture qu'il est aisée d'introduire à l'extrémité de chaînes de polyéthylène (PE-N_3)^[3] pour l'engager dans des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire avec des alcynes.^[4] Un polyéthylène fonctionnel d'intérêt et porteur d'un groupement porphyrine terminal a été obtenu avec succès en présence d'un excès de cuivre I utilisé comme catalyseur. En collaboration avec le groupe du Prof. J. Hill du National Institute of Materials Science (Japon), les propriétés thermiques et optiques ainsi que la cristallisation de ce polymère ont pu être évaluées. Ces études ont montré que les propriétés intrinsèques des matériaux d'origine (cristallinité du PE et couleur de la porphyrine) n'étaient pas altérées par leur couplage. La synthèse de copolymères à blocs à

l'aide de PE-N₃ a également été évaluée soit via la préparation d'agents de contrôle à base de PE pour la polymérisation RAFT soit par le couplage direct de PE-N₃ avec des polymères portant des fonctions alcyne terminales. Si la première stratégie a permis d'isoler un polyéthylène portant un groupement xanthate terminal (PE-X, fonctionnalité > 92 %), la polymérisation RAFT en présence de PE-X reste à optimiser pour accéder à des copolymères à blocs. Par ailleurs, le couplage entre PE-N₃ et un polyisobutène (PIB) ω - ou α,ω -fonctionnalisé par un alcyne^[5] en présence de cuivre I s'est avéré très efficace et a conduit à l'obtention inédite de copolymères à blocs PE-*b*-PIB et PE-*b*-PIB-*b*-PE en collaboration avec le groupe du Prof. R. Faust de l'Université du Massachussetts (USA).

Dans un second temps, c'est une réaction de couplage récemment mise au point par le Prof. C. Barner-Kowollik du Karlsruhe Institute of Technology (Allemagne) et qui implique un groupe cyclopentadiényle et un groupe dithioformate^[6] (RAFT HDA) qui a été exploitée en collaboration avec cette équipe pour le design de matériaux à base de PE. Une stratégie de fonctionnalisation efficace de PE-I par le nickelocène a été développée. Le polyéthylène résultant (PE-Cp) fonctionnalisé à plus de 70% a été engagé dans des réactions de couplage avec du polystyrène (PS) et du poly(acrylate d'isobornyle) (PiBoAc) obtenus par le procédé RAFT et portant un groupement pyridin-2-yl-dithioester terminal. Dans les deux cas, des copolymères à blocs PE-*b*-PS et PE-*b*-PiBoAc ont pu être obtenus avec succès. Une réaction de rétro hétéro Diels-Alder a par ailleurs été mise en évidence lors de l'analyse du PE-*b*-PiBoAc.

L'ensemble de ce travail a donné lieu à des collaborations avec des groupes de recherche de renommée internationale dans leur domaine. Il a permis de montrer que malgré la difficulté qu'il existe à impliquer le polyéthylène dans des réactions chimiques, le choix judicieux des stratégies de fonctionnalisations et de couplages peut permettre d'incorporer le polyéthylène efficacement dans divers matériaux et de profiter de ses propriétés uniques.

- [1] J. F. Pelletier, A. Mortreux, X. Olonde, K. Bujadoux, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1854.
- [2] D. J. Arriola, *Vol. 2005/090427*, U.S., **2005**.
- [3] R. Briquel, J. Mazzolini, T. L. Bris, O. Boyron, F. Boisson, F. Delolme, F. D'Agosto, C. Boisson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9311.
- [4] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- [5] U. Ojha, R. Rajkhowa, S. R. Agnihotra, R. Faust, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3832.
- [6] A. J. Inglis, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1247.

Annexes

Partie expérimentale

*L'ensemble des parties expérimentales décrites dans les articles Chem. Commun., **2011**, 47, 7057–7059 et Macromol. Rapid Commun. **2011**, 32, 1447–1453, ne sont mentionnés dans ce qui suit. Le lecteur est invité à se reporter aux publications mentionnées.*

1. Caractérisation des matériaux

1.1. Analyses RMN

Les analyses par RMN des polymères et molécules ont été effectuées au service commun de RMN du Réseau des Polyméristes Lyonnais. La fonctionnalisation des polymères a été déterminée par RMN sur un spectromètre Brüker DRX 400 à la fréquence de 400 MHz et un spectromètre Brüker 250 à la fréquence de 250 MHz. L'acquisition des spectres des polymères impliquant le polyéthylène s'effectue à l'aide d'une sonde QNP 5 mm à la température de 90 °C et pour certaines expériences (chapitre 4) à 120 °C. Les polymères sont dissous dans le mélange de tétrachloroéthylène et de perdeutérobenzène (C_6D_6 /TCE) avec un rapport volumique 1/2 pour les mesures à 90 °C et dans un mélange de toluène d8 et de trichlorobenzène (Toluène d8/TCB) avec un rapport volumique 1/2 pour les mesures à 120 °C.

1.2. Analyses d'Infrarouge

Les analyses infrarouge par transmission à transformée de Fourier ont été effectuées sur un spectromètre Nicolet Protégé 460 ESP avec une résolution 1 cm^{-1} dans une gamme de nombre d'onde de 500 cm^{-1} à 3800 cm^{-1} . Un spectre du milieu est soustrait après chaque acquisition d'un échantillon de polymère. Une pastille est préparée avec 2 mg d'échantillon et 100 mg de KBr.

1.3. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les analyses de CES-HT ont été réalisées dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 150 °C avec une concentration de 1-2 mg/mL d'échantillon et avec un débit d'éluant de 1 mL/min, en utilisant un Chromatographe Waters Alliance GPCV 2000 équipé d'un viscosimètre et d'un réfractomètre Waters, de 2 colonnes Styragel HT6E et d'une colonne Styragel HT2.

Les analyses de CES-THF ont été réalisées dans le THF à 45 °C avec une concentration de 0,2-0,5 mg/mL d'échantillon et avec un débit d'éluant de 1 mL/min, en utilisant un Chromatographe Waters 717+ équipé d'un réfractomètre différentiel Waters 410, de 2 colonnes PLgel 5 μ m MIXED-C et d'une colonne PLgel 5 μ m 500 Å.

1.4. Analyses par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Les analyses thermiques ont été effectuées par DSC sur un calorimètre Mettler-Toledo DSC1 à la vitesse de 10 °C / min de -30 à 200 °C. Deux cycles de montée en température ont été effectués et seules les données de la seconde montée ont été utilisées pour déterminer les propriétés thermiques des polymères.

1.5. Spectrométrie de masse MALDI-ToF

Les analyses de spectrométrie de masse MALDI ToF ont été enregistrés en mode Linéaire et en mode Reflectron à l'aide d'un spectromètre de masse PerSeptive Biosystems Voyager 4130 DE-STR équipé d'un rayon laser UV à azote (337 nm) et d'un accélérateur à haut voltage. Seuls les ions positifs sont détectés. Les échantillons ont été préparés en mélangeant une solution de polymère dans du toluène à 70 °C (1 g/L) avec une solution de matrice (pyrène ou THAP selon le cas) dans du toluène/THF (v/v = 1/1) (10 g/L) en gardant une relation volumétrique de 1/1 (Véchantillon/Vmatrice). 1 µL de ce mélange préparé est placé sur la plaque métallique et le solvant est évaporé à température ambiante.

1.6. Chromatographie TREF (Temperature-Rising Elution Fractionation).

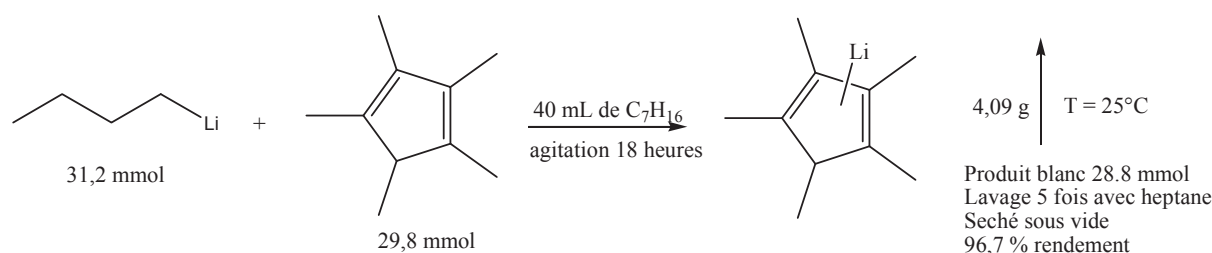
Les analyses de chromatographie TREF ont été réalisées sur un appareil CRYSTAF-TREF 300 de Agilent Technologies 7890 A. Un cycle de cristallisation est faite entre 120 et 20 °C avec une vitesse de refroidissement de 0,2 °C/ min. La solution d'analyse est préparée avec une concentration de 1 mg/mL.

2. Synthèses

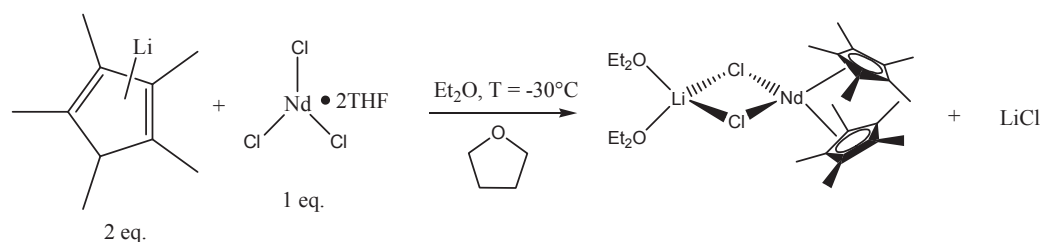
Synthèse du $(C_5Me_5)_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$

La synthèse du $(C_5Me_5)_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ est réalisée avec le mode opératoire décrit dans la littérature.^[1]

29,8 mmol de Cp^*H sont dissous dans 40 mL d'heptane sec. On fait réagir un équivalent de $n\text{BuLi}$ (1,5 M en hexane). Le précipité LiCp^* est filtré puis lavé trois fois à l'heptane, puis séché.



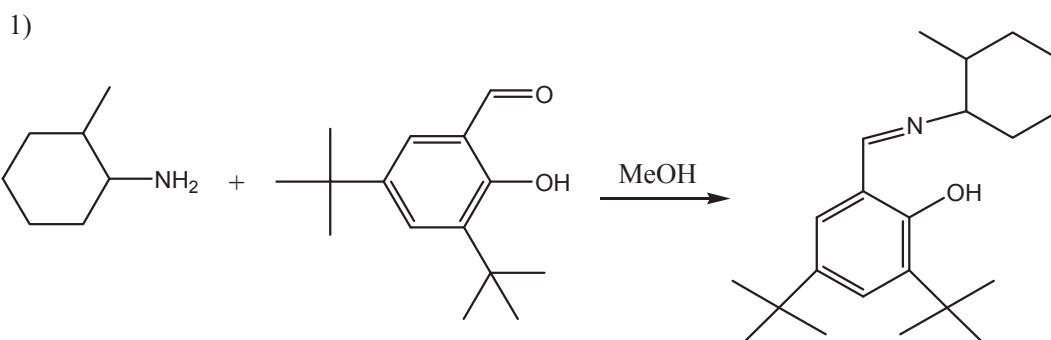
On fait réagir 2 équivalents de LiCp^* avec le $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ sous atmosphère inerte. Pour cela, on rajoute une solution de LiCp^* dans le THF sec sur une suspension de $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ dans le même THF.



Pour éliminer le sel de LiCl sans perdre de produit, on ajoute Et_2O tout en agitant et après on laisse décanter deux fois la solution. Après cela, on descend la température de notre solution jusqu'à -30°C et on la laisse reposer pendant 16 heures à l'abri de la lumière. Ensuite, avec une canule, on retire la solution pour faire un lavage avec de l'éther propre, tout cela à froid. Pour finir on évapore l'éther pour récupérer les cristaux bleus.

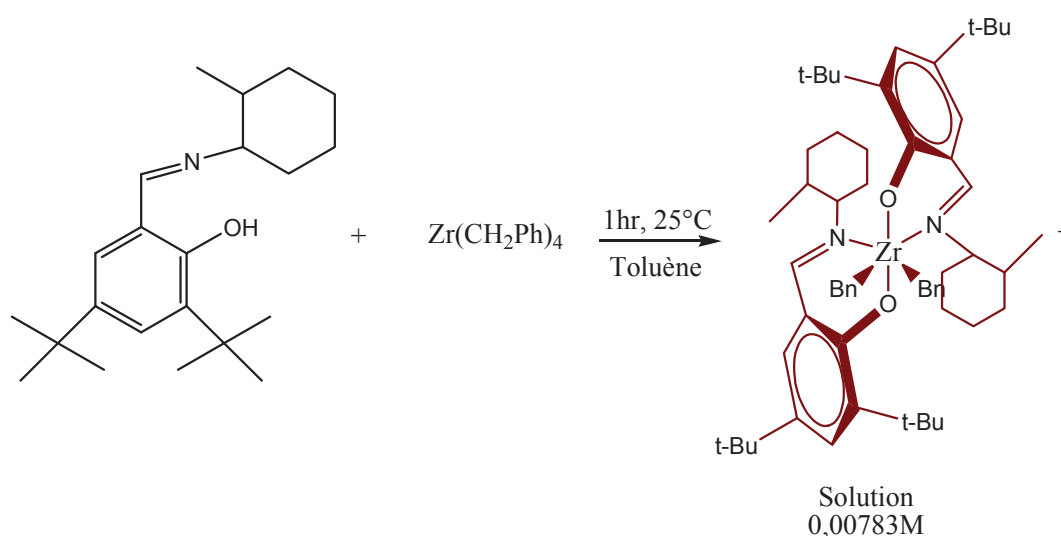
Synthèse du complexe dibenzyl bis(phenoxyimine) Zr

La première étape implique la préparation du ligand. Dans un ballon de 100 mL de la méthyl-cyclohexanamine (8,44 mL, 65,5 mmol) et du 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde (10 g, 42,6 mmol) sont mis en solution dans du MeOH (35 mL) à -25°C . Le mélange est agité pendant 12 heures. Le précipité jaune clair est récupéré puis lavé trois fois avec du méthanol (3 x 20 mL) à 0°C . 11,17 g de ligand sont récupérés (rendement = 80 %).



Synthèse du ligand phenoxyimine

Le complexe est préparé fraîchement avant d'être utilisé par la réaction de $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ avec deux équivalents de ligand phenoxyimine dans le toluène à température ambiante. Ce composé n'est pas isolé et est utilisé fraîchement préparé.^[2, 3]



Synthèse du catalyseur zirconium bis(phenoxyimine).

Dans un petit ballon (A) de 50 mL sous argon le ligand 2,4-di-tert-butyl-6-((2-méthylcyclohexylimino)méthyl)phénol (0,13 g, 0,39 mmol) est solubilisé dans 3,41 mL de toluène. Dans un deuxième ballon (B) de $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ est solubilisé dans 10,27 mL de toluène. La solution A est ajoutée dans le ballon B et le mélange est agité pendant une heure à 25 °C. 11,48 mL de toluène sont ajoutés de façon à obtenir une concentration en complexe du Zr de 0,00783 M (7,83 mM).

Polymérisation de l'éthylène avec le complexe $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$

La polymérisation de l'éthylène est faite dans un réacteur de 500 mL, connecté à un réservoir de 2,3 L d'éthylène. Dans un ballon on ajoute successivement 400 mL de toluène, le butyl-octyl-magnésium et le complexe $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$. Cette solution est transférée dans le réacteur sous atmosphère inerte. L'alimentation de l'éthylène est réalisée à 80 °C, et la

pression est maintenue constante à 3 bars. La consommation de l'éthylène est suivie par la diminution de pression dans le réservoir.

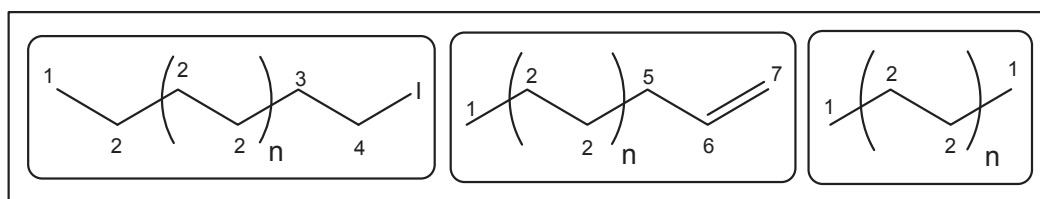
Polymérisation de l'éthylène avec le complexe dibenzyl bis(phenoxyimine) Zr

La polymérisation de l'éthylène est réalisée avec un système de polymérisation en parallèle de 20 réacteurs en verre de 50 mL muni d'un septum, connecté à un réservoir d'éthylène.

Dans un ballon contenant 300 mL de toluène sec, $\text{Al}(i\text{Bu})_3$ (0,5 mM), le complexe bis(phenoxyimine) Zr (100 μM) et du $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ($[\text{B}] = \text{B}/\text{Zr} = 2$) sont ajoutés successivement. Après d'avoir conditionné 10 réacteurs de 50 mL, 30 mL de solution sont ajoutés dans chaque réacteur puis une quantité variable de ZnEt_2 est injectée à la seringue dans chaque réacteur de façon à obtenir une concentration en ZnEt_2 de 0-7 mM. L'alimentation de l'éthylène est réalisée à 120 °C, à une pression constante. Les polymères récupérés sont précipités dans le méthanol.

Synthèse du iodo-polyéthylène (PE-I)

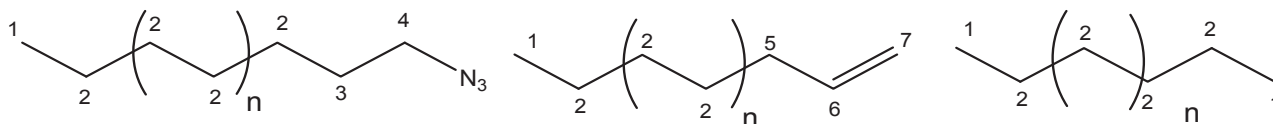
Après la polymérisation de l'éthylène, le réacteur est dégazé avec de l'argon, la température est diminuée à 20 °C. Une suspension de PE est obtenue et une solution d'iode (8 équivalents I/Mg) dans 30 mL de THF sec est ajoutée sous argon. Après de 2 h de réaction sous agitation, la solution est versée dans un mélange méthanol/HCL (90/10). Le polymère est filtré puis lavé trois fois avec du méthanol pur. Le polymère est séché sous vide à 40 °C.



RMN du proton (400 MHz, TCE/ C_6D_6 , 363K, ppm) δ 0,95 (H1, t, $J = 7$ Hz); 1,30 (H2, br); 1,72 (H3, qt, $J = 7\text{Hz}$); 2,02 (H5, m); 3,00 (H4, t, $J = 7$ Hz), 4,90 (H7, m); 4,96 (H7, m); 5,77 (H6, m).

Synthèse de l'azoture-polyéthylène (PE- N_3)

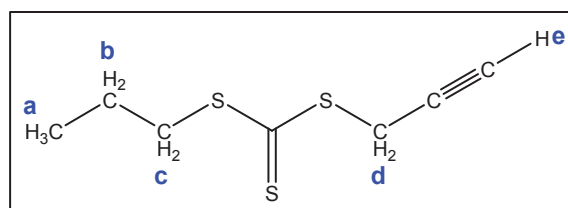
Le PE-I et le NaN_3 (1,2 eq. de NaN_3 / PE-I) sont mélangés dans 150 mL d'une solution toluène/DMF (100/50). Le milieu réactionnel est chauffé à 120 °C pendant 2 h sous agitation. La solution est refroidie et le polymère est filtré puis lavé avec 200 mL de méthanol. Le produit est séché sous vide à 40 °C.



RMN du proton (400 MHz, TCE/C₆D₆, 363K, ppm) δ 0,95 (H1, t, J = 7 Hz); 1,30 (H2, br); 1,47 (H3, J = 7 Hz); 2,02 (H5, m); 3,04 (H4, t, J = 7 Hz); 4,90 (H7, m); 4,96 (H7, m); 5,77 (H6, m).

Synthèse du S-*n*-propyl-S'-propargyl-trithiocarbonate (Pg-TTC)

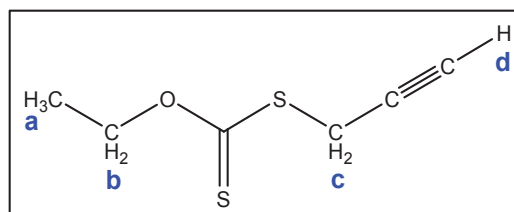
La préparation implique 830 μ L du chlorure propargylique (11,7 mmol) dans 28,7 mL d'acétone à 25 °C. Le *n*-Pr(CS₃)Na (2,12 g, 12,2 mmol) est ajouté lentement à 0 °C dans la solution. Ce mélange reste sous agitation pendant 30 minutes à 0 °C puis 2 h à 25 °C. La solution (violet-rouge) est filtrée et après évaporation de l'acétone, 1,87 g du produit (74 % de rendement) sont récupérés.



RMN du proton (250 MHz, CDCl₃, 294K, ppm) δ 1,02 (Ha, t, J = 7 Hz); 1,74 (Hb, m, J = 7 Hz, 7 Hz); 2,24 (He, t, J = 2 Hz); 3,37 (Hc, t, J = 7 Hz); 4,11 (Hd, d, J = 2 Hz).

Synthèse du O-éthyl-S'-propargyl-dithiocarbonate (Pg-X)

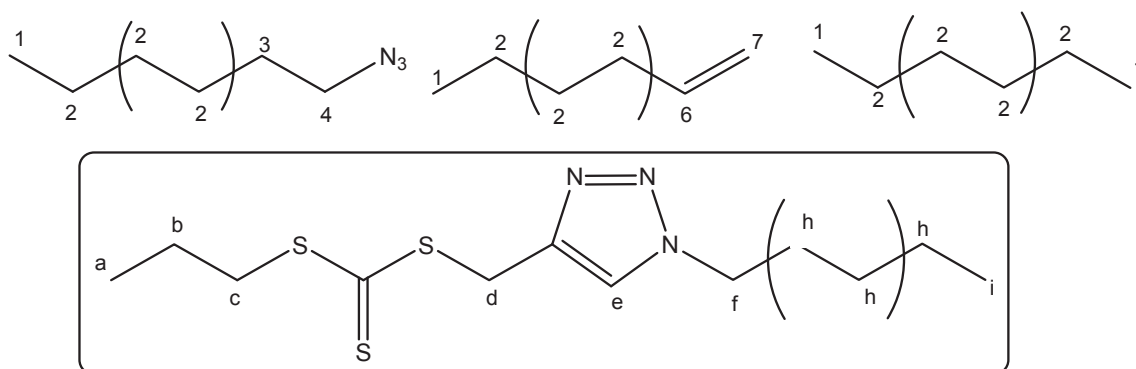
930 μ L du chlorure propargylique (12,8 mmol) sont mis dans 25 mL d'acétone. Puis 1,91 g de l'éthyl-xanthogénate de potassium (12,4 mmol) sont ajoutés lentement à 0 °C. Le mélange est agité pendant 30 minutes à 0 °C puis à 25 °C pendant 12 h. Le produit est filtré et séché. Une huile orange est obtenue avec 80 % de rendement.



RMN du proton (250 MHz, CDCl₃, 294K, ppm) δ 1,43 (Ha, t, J = 7 Hz); 2,23 (Hd, t, J = 2 Hz); 3,86 (Hc, d, J = 2 Hz); 3,37 (Hb, qt, J = 7 Hz).

Synthèse du PE-trithiocarbonate (PE-TTC)

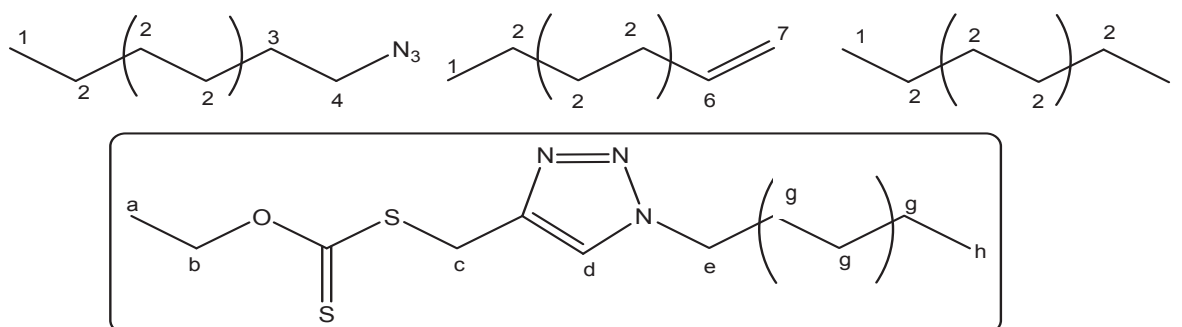
0,545g du PE-N₃ ($M_n = 2340 \text{ g.mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1,2$) sont dissous dans 30 mL d'un mélange toluène/DMF (20/10) à 110 °C. Deux flacons sont chauffés à cette température avec : (1) CuBr (0,1 eq. = 23 μmol) et PMDETA (0,1 eq. = 23 μmol) dans 2 mL de DMF et (2) S-*n*-propyl-S'-propargyl-trithiocarbonate (3 eq. = 0,7 mmol) dans 2 mL du toluène. Puis, (2) est ajouté à (1) et après agitation ce mélange est ajouté à la solution de PE-N₃. La réaction reste au reflux à 110 °C pendant 40 minutes. Après refroidissement le produit est lavé trois fois avec du méthanol, filtré et séché sous vide à 40 °C.



RMN du proton (400 MHz, TCE/C₆D₆, 363K, ppm) δ 0,84 (Hi, Ha, t); 1,26 (Hh, br); 3,21 (Hf, t, $J = 7$ Hz); 3,91 (Hc, t, $J = 7$ Hz); 4,61 (Hd, s); 7,05 (He, s).

Synthèse du PE-xanthate (PE-X)

0,504 g du PE-N₃ ($M_n = 1983 \text{ g.mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1,2$) sont dissous dans 30 mL d'un mélange toluène/DMF (20/10) à 110 °C. Deux flacons sont chauffés à cette température avec : (1) CuBr (1 eq. = 28 mmol) et PMDETA (1 eq. = 27 mmol) dans 2 mL de DMF et (2) O-éthyl-S'-propargyl-dithiocarbonate (3 eq. = 0,8 mmol) dans 2 mL du toluène. Puis, (2) est ajouté à (1) et après agitation ce mélange est ajouté à la solution de PE-N₃, la réaction reste au reflux à 110 °C pendant 40 minutes. Après refroidissement, le produit est lavé trois fois avec du méthanol, filtré et séché sous vide à 40 °C.



RMN du proton (400 MHz, TCE/C₆D₆, 363K, ppm) δ 0,84 (Hh, Ha, t); 1,26 (Hg, br); 3,93 (He, t, $J = 7$ Hz); 4,37 (Hc, s); 4,50 (Hb, qt, $J = 7$ Hz); 7,08 (Hd, s).

Synthèse du copolymère polyéthylène-*bloc*-polyisobutène et le polyéthylène-*bloc*-polyisobutène-*bloc*-polyéthylène.

La réaction de cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen entre le PE-N₃ (350 mg, 0,15 mmol) et le PIB-alcyne (460 mg, 0,19 mmol) est réalisée à 110 °C dans un mélange toluène/DMF (v/v = 70/30) en présence du catalyseur Cu(I)/PMDETA en utilisant un rapport PE-N₃ ($M_n = 2500$ g.mol⁻¹, $\bar{D} = 1,2$) : PIB-alcyne ($M_n = 2400$ g.mol⁻¹, $\bar{D} = 1,1$) : Cu(I) : PMDETA de 1 : 1,2 : 0,3 : 0,6.

Pour le triblocs, la réaction de cyclo-addition 1,3 dipolaire de Huisgen entre le PE-N₃ (300 mg, 0,22 mmol) et le PIB-di alcyne (270 mg, 0,11 mmol) est réalisée à 110 °C dans un mélange toluène/DMF (v/v = 70/30) en présence du catalyseur Cu(I)/PMDETA en utilisant un rapport PE-N₃ ($M_n = 1340$ g.mol⁻¹, $\bar{D} = 1,2$) : PIB-di alcyne ($M_n = 2400$ g.mol⁻¹, $\bar{D} = 1,1$) : Cu(I) : PMDETA de 2 : 1 : 0,3 : 0,6.

La mélange initial est chauffé à 110 °C pendant 10 minutes puis est ajouté à la solution du PE-N₃. Après 45 minutes de réaction le mélange est refroidie lentement pour laisser précipiter le copolymère. La solution est ajoutée dans un bécher contenant 100 mL du méthanol sous agitation, après 10 minutes l'agitation est arrêtée et le copolymère est récupéré par décantation. Cette opération de lavage est réalisée trois fois. Finalement, le copolymère est séché sous vide à 25 °C.

3. Généralités

Réactifs

L'ensemble des réactifs utilisés est stocké sous argon à l'abri de l'air et de l'eau. Les produits commerciaux livrés sous atmosphère inerte sont transvasés dans des tubes de Schlenk sous argon. Les autres produits sont tout d'abord dégazés dans un tube de Schlenk sous argon.

Les produits utilisés pour les synthèses des complexes organométalliques sont distillés avant utilisation et stockés sous argon. Le $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ a été fourni par Rhodia.

Les alkylaluminiums et le BOMag ont été fournis par les sociétés Akzo Nobel, Sigma-Aldrich et Schering. Ces composés instables à l'air ne sont pas utilisés purs mais dilués préalablement dans de l'heptane ou du toluène.

Solvants

Les solvants utilisés sont séchés sur tamis moléculaire 3 A ou sur desséchants chimiques puis distillés et stockés sous argon. Le toluène et l'heptane sont séchés deux fois sur tamis moléculaire et stocké sous balayage permanent d'argon. Au préalable, le tamis est activé par un traitement à 200 °C sous vide primaire pendant 15 heures. Le THF, le 1,3 dioxane et l'éther diéthylique (Et_2O) sont séchés sur sodium/benzophénone puis distillés avant chaque utilisation.

Monomères

L'éthylène est fourni par la société Air liquide et est passé avant utilisation sur des colonnes de purification. Les monomères vinyliques proviennent de la société Sigma-Aldrich, ils sont tous séchés sur dihydruure de calcium(II) puis distillés sous vide avant leur utilisation et stockés sous argon à -20 °C.

- [1] T. D. Tilley, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3267.
- [2] D. J. Arriola, *US2005/090427*.
- [3] D. J. Arriola, E. M. Carnahan, D. D. Devore, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Vol. WO 2006101595*, Dow Global Technologies Inc.

Publications

Cite this: *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 7057–7059

www.rsc.org/chemcomm

COMMUNICATION

Polyethylenes bearing a terminal porphyrin group†

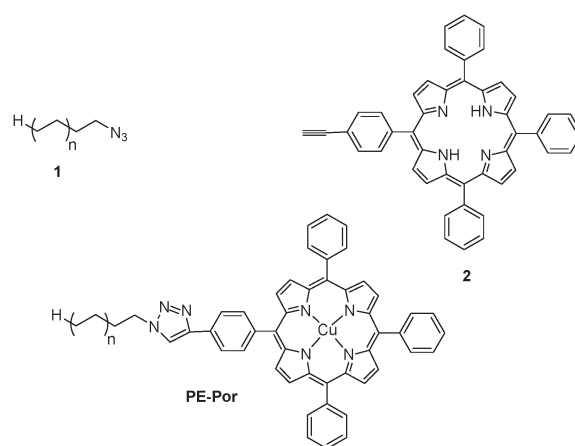
Miriam M. Unterlass,^a Edgar Espinosa,^a Fernande Boisson,^b Franck D'Agosto,^{*a} Christophe Boisson,^{*a} Katsuhiko Ariga,^{cd} Ivan Khalakhan,^{ce} Richard Charvet^c and Jonathan P. Hill^{*cd}

Received 4th May 2011, Accepted 16th May 2011

DOI: 10.1039/c1cc12620b

An α -[Cu(II)-porphyrin]-polyethylene was synthesized for the first time using copper catalyzed 1,3-dipolar azide-alkyne Huisgen cycloaddition yielding highly colored moiety-substituted polyethylene.

Polyolefins, including polyethylene (PE) and isotactic polypropylene (iPP), are commercially the most important family of polymers with annual production exceeding 100 Mt.¹ Polyolefins have reached wide application, since they combine excellent mechanical, physical and chemical properties. However, their use in certain applications is limited by their low polarity, leading to a lack of adhesion, dyeability, paintability, and compatibility with other polymers.² Also, their chemical inertness precludes post-synthesis functionalisation with colorants or other useful moieties. We have recently shown³ that PE chains of controlled length, obtained by using the catalytic system (C₅Me₅)₂NdCl₂Li(OEt)₂/MgR₂, could be highly functionalized with a variety of reactive groups including azide end groups^{3c} (PE–N₃, **1** in Scheme 1). As a result, azide-alkyne 1,3-dipolar Huisgen cycloaddition⁴ could be performed permitting conversion of these PE building blocks into macromonomers using acrylate and methacrylate propargyls.^{3c} The high efficiency of these PE-end group functionalizations led us to further investigate the synthesis of PE chains by the same 1,3-dipolar Huisgen cycloaddition of azido PE with various alkyne containing reagents. Here we report for the first time the end-functionalization of PE with organic chromophores of the porphyrin type.



Scheme 1 Chemical structures of azido polyethylene **1** ($n = 69$), alkyne-substituted porphyrin **2** and the target polyethylene **PE-Por**.

Porphyrin **2** (Scheme 1) was first reacted with **1** (2010 g mol⁻¹, PDI = 1.2, functionality of 90%) using CuBr as a copper(I) source and PMDETA as a ligand. Since copper cations are easily complexed by **2**, a large excess of CuBr was used (molar ratios **1**:**2**:CuBr:PMDETA of 1:2:20:20) in order to catalyze the cycloaddition reaction (see ESI† for synthesis details). Copper cations are simultaneously incorporated by chelation of the **2** moieties with adventitious oxidation of Cu(I) to Cu(II) promoted by the porphyrin ligand. Completion of the cycloaddition reaction was signified by disappearance of the azido band from the infrared spectrum of the product. Also, bands due to C–H stretching vibrations of methylene at around 2900 cm⁻¹ corresponding to the polyethylene chain appear (see ESI†). The product (**PE-Por**) was further characterized using UV-NIR spectroscopy (in reflectance mode) on samples in the solid state (see Fig. 1). The spectrum of **PE-Por** contains bands due to methylene (a, b and c in Fig. 1) in the NIR range, where a and b are first overtones of the C–H stretch mode at 1764 nm and 1732 nm, respectively. Band c is the corresponding second overtone (1216 nm). In the UV-vis range, below 600 nm, **PE-Por** showed broad absorption bands corresponding to the porphyrin moiety (whole spectrum in ESI†). Thus, the **PE-Por** spectrum represents the addition of the two starting material spectra except that peaks d and e corresponding to the first and second N–H stretching mode overtones (1540 and 1142 nm, respectively) of the free base are not present.

^a Université de Lyon, Univ. Lyon 1, CPE Lyon, CNRS UMR 5265 Laboratoire de Chimie Catalyse Polymères et Procédés (C2P2), LCPP team, Bat 308F, 43 Bd du 11 novembre 1918, F-69616 Villeurbanne, France. E-mail: dagosto@lcpe.cpe.fr, boisson@lcpe.cpe.fr; Fax: +33 4 72 43 17 68; Tel: +33 4 72 43 17 70

^b Service commun de RMN du Réseau des Polyméristes Lyonnais, CNRS/UMR5223, INSA de Lyon, IMP, 20 avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France

^c Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute of Materials Science (NIMS), Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki, 305-0044, Japan. E-mail: jonathan.hill@nims.go.jp

^d JST-CREST, Namiki 1-1, Tsukuba, Japan

^e Department of Surface and Plasma Science, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, V Holesovickach 2, 180 00 Praha 8, Czech Republic

† Electronic supplementary information (ESI) available: Materials, analytical techniques, syntheses of polyethylene, **1**, **2** and **PE-Por**, ¹H NMR, ¹H COSY, ¹³C NMR, MALDI-ToF mass spectrometry analyses and X-ray diffraction. See DOI: 10.1039/c1cc12620b

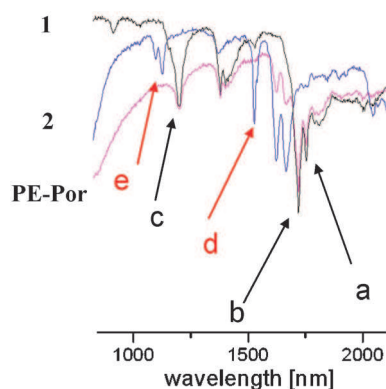


Fig. 1 Solid state UV-NIR spectroscopy of **PE-Por**, **2** and **1**.

This is consistent with metallation of the porphyrin to its corresponding Cu(II) complex.

In order to confirm the formation of the triazole linkage between the PE chain and the porphyrin moiety, NMR analyses of **PE-Por** were performed. Fig. 2 shows ^1H NMR spectra of **PE-Por** and the starting material, **PE-N₃** (**1**). The spectrum of **PE-Por** is poorly resolved due to the presence of paramagnetic Cu(II).⁵ However, it is apparent that no starting material remains since the corresponding methylene protons adjacent to the azide end group are absent from the **PE-Por** spectrum (this is consistent with FTIR analyses). Aromatic protons of the porphyrin phenyl groups can be clearly seen between 6 and 9 ppm in this spectrum. The broad peak at 3.9 ppm most likely corresponds to the methylene group at the α position to the triazole formed during the cycloaddition. In fact, the ^1H COSY spectrum of **PE-Por** confirms the correlation between the methylene groups in α and β positions (see Fig. 2 for α and β chemical shifts and ESI† for ^1H COSY spectrum). In addition, two resonances at 5.2 and 5.5 ppm may correspond⁶ to the formation of an enyne compound between **2** and the very small fraction of unavoidable^{3c-e} vinyl chain ended PE (4.5% in **1**, see ESI†).⁷

^{13}C NMR analyses were also performed (see ESI†) and showed, in addition to the expected multiplicity of carbons for PE, the attachment of the porphyrin moiety through a triazole ring. MALDI-ToF mass spectrometric analysis was undertaken (Fig. 3). A very clean spectrum was obtained although PE being apolar is usually not analyzable by this technique. As expected,

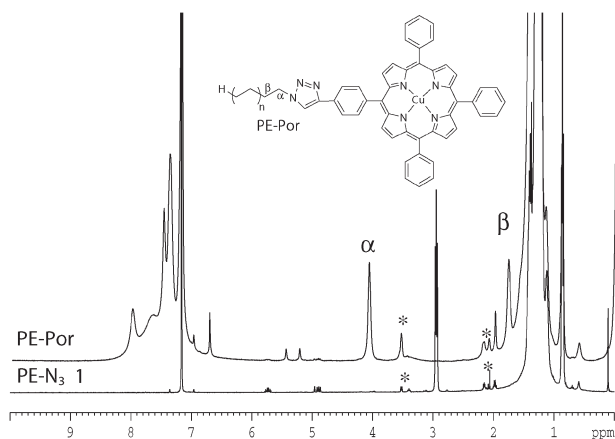


Fig. 2 Comparison of ^1H NMR spectra (250 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TCE}$: 1/2 v/v, 3072 scans) of **PE-Por** and **1**. *: solvent impurities.

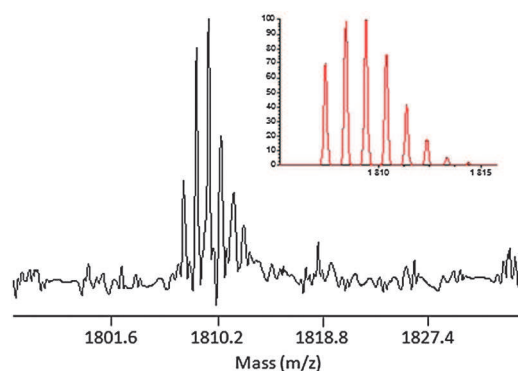


Fig. 3 MALDI ToF mass spectrometry chromatogram of **PE-Por**. Enlargement between 1800 amu to 1830 amu and corresponding simulated distribution using Isopro 3.0 Software for **PE-Por** ($\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{-C}_{46}\text{H}_{28}\text{N}_7\text{Cu}$), $n = 38$.

the distance between two isotopic distributions matched the molar mass of one ethylene repetitive unit (28.0 amu). Molar masses and isotopic distributions agreed exactly with the expected structure including one copper atom per molecule. All these characterizations confirmed that azide-alkyne 1,3-dipolar Huisgen cycloaddition using **PE-N₃** and an alkyne containing porphyrin leads to the formation of the triazole ring and additional complexation of copper into porphyrin. The desired compound **PE-Por** has thus been successfully synthesized. DSC measurements showed that the crystallinity decreased from 92% for a non-functional PE to 63% for **PE-Por**. Optical micrographs of **PE-Por** and non-functionalized PE (PE, $M_n = 1670 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.1) were obtained at room temperature from samples after cooling a toluene solution of this compound from 90 °C (Fig. 4). Fibrous aggregates apparent by macroscopic observation appear to be composed of regular crystal-like formations, which are interleaved leading to the fibre-like morphology. It is important to note the pink coloration of the PE, as well as its crystallinity so that the **PE-Por** material effectively combines the salient properties of each of its components, *i.e.* the porphyrin chromophore and crystallizable polyethylene.

In order to characterize further the morphology of aggregates of PE and **PE-Por**, obtained by their precipitations from cooling

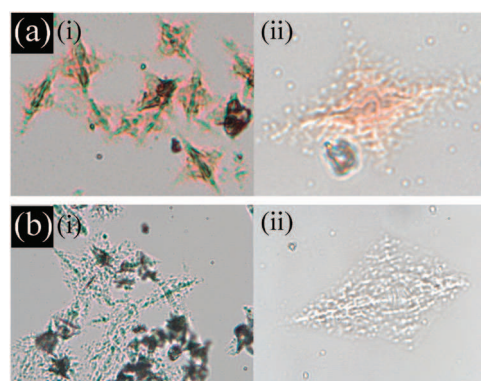


Fig. 4 Optical microscopy of (a) **PE-Por** following its precipitation by slow cooling to room temperature of a hot (90 °C) toluene solution ($c = 1 \text{ mg mL}^{-1}$); (b) PE treated in a similar manner ($c = 1 \text{ mg mL}^{-1}$). In (a) and (b), (i) and (ii) are $\times 50$ and $\times 100$ magnifications, respectively. Note the red colour of the material in (a) due to the presence of the porphyrin group.

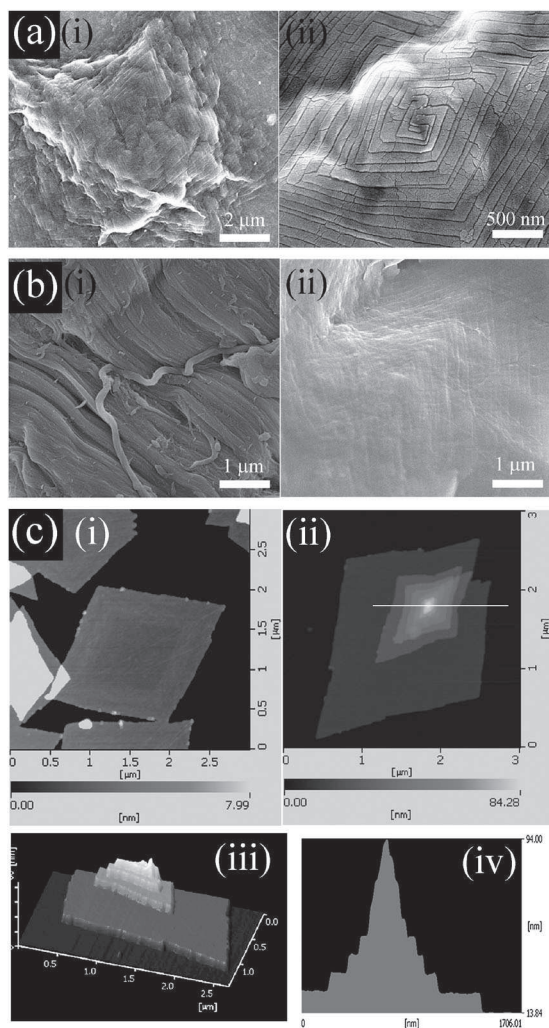


Fig. 5 (a) SEM images of **PE-Por**. (b) SEM images of **PE**: (i) nanofibrous morphology; (ii) rhombic crystalline morphology similar to **PE-Por**. (c) AFM imaging of **PE-Por**: (i) rhombic sheet; (ii) polycrystalline growth; (iii) partial topographic image of growth shown in (ii) showing a stepped structure; (iv) height profile across the white line shown in (c)(ii). Individual step height = ~ 10 nm. Samples prepared by depositing suspensions of **PE** or **PE-Por** obtained by cooling hot toluene solutions ($c = 1 \text{ mg mL}^{-1}$; substrate for SEM and AFM: passivated silicon).

hot toluene solutions, microscopic analyses were undertaken, including scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) (Fig. 5). SEM images (Fig. 5a and b) indicate the crystalline nature of the insoluble material. The rhombic formation is typical of other long chain alkane materials of good molecular weight monodispersity.⁸ In this case, however, it is noteworthy that **PE** itself exhibits an additional nanofibrous morphology, which was not detected for the porphyrin-appended derivative. AFM imaging of the **PE** and **PE-Por** (Fig. 5c) deposited from hot toluene onto passivated silicon substrates confirms the rhombic morphology but gives additional information regarding the bulk structure. That is, **PE-Por** (and **PE**) appears to form rhombic sheets. Also, these sheets tend to form stacked structures with a regularly stepped morphology and a step height around 10 nm, which corresponds to half the molecular length ($n = 70$)

indicating that crystallization may involve folding-in-half of the molecules.⁸

Finally, we note that the spiral growth motif (Fig. 5(a)ii), originating from a crystallisation screw dislocation,⁹ and the preferential thickening at the edge of single crystals (Fig. 5(c)i) are typical features of **PE** crystallisation.

In summary, we have prepared and analysed the first examples of chromophore-labelled polyethylenes of highly monodisperse molecular weight by using the azide-alkyne 1,3-dipolar Huisgen cycloaddition. The most notable feature of these new materials is their incorporation of a functional chromophoric organic moiety into **PE** without strongly influencing its properties of crystallisability. This is important since our method allows us to introduce a complex group but maintain the desirable properties of **PE**. The main difference with a mixture of polyethylene with a dye is that in the present case the dye is chemically linked with the polyethylene. Regarding simple mixing of dyes with polyethylene,¹⁰ the chemical functionalisation of polyethylene may lead to better colour-fastness and may improve the stability of the dyes. The terminal functionalisation that we describe here opens the way for development of novel applications of **PE** and also introduces possibilities for discovery of new properties based on self-organisation of the end-group augmented **PE**'s. We will report on these properties in due course.

E. Espinosa acknowledges financial support from CONACYT programs. The authors are grateful to F. Delolme (IBCP, CNRS UMR 5086 Lyon, France) for MALDI-ToF MS analyses. This work was also supported financially by the World Premier International Research Center Initiative from MEXT, Japan and the Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST) program of Japan Science and Technology Agency (JST), Japan.

Notes and references

- 1 R. Mühlhaupt, *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, **204**, 289.
- 2 (a) T. C. Chung, *Prog. Polym. Sci.*, 2002, **27**, 39; (b) M. J. Yanjarappa and S. Sivaram, *Prog. Polym. Sci.*, 2002, **27**, 1347; (c) R. Godoy, F. D'Agosto and C. Boisson, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, **32**, 419.
- 3 (a) R. Godoy Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Bertin and P. Tordo, *Macromolecules*, 2004, **37**, 3540; (b) R. Godoy-Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Gigmes and D. Bertin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2007, **45**, 2705; (c) R. Briquel, J. Mazzolini, T. Le Bris, O. Boyron, F. Boisson, F. Delolme, F. D'Agosto, C. Boisson and R. Spitz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 9311; (d) F. D'Agosto and C. Boisson, *Aust. J. Chem.*, 2010, **63**, 1155; (e) E. Espinosa, J. Mazzolini, F. D'Agosto and C. Boisson, *Polym. Chem.*, 2010, **1**, 793; (f) J. Mazzolini, R. Briquel, I. Mokthari, V. Monteil, F. Delolme, O. Boyron, D. Gigimes, D. Bertin, F. D'Agosto and C. Boisson, *Macromolecules*, 2010, **43**, 7495.
- 4 (a) H. C. Kolb, M. G. Finn and K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 2004; (b) C. W. Tornøe, C. Christensen and M. Meldal, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 3057; (c) H. C. Kolb and K. B. Sharpless, *Drug Discovery Today*, 2003, **8**, 1128; (d) C. Barner-Kowollik, F. E. Du Prez, P. Espeel, C. J. Hawker, T. Junkers, H. Schlaad and W. Van Camp, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 60.
- 5 G. M. Godziela and H. M. Goff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 2237.
- 6 W. Weng, C. Guo, R. Celenligil-Cetin, B. M. Foxman and O. V. Ozerov, *Chem. Commun.*, 2006, 197.
- 7 T. Nishimura, H. Araki, Y. Maeda and S. Uemura, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 2997.
- 8 A. K. Winkel, J. K. Hobbs and M. J. Miles, *Polymer*, 2000, **41**, 8791.
- 9 J. K. Hobbs, M. J. Hill and P. J. Barham, *Polymer*, 2001, **42**, 2167.
- 10 A. Pucci, C. Cappelli, S. Bronco and G. Ruggeri, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 3127.

Polyethylenes Bearing a Terminal Porphyrin Group

Miriam M. Unterlass,^a Edgar Espinosa,^a Fernande Boisson,^b Franck D'Agosto,^{*,a} Christophe Boisson,^{*,a} Katsuhiko Ariga,^{c,d} Ivan Khalakhan,^{c,e} Richard Charvet,^c Jonathan P. Hill^{c,d}

^a Université de Lyon, Univ. Lyon 1, CPE Lyon, CNRS UMR 5265 Laboratoire de Chimie Catalyse Polymères et Procédés (C2P2), LCPP team, Bat 308F, 43 Bd du 11 novembre 1918, F-69616 Villeurbanne, France. Fax: (+33) 4 72 43 17 68; Tel: (+33) 4 72 43 17 70; E-mail: dagosto@lcpp.cpe.fr; boisson@lcpp.cpe.fr

^b Service commun de RMN du Réseau des Polyméristes Lyonnais, CNRS/UMR5223, INSA de Lyon, IMP, 20 avenue Albert Einstein 69621 Villeurbanne Cedex, France.

^c WPI-Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute of Materials Science (NIMS), Namiki 1-1, Tsukuba, Ibaraki, 305-0044, Japan.

^d JST-CREST, Namiki 1-1, Tsukuba, Japan.

^e Department of Surface and Plasma Science, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8, Czech Republic.

SUPPORTING INFORMATION

MATERIALS

Toluene was distilled over sodium/benzophenone. Butyloctylmagnesium (20% solution in heptane, Crompton), dimethylformamide (DMF, Sigma-Aldrich, 99.8%), d⁸-toluene (euriso-top, H₂O<0.02%, 99.5% D), copper(I) bromide (Aldrich, 98%), N,N,N',N',N''-pentamethylenediethylenetriamine (Aldrich, 99%) were used as received.

ANALYTICAL TECHNIQUES

High-resolution liquid NMR spectroscopy was carried out with a Bruker DRX 400 spectrometer operating at 400 MHz for ¹H and MHz for ¹³C. Spectra were obtained with a 5-mm QNP or a PSEX 10-mm probe at 363K. Polymer samples were examined as 10-15 % (w/v) solutions. A mixture of tetrachloroethylene (TCE) and perdeuterobenzene (C₆D₆) (2/1 v/v) was used as solvent. Chemical shift values (δ) are given in ppm in reference to internal tetramethylsilane (TMS). A coaxial tube containing D₂O was also used for some specific samples with TMS as reference and experiment were in this case performed at 353K.

High temperature SEC analyses were performed using a Waters Alliance GPCV 2000 chromatograph equipped with three columns (2 Styragel HT6E and 1 Styragel HT2). Samples (1 mg.mL⁻¹) were eluted with trichlorobenzene with a flow rate of 1 mL.min⁻¹ at 150°C. Online detection was performed by refractometry and viscosimetric measurements using Waters equipments.

MALDI-TOF mass spectrometry analyses were recorded in the linear and the reflectron mode using an Applied Biosystems Voyager DE-STR equipment using a nitrogen laser (wavelength 337 nm) and an accelerating voltage of 20 kV. The positive ions were detected in all cases. The spectra were the sum of 200 shots, and an external mass calibration was used (mixture of peptides standards, Sequazyme kit). The samples were deposited on a stainless steel target and dried. Samples were prepared by dissolving the polymer in freshly distilled tetrahydrofuran (THF) at a concentration of 10 g.L⁻¹. The matrix was used without further purification and dissolved in distilled THF (10 g.L⁻¹). The samples were prepared by mixing a solution of polymer in THF (10 mg.mL⁻¹), a solution of matrix in THF (20 mg.mL⁻¹), with a volumetric ratio in the ratio 1/10 (V_{sample}/V_{matrix}). 1 mL of the resulting mixture was placed onto the sample plate and the solvent was evaporated at room temperature. FT-IR analyses were carried out in a Nicolet 460 FT-IR spectrometer at room temperature over 32 scans (sensitivity range 500-3800 cm⁻¹).

UV-Vis spectroscopy (reflectance mode) was carried out using a Perkin Elmer PE950 (sensitivity range 185-3200 nm).

Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained using a Hitachi S4800 Field Effect SEM operating at an accelerating voltage of 5kV. Samples for SEM were dropped onto a passified silicon substrate dried in vacuo then coated with platinum (~4 nm) using a Hitachi 1030 Ion Sputterer.

Atomic force microscopy (AFM) images were obtained using a Seiko Instruments SPA400-SPI4000 equipped with a calibrated 20-μm xy-scan range and a 10 μm z-scan range PZT-scanner. All AFM images were taken in dynamic force mode at optimal force. Samples for AFM were dropped onto a passified silicon substrate and dried in vacuo prior to measurement. Rectangular shaped silicon cantilevers (Tip radius: ~10 nm; SI-DF20; Seiko Instruments Inc.), with spring constant of 11 N/m and resonance frequency of 122 kHz, were used for imaging in air.

Powder X-ray diffraction data was collected from freshly crystallised (toluene) samples using a Rigaku RINT 1000 diffractometer and Cu K(α) radiation (λ = 1.54056 Å). Samples were spread on a specially prepared glass plate.

METHODS

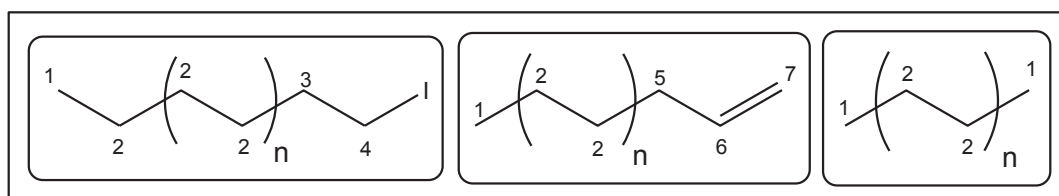
Synthesis of $(C_5Me_5)_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$. The neodymocene based catalyst was synthesized following conditions depicted in the literature.¹

Polymerization procedure. Ethylene polymerization was carried out in toluene in a 500 mL reactor connecting to an ethylene reservoir equipped with a pressure sensor. The reactor was charged with a mixture of the chloroneodymocene complex $(C_5Me_5)_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ ($8.3 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹), and butyloctylmagnesium (BOMg) in a 400 mL toluene solution. The molar ratio Mg/Nd was adjusted with respect to the targeted molar mass (Mg/Nd = 200). The solution was rapidly set to the polymerization temperature (80°C) and then to an ethylene pressure of 3 bar. The consumption rate of ethylene was measured from the observed drop of pressure in the reservoir. The molar ratio ethylene to BOMg was controlled according to this measure in order to reach the targeted molar mass.

A non functional polyethylene (PE) was prepared according to this procedure for reference sake ($M_n = 1670$ g/mol, PDI = 1.1)

Synthesis of iodine end-functionalized polyethylene (PE-I)

Once ethylene polymerization is assumed to have reached completion, the reactor is degassed with argon before 50 mL of freshly distilled THF is introduced. After cooling to room temperature by external water circulation, the suspension obtained is then flushed into a 1-litre three-necked flask under argon atmosphere. Iodine solution (4 eq. I_2 /Mg, in 50 mL THF) is added drop wise for 20 min at 0°C under vigorous magnetic stirring, and the reactor is allowed to come back to room temperature for two hours. Then the mixture is poured into a large amount of methanol and collected by filtration. After washing 3 times with 200 mL methanol, the precipitate is dried under reduced pressure for 10 hours. A fine white powder was then recovered (Functionality = 96.8%) according to ¹H NMR analysis.

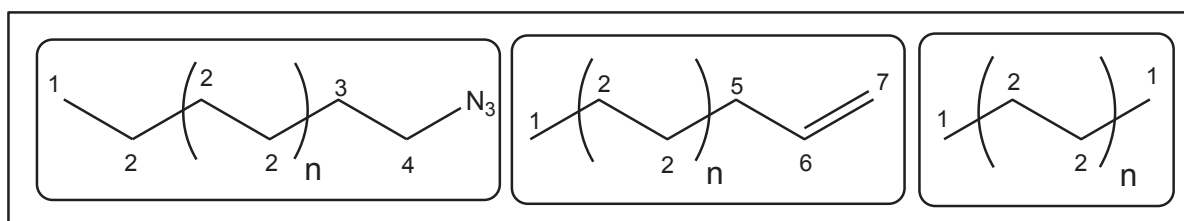


¹ T. Don Tilley, T. ; Andersen, R.A. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3267-3270

^1H NMR 400 MHz (TCE/ C_6D_6 , 363K, ppm) δ 0.95 (H1, t, $J = 7$ Hz); 1.30 (H2, br); 1.72 (H3, qt, $J = 7$ Hz); 2.02 (H5, m); 3.00 (H4, t, $J = 7$ Hz), 4.90 (H7, m); 4.96 (H7, m); 5.77 (H6, m).

Synthesis of azide end-functionalized polyethylene (PE-N₃), **1**

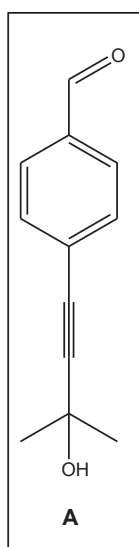
PE-I, NaN₃ (1.2 eq/PE-I) and 50 mL DMF are mixed together in a 100 mL three-necked flask, and the suspension obtained is then heated up 150 °C in DMF. The mixture is observed to remain biphasic, with a molten polyethylene phase floating in the DMF. After 4 h, the suspension is cooled to room temperature. Polyethylene granules formed are crushed before washing with methanol and drying as previously described. Functionality = 90% as determined by ¹H NMR.



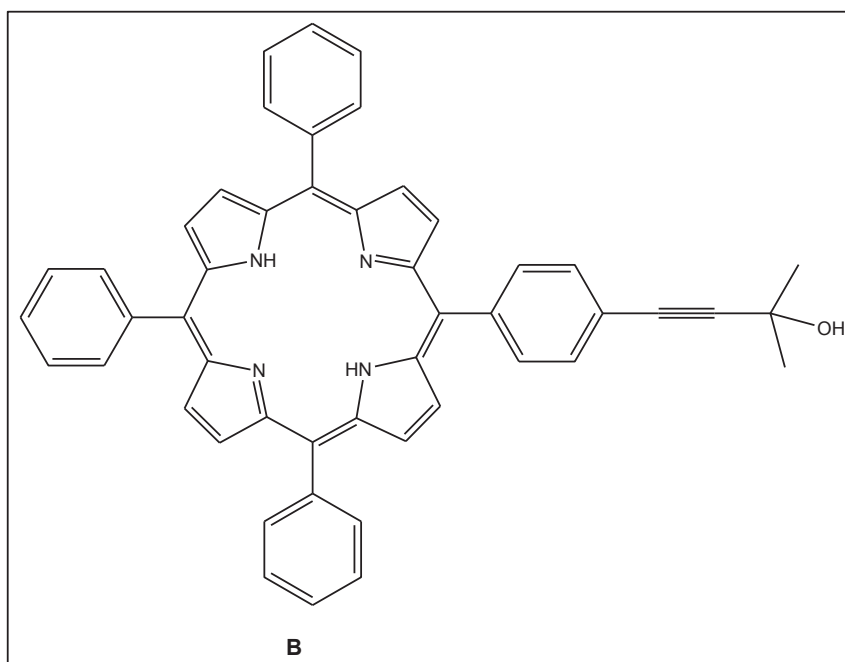
¹H NMR 400 MHz (TCE/C₆D₆, 363K, ppm) δ 0.95 (H1, t, *J* = 7 Hz); 1.30 (H2, br); 1.47 (H3, *J* = 7 Hz); 2.02 (H5, m); 3.04 (H4, t, *J* = 7 Hz); 4.90 (H7, m); 4.96 (H7, m); 5.77 (H6, m).

Synthesis of **2**

4-bromobenzaldehyde (7.4 g, 0.04 mol), 3-methyl-1-butyn-3-ol (5.8 mL, 0.06 mol), CuI (0.46 g, 2.4 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (1.4 g, 1.2 mmol) were taken in dry toluene (75 mL) under N₂ atmosphere. After 3 freeze-pump-thaw cycles, diisopropylamine (5.7 mL) was added on the frozen mixture which was again submitted to 3 freeze-pump-thaw cycles. After stirring at RT under N₂ atmosphere for 24 h, dichloromethane was added and the organic phase washed with water (x3), dried with Na₂SO₄ and concentrated. Upon silica gel column chromatography (CH₂Cl₂/hexane, 10/1), the desired compound was isolated as a viscous yellow pale oil which solidified on standing upon to give a white solid (**A**). Yield: 7.29 g (97 %).

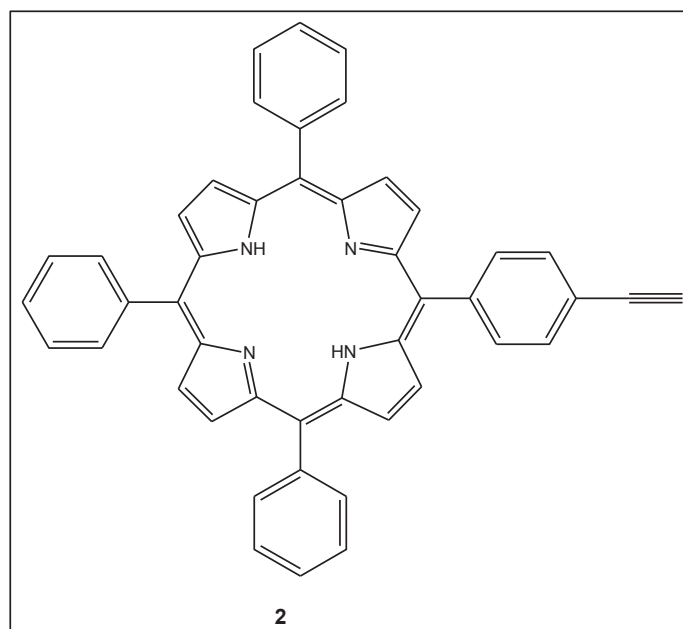


^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.64 (s, 6H, CH_3), 2.14 (s, 1H, OH), 7.56 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar), 7.82 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar), 10.00 (s, 1H, C To a mixture of **A** (6.26 g, 0.033 mol) and benzaldehyde (6.8 mL, 0.066 mol) in refluxing propionic acid (500 mL) was added pyrrole (6.9 mL, 0.1 mol). After refluxing in air for 3 h, the mixture was cooled down and propionic acid removed by vacuum distillation. Upon silica gel chromatography (CH_2Cl_2 /hexane, 10/1), the target compound was isolated as a shiny purple solid (**B**). Yield: 1.53 g (8.8 %).



^1H NMR (CDCl_3) δ : -2.71 (s, 2H, NH), 1.81 (s, 6H, CH_3), 7.78 (m, 8H, Ar), 7.86 (m, 3H, Ar), 8.25 (m, 8H, Ar), 8.9 (m, 8H, b-H).

A mixture of **B** (1.3 g, 1.87 mmol) and KOH (280 mg, 5 mmol) in 2-isopropanol (100 mL) was refluxed under N₂ for 16 h. The mixture was then cooled down and concentrated. Upon silica gel column chromatography (CH₂Cl₂/hexane, 1/1), the target compound **2** was isolated as a purple solid. Yield: 1.1 g (90 %).



¹H NMR (CDCl₃) δ: -2.71 (s, 2H, NH), 3.71 (s, 1H, acetylene), 7.80 (m, 8H, Ar), 7.91 (m, 3H, Ar), 8.24 (m, 8H, Ar), 8.89 (m, 8H, b-H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ: 78.51, 83.90, 100.73, 119.17, 120.55, 120.66, 121.83, 126.93, 127.98, 130.19, 130.73, 134.70, 134.78, 142.26, 142.31, 143.09.

Synthesis of PE-Por

0.085g of PE-N₃ (2010 g.mol⁻¹, PDI = 1.2, Functionality = 90%) were dissolved in 2.5mL of toluene at 110°C. Simultaneously two flasks containing 183mg of CuBr, 215.9mg of PMDETA and 54.1mg of **2**, were prepared and heated up to 110°C, too. In flask1: CuBr and PMDETA in 1mL of toluene, in flask2: **2** in 1mL of toluene. When heated up to reaction temperature, the content of flask2 has been injected into flask1. This mixture was kept stirring for 1 minute at 10°C and then added drop wise to the PE-N₃ solution. The reaction mixture was kept stirring 40min at 110°C and then allowed to slowly cool back to RT. The purple crystalline product has been precipitated with methanol (900mL), filtered and dried overnight at 40°C under reduced pressure. 0.110g of PE-Por were obtained.

Corresponding FTIR, ^1H and ^{13}C NMR, MALDI-ToF mass spectrometry analyses are given below.

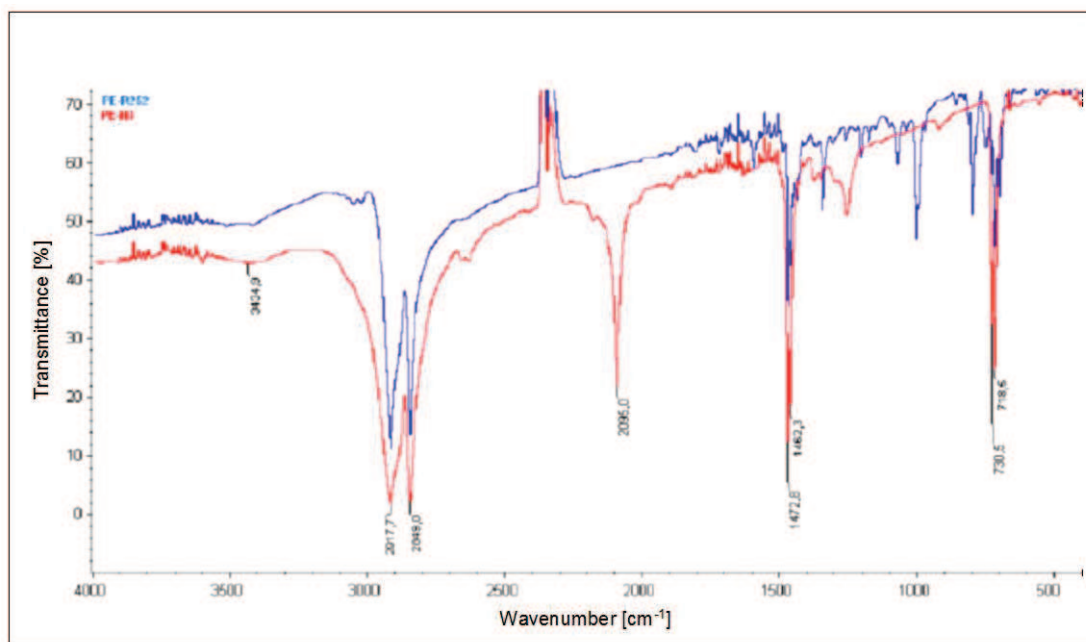
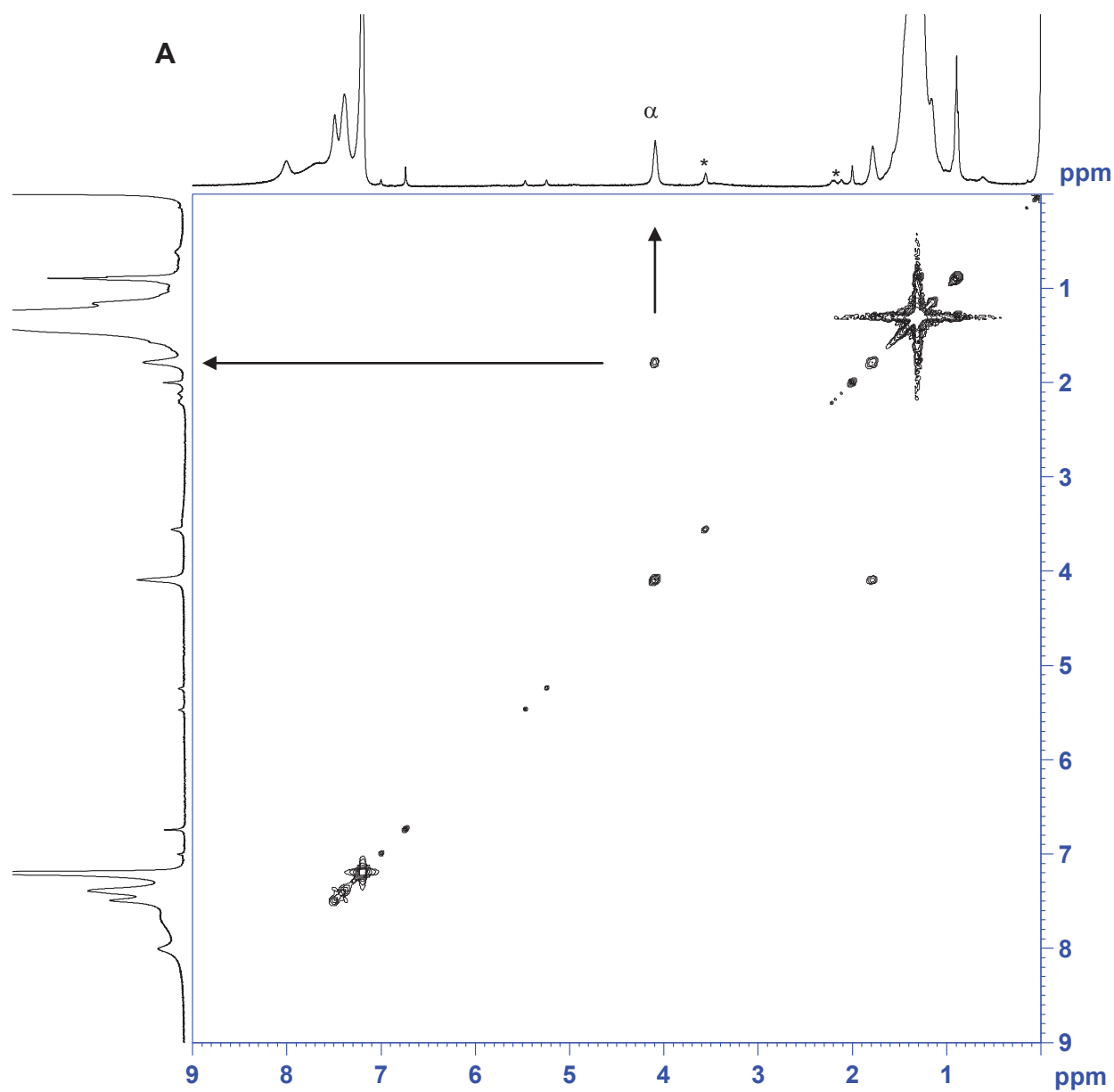


Figure S1: IR spectrum of PE-N₃ 1 (red) and **PE-Por** (blue).



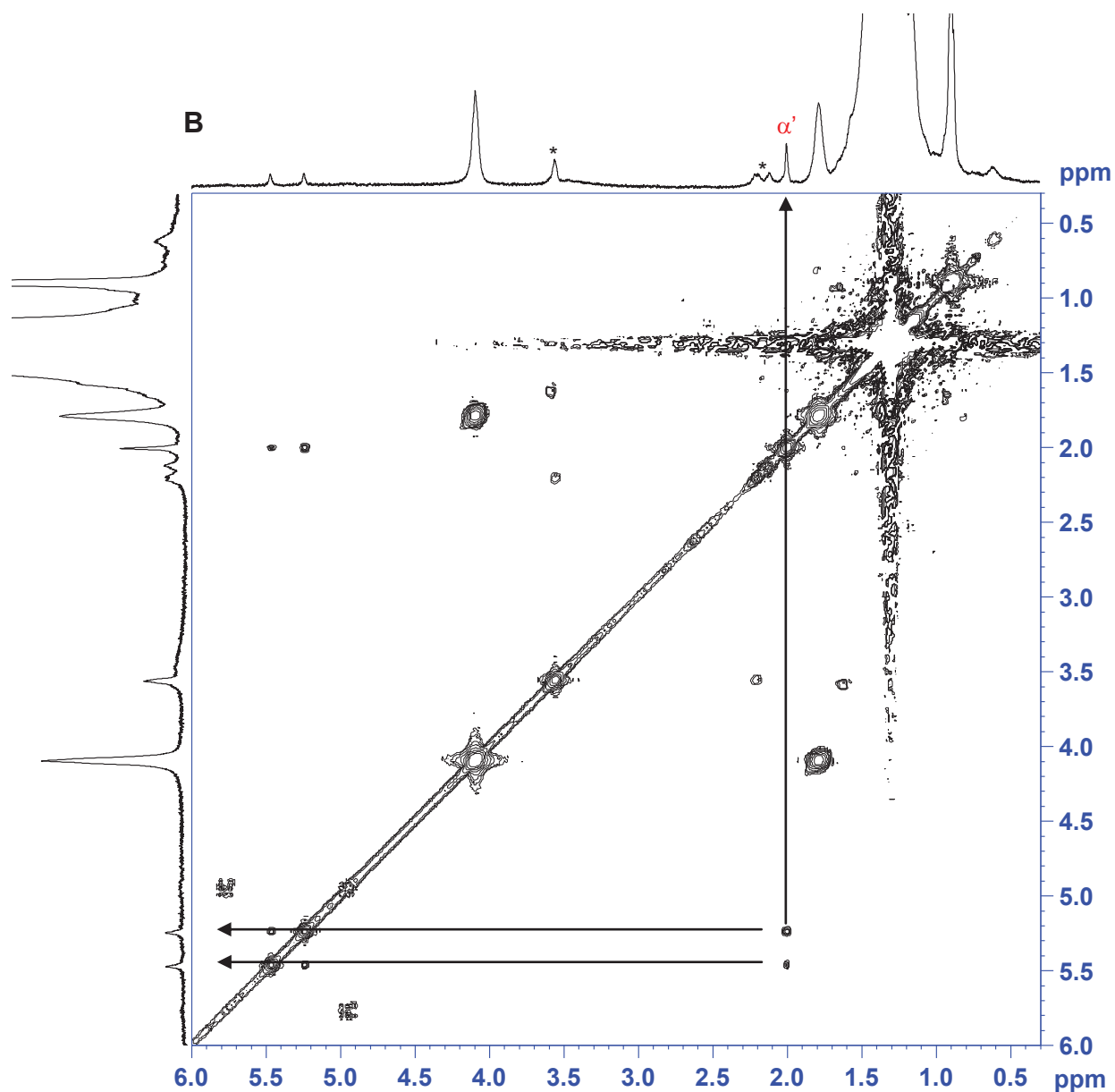
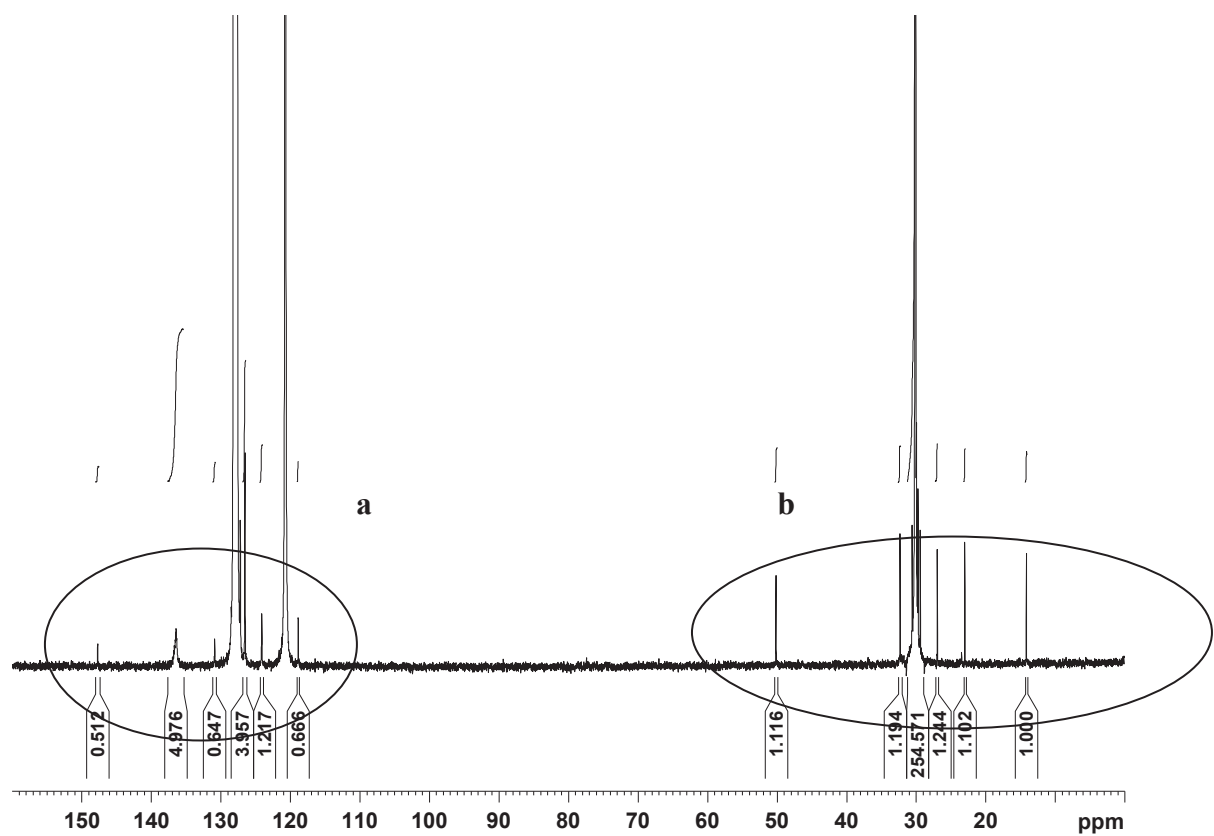
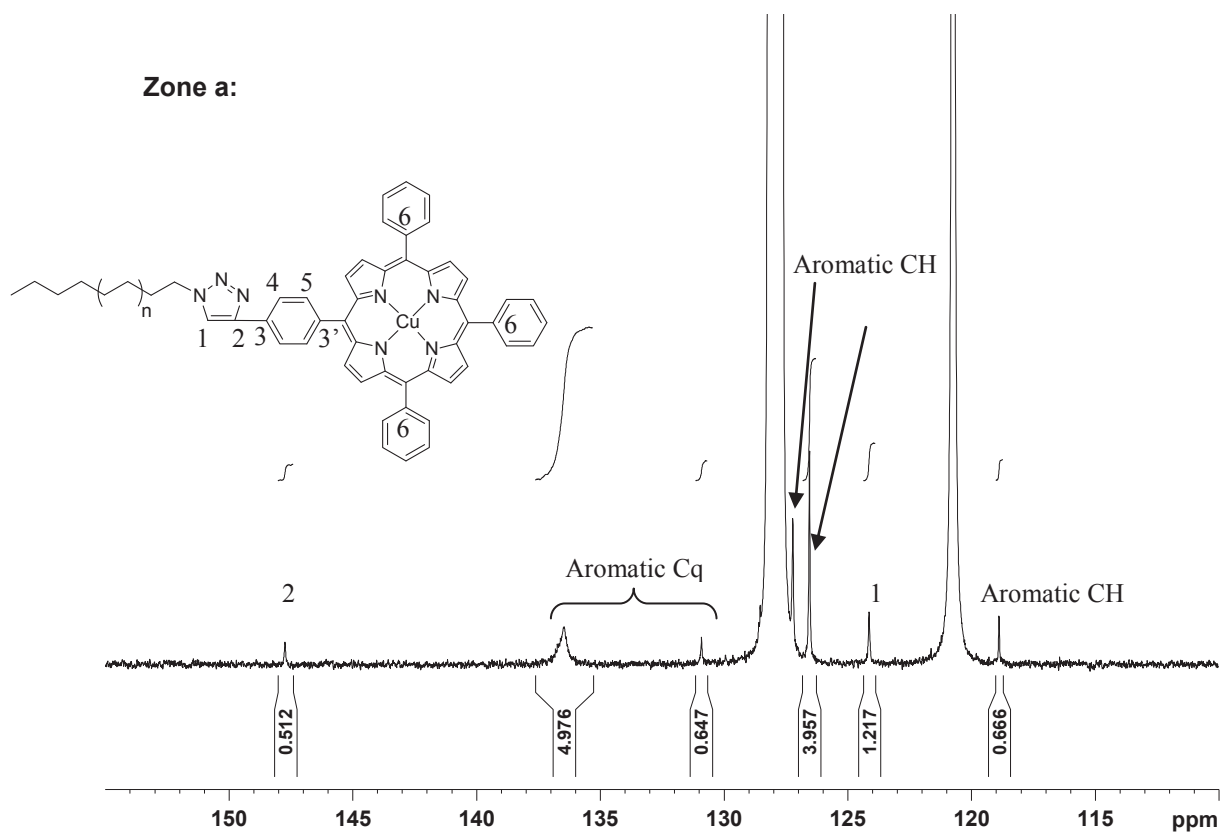


Figure S3: 250 MHz ¹H correlation spectroscopy (COSY) of **PE-Por** in C₆D₆/TCE=1:2 at 90°C, 16 scans. A. Correlation between proton α and the protons of the main chain. B. Correlation between the proton in α position to the enyne and the protons of the main chain. *: solvent impurities.



Zone a:



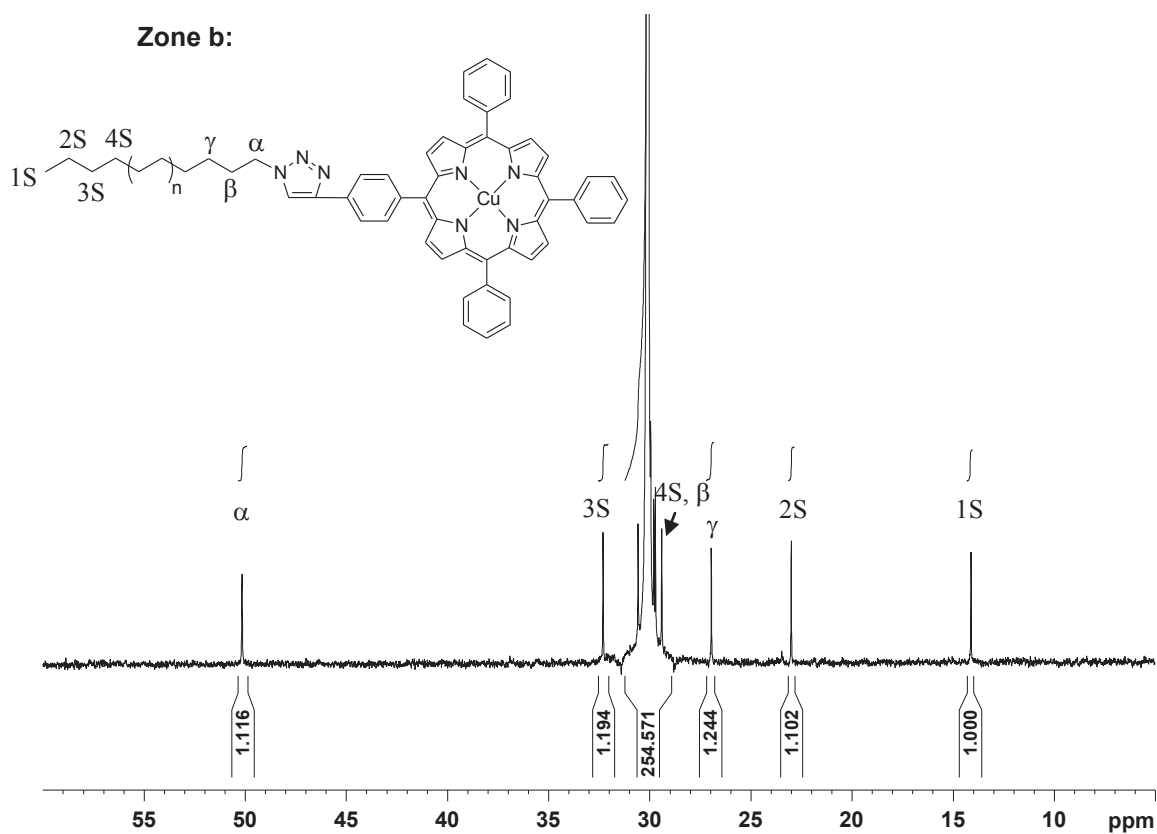


Figure S4: ^{13}C spectrum of PE-Por (100MHz, 6144 scans

in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TCE}=1:2$ (v/v) at 90°C) and corresponding enlargments on zones a and b. Triazolic carbons chemical shifts were based on our previous cycloaddition reactions involving PE- N_3 . In addition, remaining assignments are based on additional DEPT analyses (Figure S5).

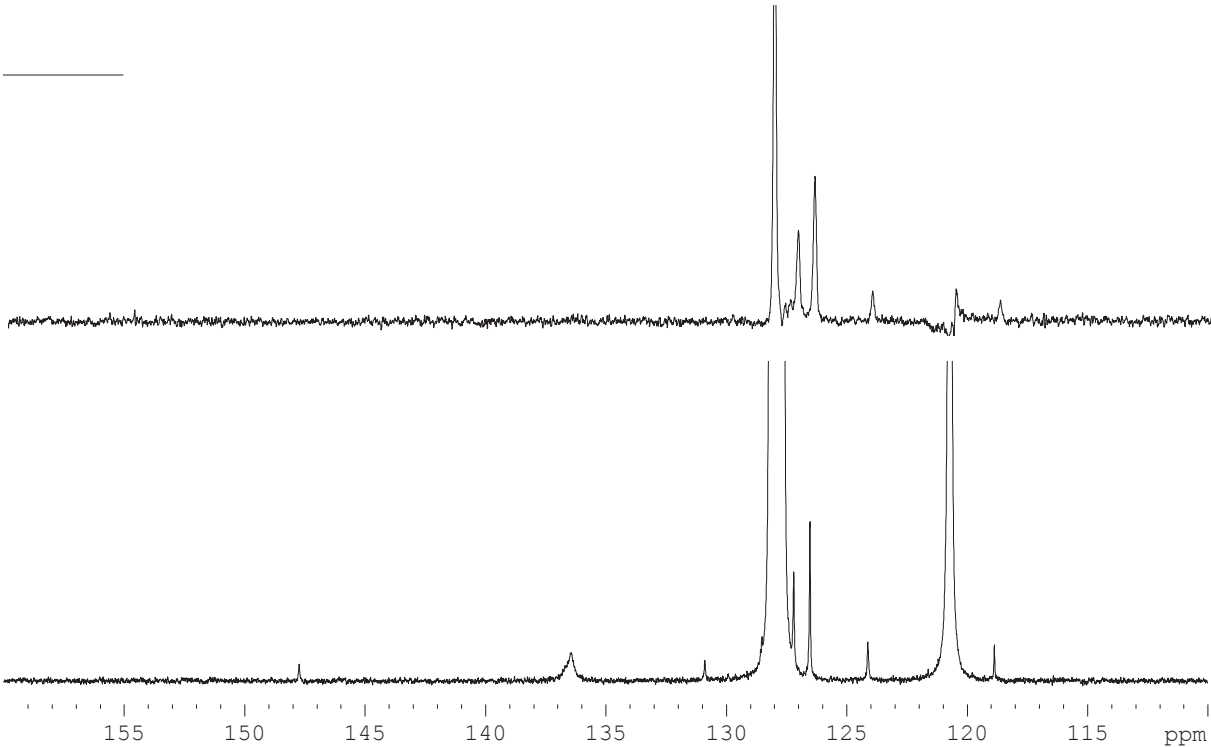


Figure S5: DEPT 135 analyses of of **PE-Por** between 110 and 160 ppm.

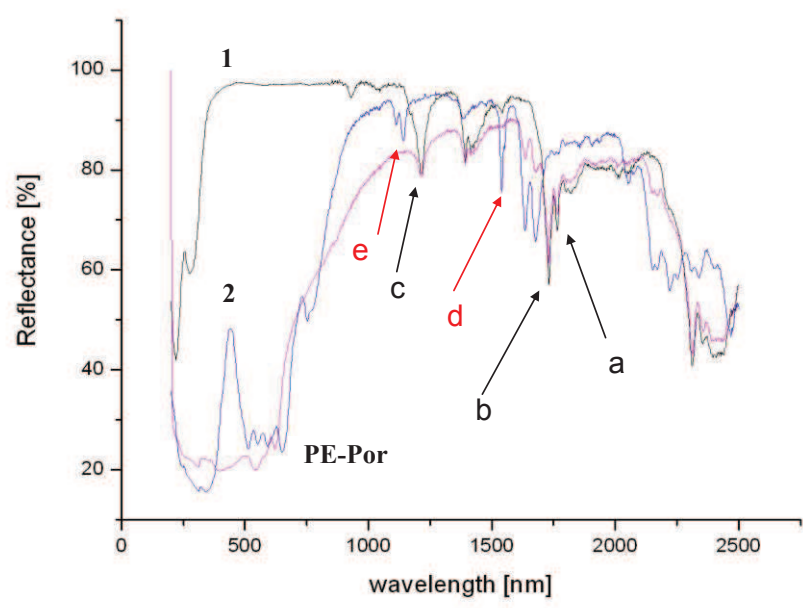


Figure S6: Solid state UV-NIR spectroscopy of **PE-Por**, **2** and **1**

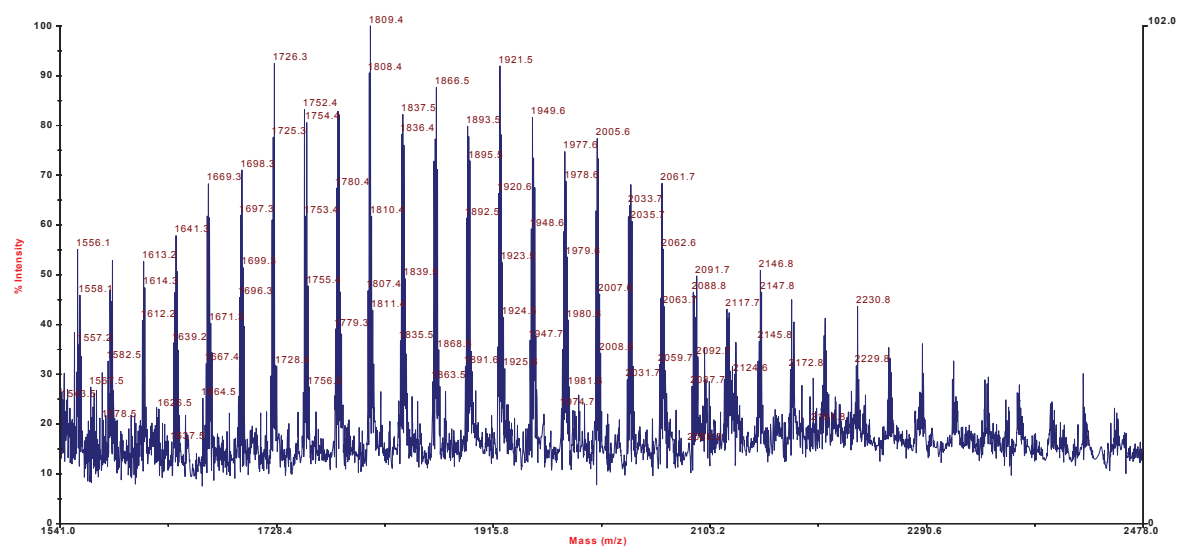


Figure S7: MALDI-ToF mass spectrometry analysis of PE-Por

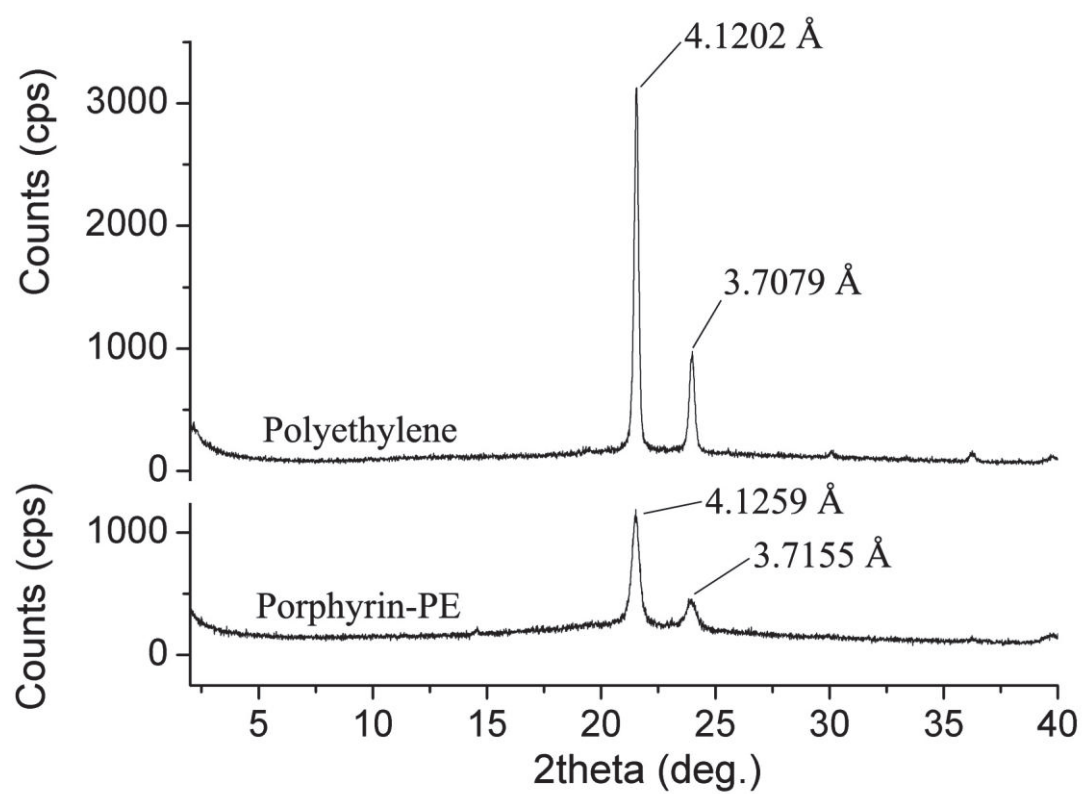
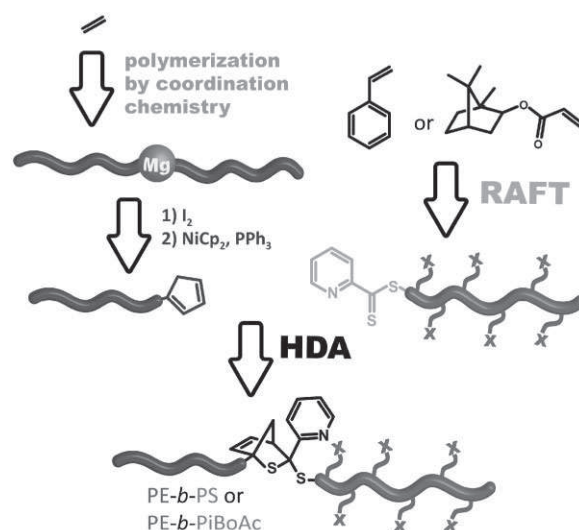


Figure S8: Powder X-ray diffraction data of **PE** and **PE-Por**

Synthesis of Cyclopentadienyl Capped Polyethylene and Subsequent Block Copolymer Formation Via Hetero Diels-Alder (HDA) Chemistry^a

Edgar Espinosa, Mathias Glassner, Christophe Boisson,*
Christopher Barner-Kowollik,* Franck D'Agosto*

In the current contribution it is demonstrated – for the first time – that poly(ethylene) ($\overline{M}_n = 1\,400$ as well as $2\,800\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{PDI} = 1.2$) can be readily equipped with highly reactive cyclopentadienyl (Cp) end groups. The Cp terminal poly(ethylene) can subsequently be reacted in an efficient hetero Diels-Alder (HDA) reaction with macromolecules (poly(isobornyl acrylate) ($\overline{M}_n = 4\,600\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{PDI} = 1.10$) and poly(styrene) ($\overline{M}_n = 6\,300\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{PDI} = 1.13$) featuring strongly electron withdrawing thiocarbonyl thio end groups, prepared via reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization employing benzylpyridin-2-ylthioformate (BPDF) as transfer agent. The resulting block copolymers have been analyzed via high-temperature size exclusion chromatography (SEC) as well as nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. The current system allows for the removal of the excess of the non-poly(ethylene) containing segment via filtration of the poly(ethylene)-containing block copolymer. However, the reaction temperatures need to be judiciously selected. Characterization of the generated block copolymers at elevated temperatures can lead – depending on the block copolymer type – to the occurrence of retro Diels-Alder processes. The present study thus demonstrates that RAFT-HDA ligation can be effectively employed for the generation of block copolymers containing poly(ethylene) segments.



Dr. C. Boisson, Dr. F. D'Agosto, E. Espinosa
Laboratoire de Chimie Catalyse Polymères et Procédés (C2P2),
Université de Lyon, Université Lyon 1, CPE Lyon, CNRS UMR 5265,
Equipe LCPP Bat 308F, 43 Bd du 11 Novembre 1918, F-69616
Villeurbanne, France
E-mail: boisson@lcpp.cpe.fr, dagosto@lcpp.cpe.fr

Prof. C. Barner-Kowollik, M. Glassner
Preparative Macromolecular Chemistry, Institut für Technische
Chemie und Polymerchemie, Karlsruhe Institute of Technology
(KIT), Engesserstr. 18, 76128 Karlsruhe, Germany
E-mail: christopher.barner-kowollik@kit.edu

^a **Supporting Information** for this article is available from the Wiley Online Library or from the author.

Introduction

The synthesis of block copolymers has attracted strong interest due to their applications for the construction of functional nanomaterials utilizing self-assembly at nanometer scales.^[1,2] The conjugation of end-functionalized polymers through orthogonal and efficient coupling reactions (via the *click* chemistry concept^[3]) is a powerful and widely used tool for the design of various macromolecular architectures.^[4–6] In today's polymer chemistry the copper catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC) is the most frequently employed *click* reaction.^[7,8] An alternative efficient coupling method is the hetero Diels–Alder (HDA) reaction between a diene end-functionalized polymer and the electron deficient dithioester end-group of a polymer synthesized by reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization.^[9,10] The use of cyclopentadienyl (Cp) capped polymers enables an ultra fast formation of block copolymers at ambient temperature via the RAFT–HDA approach.^[11] Cp-functional polymers can be prepared, for example, by substitution of the bromine end-group obtained by atom transfer radical polymerization (ATRP) using nickelocene as the source of the Cp unit.^[12]

Polyethylene (PE) is the most widely used thermoplastic worldwide and new PE-based materials are of great interest for academic as well as industrial researchers. Thus, the synthesis of functional polyolefins is an on-going challenge.^[13] One of the most promising strategies for the functionalization of PE is to take advantage of the catalyzed chain growth (CCG) or coordinative chain transfer polymerization (CCTP) concepts^[14] that allow for the introduction of versatile functional groups^[15] including reactive or polymerizable groups and initiators or controlling agents for other polymerization techniques. For example, highly functionalized PEs bearing thiol,^[16] iodine,^[17] azide,^[17] or amine^[17] end-groups were prepared using CCG on magnesium. Herein, we describe the synthesis of Cp end-functionalized PE (PE–Cp) applying the nickelocene method to iodo terminated PE (PE–I) and the formation of PE-*b*-poly(isobornyl acrylate) (PE-*b*-PiBoAc) and PE-*b*-polystyrene (PE-*b*-PS) block copolymers via RAFT–HDA chemistry.

Experimental Section

Materials

Benzylpyridin-2-ylthioformate (BPDF) was synthesized according to the literature.^[15] Styrene (Merck) and isobornyl acrylate (technical grade, Aldrich) were passed through a column of basic alumina (Acros) to remove inhibitor and stored at -19°C . 2,2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN, Sigma–Aldrich) was recrystallized twice from methanol and stored at -19°C . Trifluoroacetic acid (98%, Aldrich) and toluene (99.9%, Acros) were dried over molecular sieves under argon. Bis-(cyclopentadienyl) nickel (II) (Sigma–

Aldrich) and triphenylphosphine (98.5%, Sigma–Aldrich) were used as received. THF was purified using a Braun solvent purification system.

Analytical Techniques

High-resolution liquid NMR spectroscopy was carried on with a Bruker Avance II spectrometer operating at 250 MHz for ^1H nuclei. Spectra were obtained with a 5-mm QNP probe at 363 K. Polymer samples were examined as 10–15% w/w solutions. A mixture of tetrachloroethylene (TCE) and perdeuterobenzene (C_6D_6) (2:1 v/v) was used as solvent. Chemical shift values (δ) are given in ppm in reference to internal tetramethylsilane (TMS).

For the determination of the molecular weight distributions (MWD) of the RAFT prepared precursor polymers poly(styrene) and poly(iso-bornyl acrylate), size exclusion chromatography (SEC) analyses were performed with a system (Polymer Laboratories PL-GPC 50 Plus) comprising an auto injector, a guard column (PLgel Mixed C, 50 mm $\times$ 7.5 mm) followed by three linear columns (PLgel Mixed C, 300 mm $\times$ 7.5 mm, 5 μm bead-size) and a differential refractive index detector was employed. THF was used as the eluent at 40°C , with a flow rate of $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. The SEC system was calibrated using linear polystyrene standards ranging from 160 to $6 \times 10^6\text{ g mol}^{-1}$ and linear poly(methyl methacrylate) standards ranging from 700 to $2 \times 10^6\text{ g mol}^{-1}$. The resulting MWD were determined by universal calibration using Mark–Houwink parameters for PS ($K = 14.1 \times 10^{-5}\text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$, $\alpha = 0.7$)^[18] and PiBoAc ($K = 5.00 \times 10^{-5}\text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$, $\alpha = 0.725$)^[19] respectively.

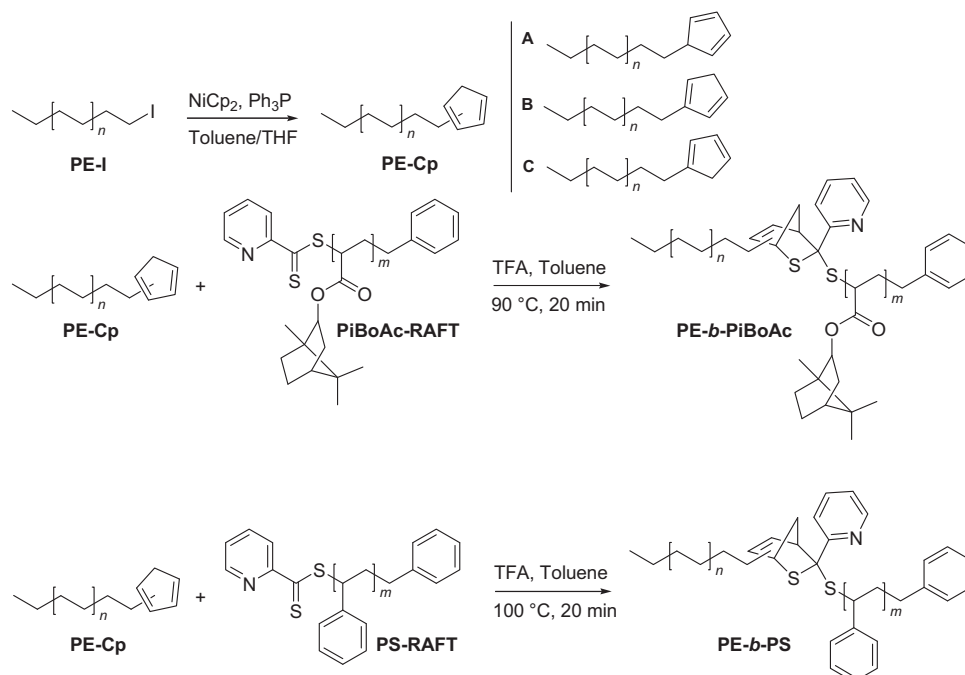
High-temperature SEC (HT-SEC) analyses were performed using a Waters Alliance GPCV 2000 chromatograph equipped with three columns (2 Styragel HT6E and 1 Styragel HT2). Samples ($1\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) eluted with 1,2,4-trichlorobenzene with a flow rate of $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ at 150°C . Online detection was performed by refractometric and viscosimetric measurements employing Waters equipments and PE standards for calibration.

RAFT Polymerizations

A mixture of BPDF, AIBN, and the monomer was deoxygenated by purging with nitrogen for 30 min. The polymerization reactions were performed at 60°C for 8 h (iBoAc) and 24 h (styrene), respectively. The reactions were stopped by chilling in an ice bath and exposure to oxygen. The resulting polymers were isolated by twofold precipitation in cold methanol. PiBoAc: $[\text{M}]_0/[\text{BPDF}]_0/[\text{AIBN}]_0 = 100:1:0.1\text{ } \bar{M}_n$ (THF-SEC) = $4\,600\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 1.10; PS: $[\text{M}]_0/[\text{BPDF}]_0/[\text{AIBN}]_0 = 600:1:0.2\text{ } \bar{M}_n$ (THF-SEC) = $6\,300\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 1.13.

Synthesis of PE–Cp

End functionalized cyclopentadienyl PE (PE–Cp) was obtained from PE–I^[14] (94% functionality, $\bar{M}_n = 1\,400\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 1.20, 1.0 g, 0.7 mmol) dissolved in a mixture of dry toluene (100 mL) and dry tetrahydrofuran (20 mL) at 90°C under argon atmosphere. In another flask bis(cyclopentadienyl)nickel(II) (530 mg, 2.8 mmol) and triphenylphosphine (37 mg, 1.4 mmol) were dissolved in dry



Scheme 1. General synthetic strategy for the preparation of cyclopentadienyl end-functionalized PE (PE-Cp) and the formation of PE-b-PiBoAc and PE-b-PS via HDA (click) conjugation.

tetrahydrofuran (10 mL). These two solutions were subsequently combined and the resulting mixture was heated to 90 °C for 4 h. The PE-Cp was then precipitated by addition of methanol at ambient temperature and the raw polymer was filtrated and dried ($\bar{M}_n = 1400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 1.20). Using the same procedure (PE-I, 91% functionality, $\bar{M}_n = 2800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 1.20) a PE-Cp of higher molecular weight was additionally prepared ($\bar{M}_n = 2800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 1.20).

Synthesis of PE-b-PiBoAc and PE-b-PS

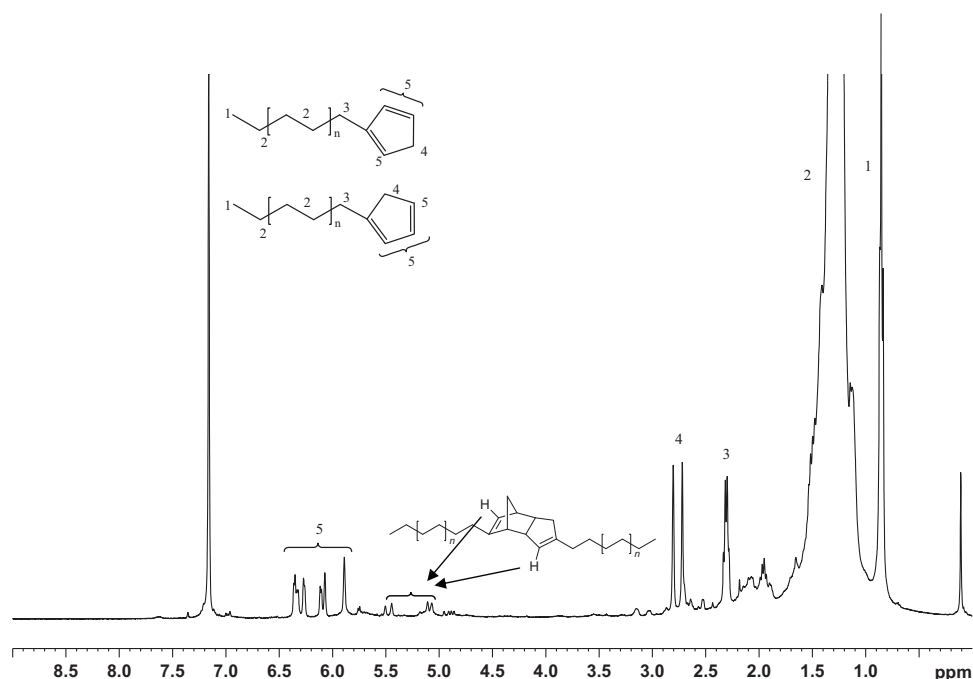
PE-Cp ($\bar{M}_n$ (HT-SEC) = 2800 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 1.20, 10 mg, 2.5 μmol of PE-Cp) was dissolved in dry toluene (10 mL) at 90 °C under argon atmosphere. PiBoAc-RAFT (24 mg, 3.5 μmol) was dissolved in dry toluene (10 mL). These two solutions were subsequently combined and the resulting mixture was heated to 90 °C for 10 min after which 15 μL of trifluoroacetic acid were added. The final mixture was refluxed under a dry argon atmosphere for 20 min. The mixture was then cooled to room temperature, and the raw polymer was recovered by filtration. In the case of PE-b-PS, the same procedure was employed, the reaction being, however, carried out at 100 °C in the presence of PE-Cp ($\bar{M}_n$ (HT-SEC) = 1400 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 1.20, 15 mg, 7.7 μmol) and PS-RAFT (48 mg, 7.5 μmol). PE-b-PS was recovered after evaporation of the solvent.

Results and Discussion

Synthesis of PE-Cp

The introduction of a diene at the end of PE was first envisioned by reacting iodo end functionalized PE (PE-I)

with the commercial Cp sodium salt (Na-Cp). The reaction was performed by an addition of a THF solution of NaCp to a toluene solution of PE-I at 90 °C. The complete characterization of the recovered polymer by ^1H NMR and HT-SEC (not depicted) showed a very poor functionalization and the formation of polysubstituted Cp rings. As reported in the case of methyl-Cp synthesis,^[20] the poor functionalization outcome was ascribed to the reactivity of the PE-based Cp anions that could be formed simultaneously by deprotonation of PE-Cp with NaCp followed by reaction with the yet unreacted PE-I. As an alternative, the recently reported nickelocene strategy^[9] (see Scheme 1) was employed to introduce Cp at the terminus of PE-I. The functionalization was successfully performed as shown by the absence of remaining PE-I in the ^1H NMR spectrum of the obtained product (see Figure 1) and the presence of new resonances assigned to the introduction of the Cp moiety. Two of the three possible isomers (A–C in Scheme 1) were obtained with an overall degree of functionalization of 72% calculated from the ratio of the integration values of the methyl end-group (1 in Figure 1) and the vinylic Cp-protons (5 in Figure 1). One should consider that the signal according to the methyl group overlaps with the PE backbone signal (2 in Figure 1) resulting in an increase of the integration value and thus the calculated functionality represents a lower boundary. Especially in the light of the later successful polymer–polymer conjugation results, the NMR determined end-group fidelities for PE-Cp should be treated with care. The absence of the isomer A can



■ Figure 1. ^1H NMR (250 MHz) spectra of PE-Cp ($\overline{M}_n = 1400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, PDI = 1.20) in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TCE}$: 1/2 V:V (512 scans, 363 K).

be explained by isomerization through a rapid [1,5]-sigmatropic shift into isomer B and C.^[21]

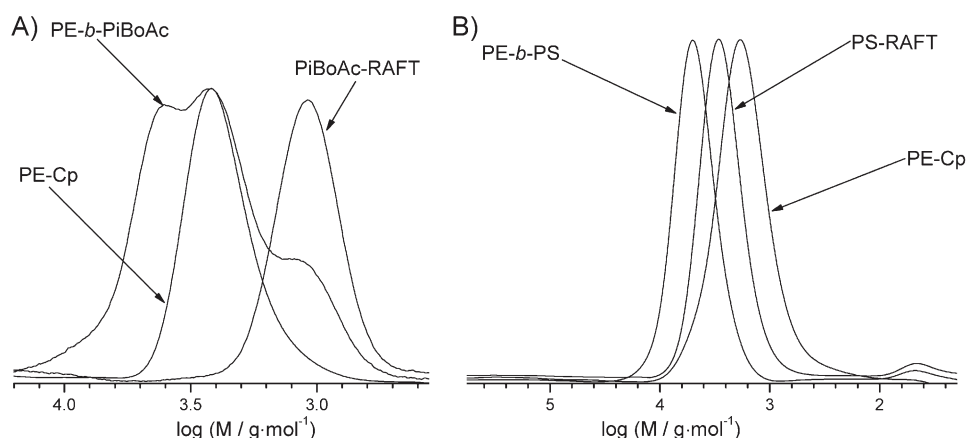
When performing post-polymerization modification reactions it is important that no other side reaction occurs that could lead to a broadening of the MWD or result in less well-defined structures than those featured by the starting materials. Indeed, we suspected that the two PE-Cp chains could react via self-Diels-Alder coupling under storage – even at ambient temperatures. To assess this possibility, PE-Cp was freshly analyzed by SEC after its preparation and after 6 months of storage in the solid state at ambient temperature. Figure S1 (Supporting Information) shows the comparison between the SEC chromatograms obtained before and after 6 months storage time. The SEC chromatograms of the starting PE-I and of the obtained PE-Cp are superimposable. It demonstrates the well-defined nature of the produced functionalized PEs and the apparent lack of detrimental effects associated with such an end group modification. However, when analyzing the same PE-Cp after 6 months, the obtained chromatogram displays a shoulder corresponding to a population exhibiting a molar mass twice the molar mass of the starting PE-Cp. Such a shoulder can also be detected if the chromatogram of fresh PE-Cp is examined in detail. A close inspection of the ^1H NMR spectrum presented in Figure 1 indeed indicates that very small resonances corresponding to vinylic protons are observed between 5.0 and 5.5 ppm. A similar ^1H NMR analyses performed on PE-Cp after 6 months of storage (not shown) revealed that these resonances strongly increased

showing that they are characteristic for the presence of self-Diels-Alder adduct. These observations confirm that the Diels Alder reaction between the Cp end rings is occurring in a PE-system on storage at ambient temperature and suggests that PE-Cp should be used as soon as possible after its preparation and be preferentially stored at low temperatures.

Synthesis of Poly(ethylene)-*block*-Poly(isobornyl acrylate) (PE-*b*-PiBoAc)

A temperature of 90 °C – compatible with the solubilization of PE in toluene – was employed to perform the HDA cycloaddition reaction between PE-Cp and PiBoAc-RAFT. The corresponding SEC data are given in Figure 2 together with the SEC traces of the starting PE-Cp and PiBoAc-RAFT. Residual PE-Cp and PiBoAc-RAFT can be observed in the final product. However, a new peak shifted toward higher molar mass values is observed which likely corresponds to the desired block copolymer.

The presence of residual homopolymers in the final product could be due to an incomplete Diels-Alder reaction. However, only PE containing polymers precipitate during the cooling of the toluene solution to ambient temperature so that only trace amounts of PiBoAc should be left in the material recovered by filtration. In addition, Barner-Kowollik and coworkers^[22] reported that the retro Diels-Alder reaction can occur at temperatures of close to 80 °C, regenerating the starting Cp and dithioformate containing

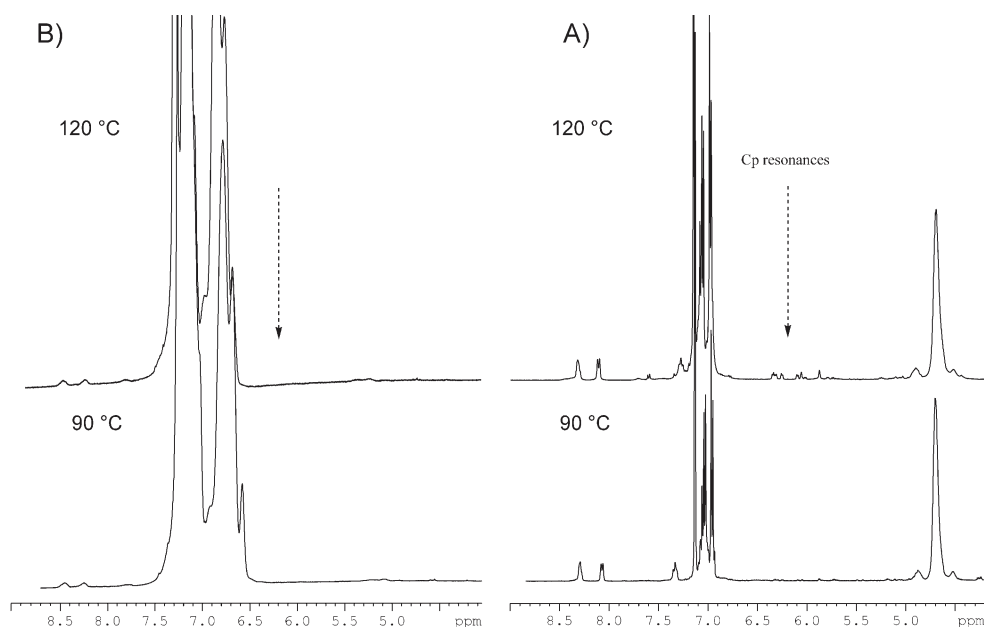


■ Figure 2. HT-SEC chromatograms of (A) PE-Cp, PiBoAc-RAFT, and PE-*b*-PiBoAc and (B) PE-Cp, PS-RAFT, and PE-*b*-PS.

reactants. In the present study, the SEC analyses are performed at 150 °C to solubilize the PE-based materials. This implies that a retro Diels-Alder reaction can potentially occur during SEC analysis. Additional ^1H NMR analysis was performed in a mixture of $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TCE}$ at 90 °C on the final product and is given in Figure S2 (Supporting Information). The presence of both PE and PiBoAc is evident, although the formation of a block copolymer cannot be deduced from the obtained spectrum. However, the resonances corresponding to the Cp ring in PE-Cp have completely disappeared confirming that the PE-Cp has completely reacted and that the retro Diels-Alder reaction is not operating at 90 °C, the temperature of the ^1H NMR analyses. The resonance at 3.5 ppm most likely corresponds to some hydrolysis of the

isobornyl moiety (proton in α position to the OH of the generated isobornyl alcohol).^[23]

To further investigate the possible occurrence of a retro Diels-Alder reaction under HT-SEC analyses conditions and the performance of the conjugation reaction, ^1H NMR spectroscopy was also carried out at 120 °C and compared to the same analysis performed at 90 °C (see Figure 3B). The areas corresponding to the aromatic protons of the Cp ring were compared for each analysis temperature. Signals corresponding to the formation of PE-Cp at elevated temperatures can be observed, indicating that the retro Diels-Alder reaction occurred at 120 °C. The last result rationalizes the above-mentioned observations in the case of SEC analyses of PE-*b*-PiBoAc and confirms that the



■ Figure 3. Comparison of ^1H NMR spectra of (A) PE-*b*-PS recorded at 90 °C (bottom) and at 120 °C (top) and of (B) PE-*b*-PiBoAc recorded at 90 °C (bottom) and 120 °C (top).

expected conjugation reaction is occurring between PE-Cp and PiBoAc-RAFT.

The synthesis of PE-*b*-PS was performed under the same conditions at 100 °C by reacting an equimolar amount of PS ($\bar{M}_n = 6\,300\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ and PDI = 1.13 (SEC-THF)) with the PE-Cp ($\bar{M}_n$ (HT-SEC) = 1 400 g · mol⁻¹, PDI = 1.2). The resonances corresponding to the two blocks are present in the ¹H NMR spectrum measured at 90 °C although no definitive evidence for the formation of the expected block copolymer can be given (Figure S3 of the Supporting Information). Again, the absence of resonances assigned to the Cp ring is the sign of the success of the reaction and that no retro Diels-Alder reaction is occurring under the analysis conditions.

The SEC analysis performed on the obtained product gave the chromatogram shown in Figure 2B. A significant shift is observed for the obtained product ($\bar{M}_n = 2\,500\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, HT-SEC) compared to the starting PE-Cp ($\bar{M}_n = 1\,400\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, HT-SEC) and PS-RAFT ($\bar{M}_n = 2\,000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, HT-SEC). No residual PS-RAFT is observed in the final product. Residual PE that should reflect around 30% of unfunctionalized PE in PE-Cp should be observed in the final product and may be overlapped with the produced block copolymer. The accuracy of the determination of the functionalization degree of the PE that was mentioned above can additionally play a role. If the functionality is higher than calculated – a likely possibility – less PE would remain after the conjugation reaction which would explain that no remaining PE and PS is detected via SEC.

To further confirm the fact that no retro Diels-Alder occurred, a ¹H NMR analysis of PE-*b*-PS was performed at 120 °C and compared to the spectrum recorded at 90 °C (see Figure 3A). No resonance corresponding to the re-generation of Cp rings after a retro Diels-Alder reaction was observed. This result confirmed that the expected conjugation reaction is occurring between PE-Cp and PS-RAFT. These last results show the success of the conjugation reaction, yet also highlight a drastic influence of the nature of the connected segments on both the Diels-Alder and the retro Diels-Alder reactions.

Conclusion

The synthesis of Cp end functionalized poly(ethylene) was successfully performed by reacting bis(cyclopentadienyl)-nickel(II) with PE-I. The recovered PE containing a diene end functionality was subsequently employed in HDA conjugation reactions with PiBoAc-RAFT and PS-RAFT. The success of the reaction was shown by complete reaction of PE-Cp in both cases. Retro Diels-Alder reactions were detected with PE-*b*-PiBoAc at elevated temperature, yet not in the case of PE-*b*-PS which was analyzed by HT-SEC at 150 °C. The HT-SEC traces showed a shift of the distribution

of the block copolymer in comparison with starting building blocks.

The performance of the reaction was not shown by direct characterizations such as SEC in the case of PE-*b*-PiBoAc due to the retro Diels-Alder reaction occurring under the analyses conditions that were required due the nature of the targeted block copolymers (PE is crystalline and insoluble). The retro Diels-Alder did not occur in the case of PE-*b*-PS and quantitative block copolymer formation is indicated by a clear shift of the MWD to higher molecular weights in HT-SEC.

Acknowledgements: E. E acknowledged the financial supports from CONACYT programs. Olivier Boyron (C2P2, LCPP Team) is acknowledged for high-temperature SEC analyses. C. B.-K. is grateful for continued support from the Karlsruhe Institute of Technology (KIT) in the context of the Excellence Initiative for leading German universities as well as the German Research Council (DFG) and the Ministry of Arts and Science of the state of Baden-Württemberg. M. G. acknowledges a PhD scholarship from the Landesgraduiertenförderung Baden-Württemberg.

Received: May 10, 2011; Revised: June 5, 2011; Published online: DOI: 10.1002/marc.201100310

Keywords: cyclopentadienyl capped polymers; hetero Diels-Alder cycloaddition; poly(ethylene); reversible addition fragmentation chain transfer

- [1] H.-C. Kim, S.-M. Park, W. D. Hinsberg, *Chem. Rev.* **2009**, *110*, 146.
- [2] J. K. Kim, S. Y. Yang, Y. Lee, Y. Kim, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1325.
- [3] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- [4] R. K. Iha, K. L. Wooley, A. M. Nyström, D. J. Burke, M. J. Kade, C. J. Hawker, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5620.
- [5] A. J. Inglis, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1247.
- [6] C. Barner-Kowollik, F. E. Du Prez, P. Espeel, C. J. Hawker, T. Junkers, T. Schlaad, W. Van Camp, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 60.
- [7] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 952.
- [8] B. S. Sumerlin, A. P. Vogt, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1.
- [9] J. Inglis, S. Sinnwell, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4120.
- [10] S. Sinnwell, A. J. Inglis, T. P. Davis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Chem. Commun.* **2008**, *17*, 2052.
- [11] A. J. Inglis, S. Sinnwell, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2411.
- [12] A. J. Inglis, T. Paulöhr, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2009**, *43*, 33.
- [13] T. C. Chung, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 39.

- [14] [14a] R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2764; [14b] L. R. Sita, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2464; [14c] F. D'Agosto, C. Boisson, *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1.
- [15] J. Mazzolini, E. Espinosa, F. D'Agosto, C. Boisson, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 793.
- [16] J. Mazzolini, I. Mokthari, R. Briquel, O. Boyron, F. Delolme, V. Monteil, D. Bertin, D. Gigmes, F. D'Agosto, C. Boisson, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7495.
- [17] R. Briquel, J. Mazzolini, T. Le Bris, O. Boyron, F. Boisson, F. Delolme, F. D'Agosto, C. Boisson, R. Spitz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9311.
- [18] C. Strazielle, H. Benoit, O. Vogl, *Eur. Polym. J.* **1978**, *14*, 331.
- [19] B. Dervaux, T. Junkers, M. Schneider-Baumann, F. E. Du Prez, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 6641.
- [20] S. MacLean, P. Haynes, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 2343.
- [21] [21a] S. MacLean, P. Haynes, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 2329; [21b] S. MacLean, P. Haynes, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 2313.
- [22] [22a] A. J. Inglis, L. Nebhani, O. Altintas, F. G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5515; [22b] T. Paulöhr, A. J. Inglis, C. Barner-Kowollik, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2788; [22c] M. Glassner, J. P. Blinco, C. Barner-Kowollik, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 83.
- [23] B. Dervaux, W. Van Camp, L. Van Renterghem, F. E. Du Prez, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 1649.

Copyright WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69469 Weinheim, Germany, 2011.

Supporting Information

for *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, 32, 1447.

Synthesis of Cyclopentadienyl Capped Polyethylene and Subsequent Block Copolymer Formation via Hetero Diels-Alder (HDA) Chemistry

Edgar Espinosa,¹ Mathias Glassner,² Christophe Boisson,^{1}*

Christopher Barner-Kowollik^{2} and Franck D'Agosto^{1*}*

1. Université de Lyon, Univ. Lyon 1, CPE Lyon, CNRS UMR 5265, Laboratoire de Chimie Catalyse
Polymères et Procédés (C2P2), Equipe LCPP Bat 308F, 43 Bd du 11 Novembre 1918, F-69616
Villeurbanne, France

2. Preparative Macromolecular Chemistry, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie,
Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Engesserstr. 18, 76128 Karlsruhe, Germany

Corresponding Authors: F. D'Agosto (dagosto@lcpp.cpe.fr); C. Boisson (boisson@lcpp.cpe.fr); C.
Barner-Kowollik (christopher.barner-kowollik@kit.edu).

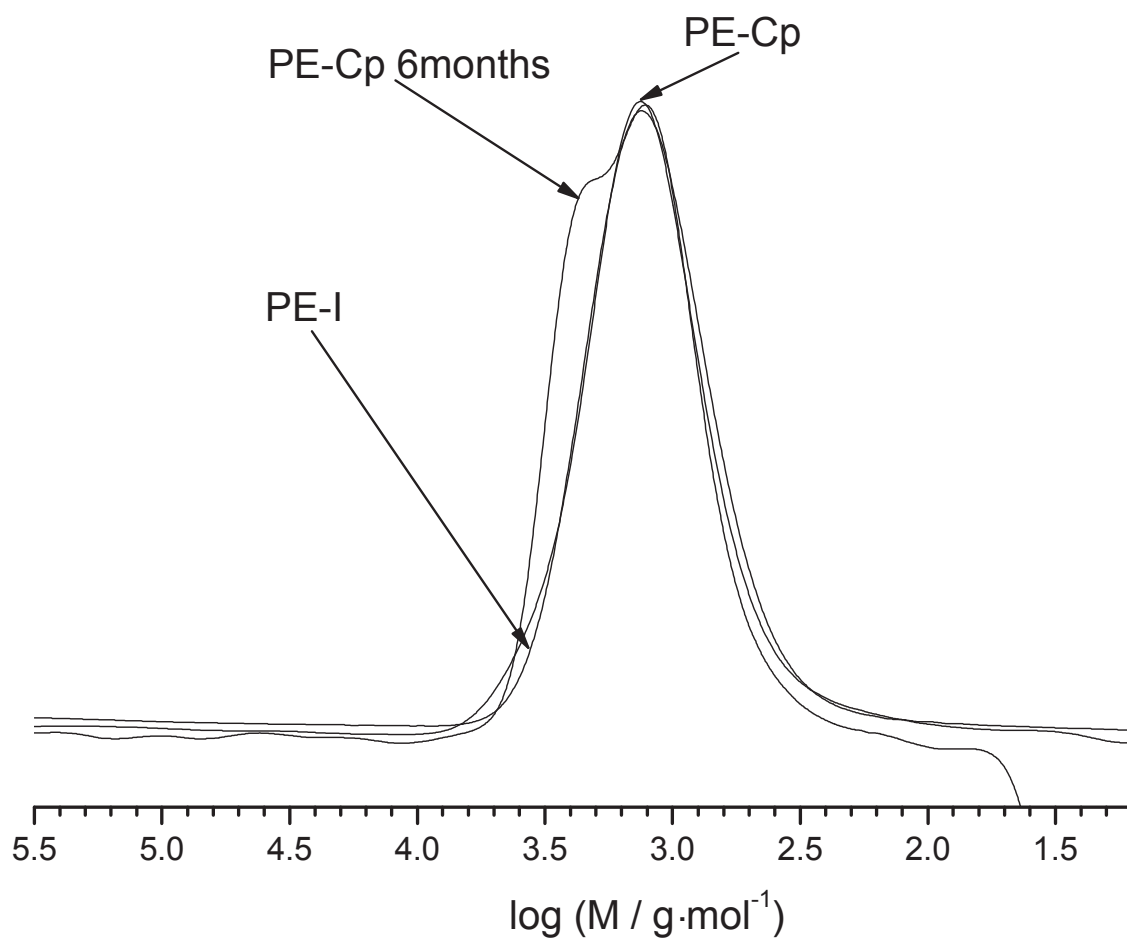


Figure S1. Overlay of high temperature SEC of PE-Cp, PE-Cp after 6 months at ambient temperature and PE-I.

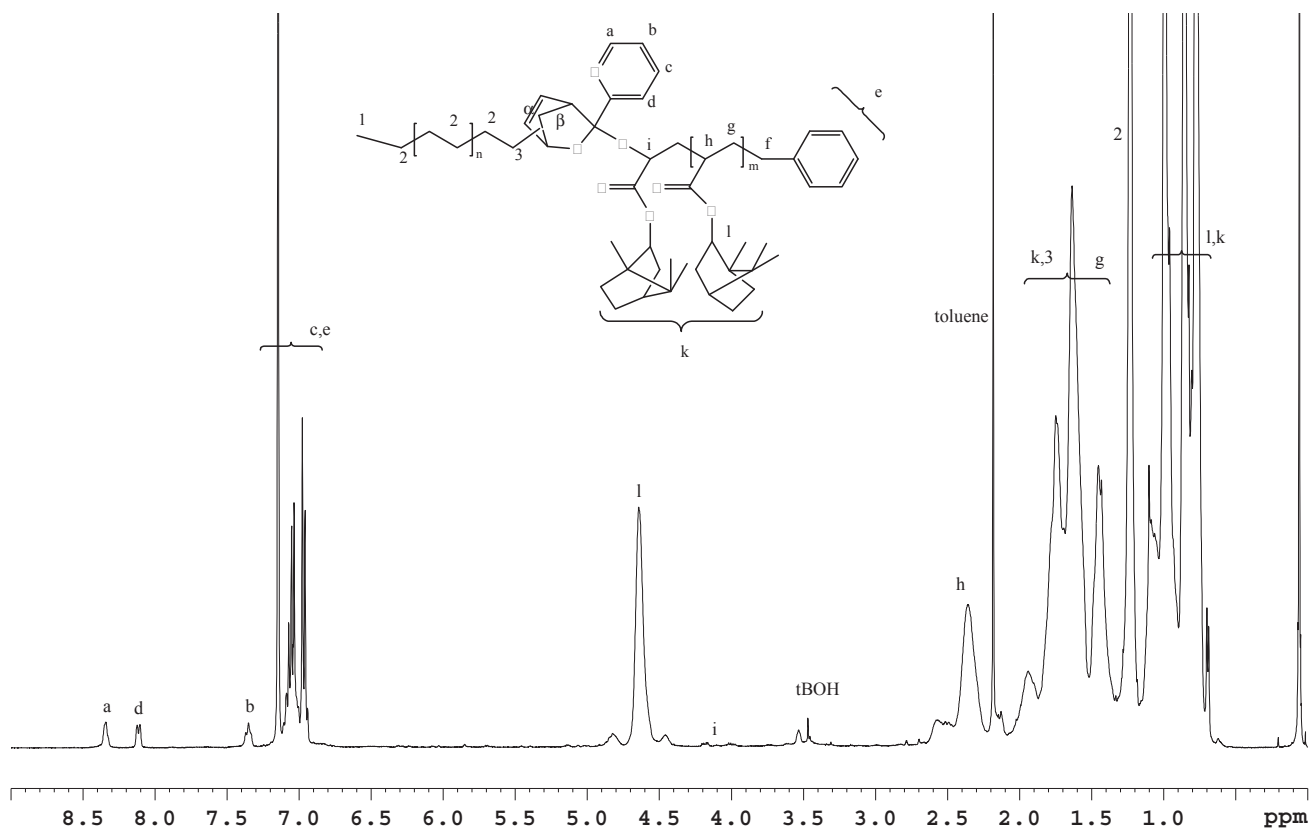


Figure S2. ^1H NMR (250 MHz) spectrum of PE- β -PiBoAc (run at 90 °C), in C_6D_6 / TCE $\frac{1}{2}$ V:V (512 scans, 363K).

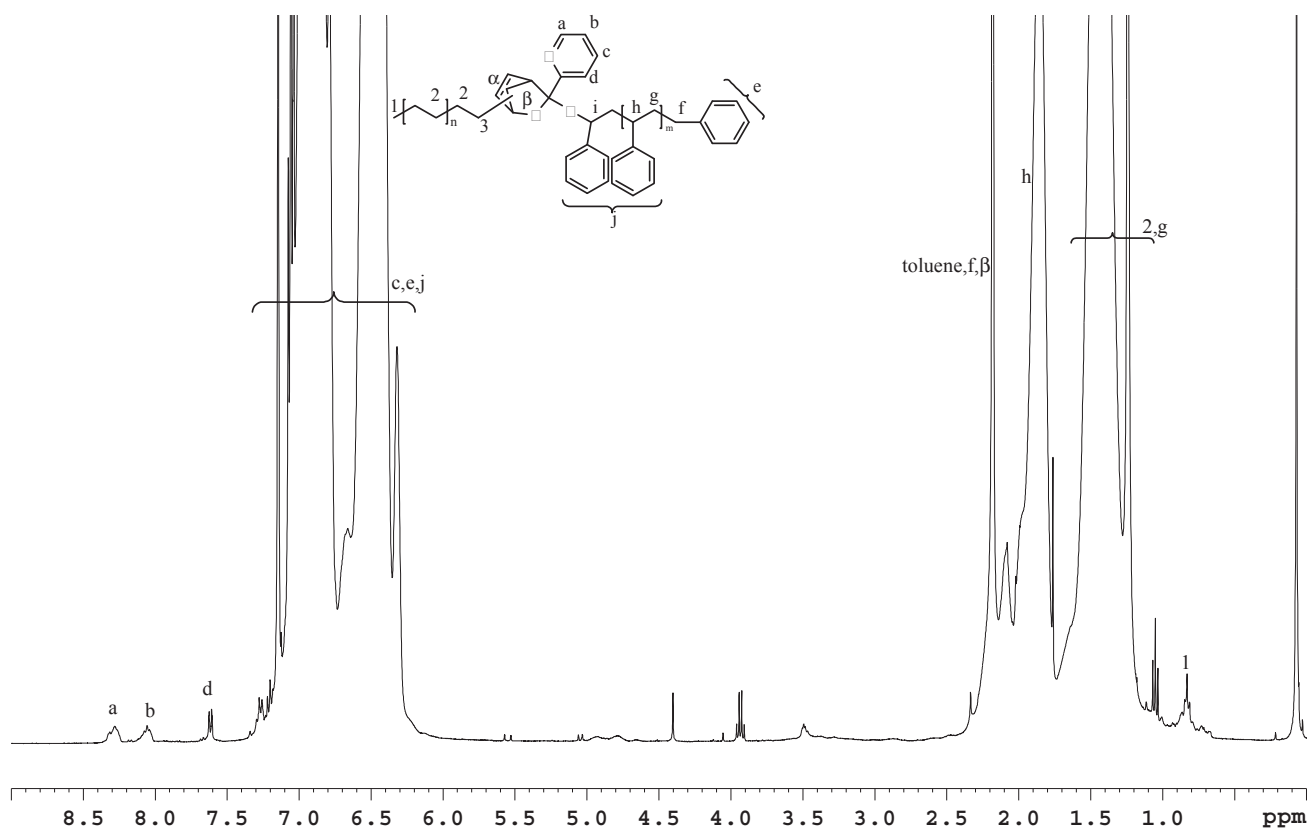


Figure S3. ^1H NMR analyses (250 MHz) of PE- $\square$ PS, in C_6D_6 / TCE $1/2$ V:V (512 scans, 363K).

Synthesis of Polyethylene-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes via a Peroxide-Initiating Radical Coupling Reaction and by Using Well-Defined TEMPO and Thiol End-Functionalized Polyethylenes

SOHAIB AKBAR,¹ EMMANUEL BEYOU,¹ PHILIPPE CHAUMONT,¹ JÉRÔME MAZZOLINI,² EDGAR ESPINOSA,² FRANCK D'AGOSTO,² CHRISTOPHE BOISSON²

¹Université de Lyon, Lyon, F-69003, France, Université Lyon 1, Lyon, F-69003, France, CNRS UMR5223, Ingénierie des Matériaux Polymères: Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux, 15 boulevard Latarget, F-69622 Villeurbanne, France

²Université de Lyon, Université Lyon 1, CPE Lyon, CNRS, UMR 5265, Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2), LCPP group, 43, Bd. du 11 Novembre 1918, F-69616 Villeurbanne, France

Received 3 September 2010; accepted 19 November 2010

DOI: 10.1002/pola.24508

Published online 3 January 2011 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

ABSTRACT: Polyethylene (PE), alkoxyamine- and thiol-terminated PEs (PE-TEMPO and PE-SH, respectively) can be converted to macroradicals using a peroxide, a thermal cleavage of the alkoxyamine and a hydrogen transfer reaction of the thiol, respectively. The addition of these macroradicals to multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) were compared by performing grafting reactions at 160 °C in 1,3-dichlorobenzene as solvent. Raman spectroscopy was utilized to follow the introduction of PE on the MWCNTs' surface while thermogravimetric and elemental analysis indicated the extent of this grafting. The grafting ratio was found to be in the range of 19–36 wt %. PE-functionalized MWCNTs were imaged by transmission elec-

tronic microscopy showing a PE layer with various thicknesses covering the surface of nanotubes. It was found that higher levels of grafting were obtained using PE-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy and PE-SH rather than a radical grafting reaction in which dicumyl peroxide, PE, and MWCNTs were reacted. © 2011 Wiley Periodicals, Inc. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 49: 957–965, 2011

KEYWORDS: DCP; end-functionalized polyethylene; hydrogen abstraction; modification; MWCNTs; nanocomposites; polyethylene (PE); radical grafting; radical scavenger; TEMPO

INTRODUCTION Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes (CNTs) have attracted much attention because of the excellent mechanical, electrical, and thermal properties of CNTs.^{1–4} Simple melt compounding is often difficult to achieve because CNTs tend to form agglomerates during processing of composites. Indeed, CNTs form clusters as very long bundles because of the high surface energy and the stabilization by numerous of π – π electron interactions among the tubes. The mechanical properties of polyethylene (PE) reinforced by CNTs do not improve significantly because the weak polymer–CNT interfacial adhesion prevents efficient stress transfer from the polymer matrix to CNT.^{5–7} A strategy for enhancing the compatibility between nanotubes and polyolefins consists in functionalizing the sidewalls of CNT with polymers either by a “grafting to” or a “grafting from” approach. The “grafting from” approach involves the growth of polymers from CNT surfaces via in situ polymerization of olefins initiated from chemical species immobilized on the CNT. As an example, Ziegler–Natta or metallocene catalysts for ethylene polymerization can be immobilized on nanotubes to grow PE chains from their surface. However, covalent linkages or strong interactions between PE chains and

nanotubes cannot be created during polymerization.^{8–11} The “grafting to” approach is usually based on a radical process and requires the synthesis of a polymer with reactive groups¹² or the use of a radical precursor.^{13,14} In a subsequent reaction, the polymer chain is attached to the surface of nanotubes generally by addition reactions. Typically, peroxides are used as hydrogen abstractors to chemically react with polyolefins in the molten state. The radicals formed in the decomposition process must be able to abstract hydrogen atoms from the polyolefin to form macro radicals that can react with unsaturated systems.^{13,14} This grafting reaction has been previously described with a model compound approach involving a radical grafting reaction between a set of model alkyl radicals (formed by reaction of peroxide-derived alkoxy radicals with low molecular weight alkanes) and multiwalled CNTs (MWCNTs).^{15,16} Recently, D'Agosto and Boisson^{17–21} developed new strategies that rely on a one step in situ functionalization reaction within an ethylene polymerization reactor to introduce a variety of functional groups including alkoxyamine^{17–19} and thiol^{19,21} functions at the end of PE chains. Di-polyethylenyl magnesium compounds (MgPE₂) were prepared using a neodymium

Additional Supporting Information may be found in the online version of this article. Correspondence to: E. Beyou (E-mail: beyou@univ-lyon1.fr)
Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 49, 957–965 (2011) © 2011 Wiley Periodicals, Inc.

TABLE 1 List of Samples According to the Experimental Conditions

Sample	Description	Acronym	Composition of Reactants
1	Branched LDPE	PE _c	LDPE ($M_w = 90,000$ g/mol): 1 g; DCP: 0.03 g; solvent, DCB: 50 mL
2	MWCNTs functionalization by LDPE using DCP	PE- <i>g</i> -MWCNTs	MWCNTs: 50 mg; LDPE ($M_w = 90,000$ g/mol): 1 g; DCP: 0.03 g; solvent, DCB: 50 mL
Samples 2-A and 2-B were prepared with linear PE having $M_n = 1490$ g/mol and $M_n = 770$ g/mol, respectively instead of LDPE.			
3	MWCNTs functionalization by LDPE using DCP and TEMPO	PE-TEMPO- <i>g</i> -MWCNTs	MWCNTs: 50 mg; LDPE ($M_w = 90,000$ g/mol): 1 g; DCP: 0.03 g; TEMPO: 0.25 g; solvent, DCB: 50 mL
4	MWCNTs grafted via TEMPO-functionalized PE	PE _{f-TEMPO} - <i>g</i> -MWCNTs	MWCNTs: 50 mg; PE _{f-TEMPO} ($M_n = 1400$ g/mol): 1 g; solvent: DCB, 50 mL
5	MWCNTs grafted via SH-functionalized PE	PE _{f-SH} - <i>g</i> -MWCNTs	MWCNTs: 50 mg; DCP: 0.03 g; PE _{f-SH} ($M_n = 820$ g/mol): 1 g; solvent, DCB: 50 mL

metallocene complex which catalyzed PE chain growth on magnesium compounds. MgPE₂ was in situ reacted with 2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxy (TEMPO) radical or elemental sulfur to provide a macroalcoxyamine (PE-TEMPO) and polysulfur-based product (PE-S_n-PE) respectively. Polymers were recovered by simple precipitation. PE-SH was obtained by simple reduction of PE-S_n-PE. According to these results, we plan to investigate a strategy based on the use of those PEs to generate radical-terminated chains formed either by thermal loss of a nitroxide (PE-TEMPO) or H-abstraction onto a thiol (PE-SH) and graft them onto CNTs. Indeed, Lou²² showed an efficient attachment of poly(2-vinylpyridine) (P2VP) end-capped by TEMPO to CNT side-walls by heating of TEMPO-terminated P2VP. Using the same strategy, Liu²³ functionalized shortened CNTs with polystyrene (PS) and poly[(*tert*-butyl acrylate)-*b*-styrene] and Wang²⁴ grafted poly(4-VP-*b*-styrene) onto CNTs.

Experiments reported here assess the thermal decomposition of TEMPO-terminated PE at 160 °C to generate radical-terminated chains and graft them to MWCNTs. A second method to graft PE onto CNT involving the use of dicumyl peroxide (DCP) in the presence of thiol-terminated PE is also described. These functionalization approaches have been compared with the reaction in which unfunctionalized PE is grafted onto CNT in the presence of DCP and TEMPO. In addition, the grafting of PE chains is discussed with the help of transmission electronic microscopy (TEM) images.

EXPERIMENTAL

Materials

A commercial low density polyethylene (LDPE) brand Fina-theneTM (Fina Chemicals, Belgium, $M_w = 90,000$ g/mol; density = 0.92 g cm⁻³) was used in this study. Home-made lin-

ear PE with $M_n = 1490$ g/mol [polydispersity index (PDI) = 1.2] and $M_n = 770$ g/mol (PDI = 1.1) were synthesized using the catalytic system (C₅Me₅)₂NdCl₂Li(OEt)₂/(*n*-Bu)(*n*-Oct)Mg. End-functionalized PE (PE-TEMPO, 57% TEMPO functionalized, $M_n = 1400$ g/mol and PE-SH, 78% SH functionalized, $M_n = 820$ g/mol, PDI = 1.2) used in this study were prepared according to previously reported procedures.^{17,21} Melting temperatures in the range of 116–118 °C and crystallinity of 65% and 81% were determined from the DSC endotherms of PE-TEMPO and PE-SH, respectively. We obtained melting temperatures in the range of 116–118 °C and crystallinity of 65% and 81% for PE-TEMPO and PE-SH, respectively. MWCNTs (GraphistrengthTM C100) were kindly furnished by ARKEMA, France. DCP (Sigma-Aldrich, France; 99% pure) was used as initiator. TEMPO, supplied by Sigma-Aldrich, France, was used as radical scavenger. Dimethylformamide (Sigma-Aldrich, France; 99% pure) and dichlorobenzene (DCB, Sigma-Aldrich, France; 99% pure) were used as solvents.

PE Grafting onto MWCNTs via Peroxide

Description of samples and composition of reactants are given in Table 1. Grafting reactions were carried out in glass reactors. To prepare PE-*g*-MWCNTs, DCP (0.03 g/0.11 mmol) and LDPE (1 g/0.011 mmol) were mixed in 50 mL of DCB along with 50 mg of MWCNTs. The mixture was then sonicated for 1 min and degassed by four freeze-pump-thaw cycles. Grafting reactions were carried out under constant stirring and heating at 160 °C for 6 h. At the end of the reaction, PE-grafted MWCNTs were collected by centrifugation (11,000 rpm, 10 min) and subsequent filtrations. PE/TEMPO-*g*-MWCNTs were prepared along the similar lines with the additional presence of TEMPO, that is, 0.25 g (1.6 mmol). Purification of grafted nanotubes was performed by

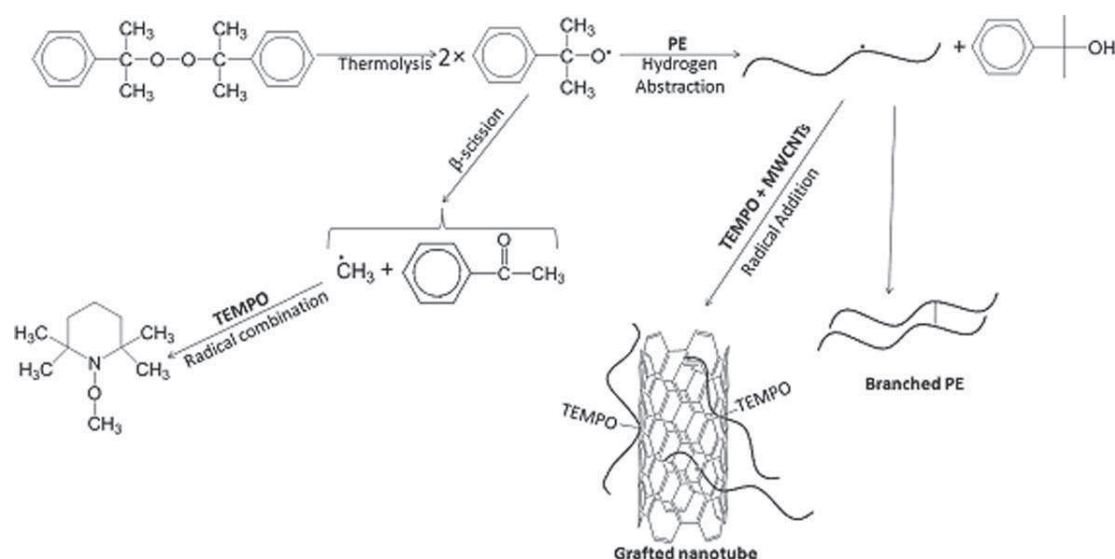


FIGURE 1 Reaction scheme for PE grafting onto MWCNTs with TEMPO as a radical scavenger.

Soxhlet extraction with DCB as solvent for 24 h. Solid materials and filtrates were collected and characterized.

PE Grafting onto MWCNTs via End-Functionalized PE

PE-grafted nanotubes were prepared by mixing 1 g (1 mmol) of PE-TEMPO and 50 mg of MWCNTs in 50 mL of DCB in a Schlenk-type reactor. Similarly, to perform PE grafting using thiol-functionalized PE, 0.03 g (0.11 mmol) of DCP and 1 g (1.02 mmol) of PE-SH were added in 50 mL of DCB together with 50 mg of MWCNTs. After sonication for 1 min, the mixture was degassed by three freeze–thaw cycles. The reactors were then placed in an oil bath at 160 °C for 8 h. At the end of the reaction, the solids were filtered out and dried in vacuum at 80 °C for 48 h. Purification of PE-grafted nanotubes was carried out by Soxhlet extraction for 24 h using DCB as solvent.

Characterization

Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out with a DuPont Instruments TGA 2950 thermobalance, controlled by a TC10A microprocessor. Samples were heated at 20 °C/min under a nitrogen flow (100 mL/min).

Pyrolysis–Gas Chromatography–Mass Spectrometry (Py–GC–MS)

Samples were pyrolyzed by gradual heating up to 700 °C, and the resulting fragmented products were analyzed by GC–MS. GC–MS was performed with an Agilent 6890 series GC system equipped with a HP-5 ms (5%-phenyl)-methylpolysiloxane (ref. 19091S-433). The injector was at 250 °C, and the temperature programme followed was 50–310 °C at 20 °C/min. Injection and detection by MS were carried out at 280 °C.

The Raman spectra of pristine and PE-grafted nanotubes were obtained by a Horiba Jobin-Yvon LabRAM ARAMIS Raman confocal microscope (632.8 nm, Aramis CRM, Horiba Jobin Yvon, Edison, NJ). A 50 $\times$ objective was used to focus a 18.5-mW He–Ne laser light onto the sample surface with a spot size of about 1 μm .

Elemental analyses (EA) were carried out to determine the contents of H and N (Analyzer: LECO SC144, Service central d'analyse du CNRS, Vernaison, France).

Sonication was accomplished using Vibracell™ 75041 apparatus (Biorblock Scientific, Illkirch, France) set at 40% of 750 W for 30 s.

DSC measurements were performed on a DSC 2920 apparatus (TA Instruments). The samples were scanned from 40 to 170 °C at a heating rate of 25 °C/min.

TEM was carried out with a Philips CM-120 microscope (Philips Consumer Electronics BV, Eindhoven, The Netherlands) operated at 80 keV.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of PE-Grafted Nanotubes via Reaction of Peroxide-Derived Radicals with PE (With and Without TEMPO)

Mylvaganam and Zang²⁵ have predicted with the aid of a quantum mechanics analysis that covalent bond formation between alkyl radicals and CNTs is energetically favorable; and that this reaction may take place at multiple sites of nanotubes. Hence, one way to improve the load transfer of CNTs/PE composite via chemical bonds at the interface is to use free-radical generators such as peroxide in conjunction with preformed PE or to perform in situ polymerization in the presence of nanotubes. Recently, we have described the “grafting to” method with a model compound approach involving a radical grafting reaction induced by mixing peroxide-derived alkoxy radicals, pentadecane, and MWCNTs.¹⁵ Alkyl radicals produced from pentadecane are good representatives of linear PE chain radicals. This strategy is based on the formation of multiple covalent bonds between PE chain radicals and nanotubes. Figure 1 sums up the main reactive pathways for free radical grafting of PE onto MWCNTs with DCP as initiator and TEMPO as radical scavenger. The

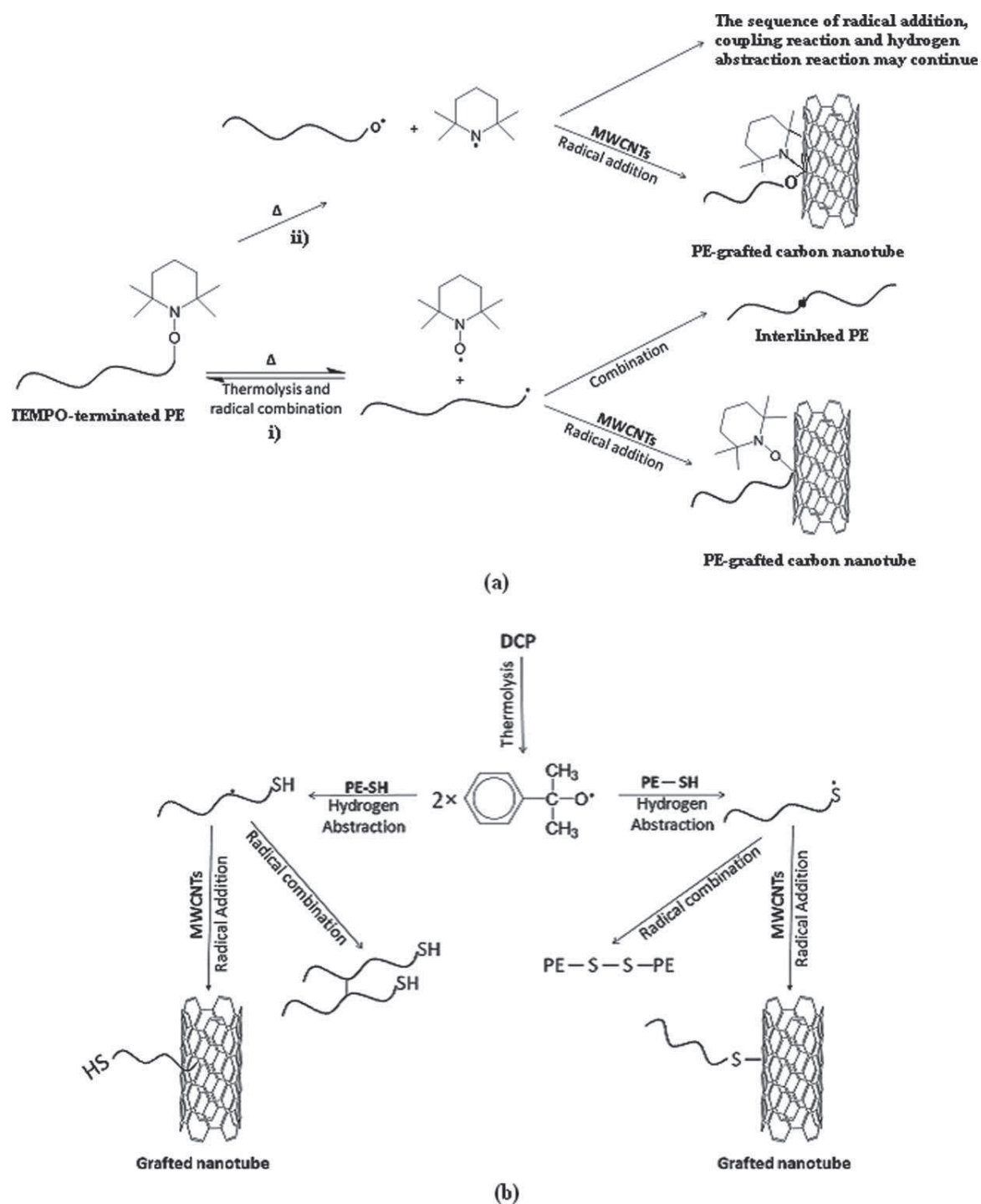


FIGURE 2 Reaction scheme for end functionalized PE grafting onto MWCNTs: (a) via PE-TEMPO; (b) via PE-SH.

main step is the formation of DCP-derived alkoxy radicals that abstract hydrogen from the PE backbone. However, the alkoxy radicals can undergo additional reactions including β -scission leading to the formation of methyl radicals.^{26,27} These latter preferentially induce coupling reaction or attack onto the sp^2 carbon of the MWCNTs whereas cumyloxyl radicals are more prone to hydrogen abstraction from

PE.²⁸ The formed PE-based radicals are able to react with MWCNTs by radical addition onto sp^2 carbons of the MWCNTs (Fig. 1) and with other radical species via the common radical-radical coupling reactions. According to Johnston,^{29,30} coupling reactions are four times more prone to happen than scission reactions, when using poly(ethylene-co-1-octene) in the presence of DCP at 160 °C. Thus, we assume

that for PE-based radicals' scission reactions may be disfavored. As discussed recently using a model compound approach,³¹ the presence of TEMPO radicals creates competitive combinations reactions that are actually reversible reactions which may favor the addition of PE-based radicals to MWCNTs (Fig. 1).

Synthesis of PE-Grafted Nanotubes via End-Functionalized PE

In recent studies, the production of PE chains carrying alkoxyamine^{17–20} and thiol²¹ end groups has been described. The C—ON bond of PE-TEMPO is expected to be thermally cleaved to release PE macroradical that add to MWNTs by a radical addition pathway [Fig. 2(a), pathway i]. The reversible termination of the PE chain is the key step for reducing the overall concentration of the radical chain end. The extremely low concentration of reactive chain ends is expected to minimize irreversible termination reactions, such as combination or disproportionation.³² The C—ON bond in N-alkoxyamines is usually considered as the most labile. However, it is worth mentioning here that the competitive CO—N bond cleavage must be also considered at high temperatures^{33,34} [Fig. 2(a), pathway ii]. This pathway is not reversible and leads to two reactive radicals which are both able to initiate radical reactions. For *n*-hexyl-TEMPO (model for PE-TEMPO chains), it was found that the bond dissociation enthalpy (BDE) of the CO—N bond was lower than the BDE (C—ON).³³ Whatever the pathway, we investigate a strategy based on the use of PE radical-terminated chains that could be formed by thermal activation at 160 °C. Indeed, in previous papers^{15,31} describing the grafting of pentadecane onto MWCNTs, we demonstrated that optimal radical grafting occurred at 160 °C. According to the literature,³⁵ a thermal cleavage of the C—ON bond at 160 °C for TEMPO-terminated PE should be too slow whereas a thermal cleavage of the CO—N bond could occur.

Thiol-terminated PE has been also grafted onto CNTs using a similar procedure. In the presence of DCP-derived radicals and MWCNTs, thiol radicals are formed and are expected to react by radical addition onto sp^2 carbon of the MWCNTs [Fig. 2(b)].

For clarity sake, it should be mentioned that the possibility of PE chains to have multiple radicals is not represented in Figure 2.

Qualitative Evidence for Covalent Sidewall Functionalization: Raman Analysis

First, it should be mentioned that blank experiments have been done to check the efficiency of the nongrafted PE washing procedure by Soxhlet extraction with DCB as solvent and we observed that PE and PE-SH were completely removed from MWCNTs when DCP is not added in the reaction media.

Raman spectroscopy can give direct evidence for covalent sidewall functionalization.^{36–38} Gao et al.³⁹ reported the analyses by Raman spectroscopy of polymer coating on MWCNTs may lead to the observation of three different signals: (1) only CNT signals are detectable if the polymer layer is trans-

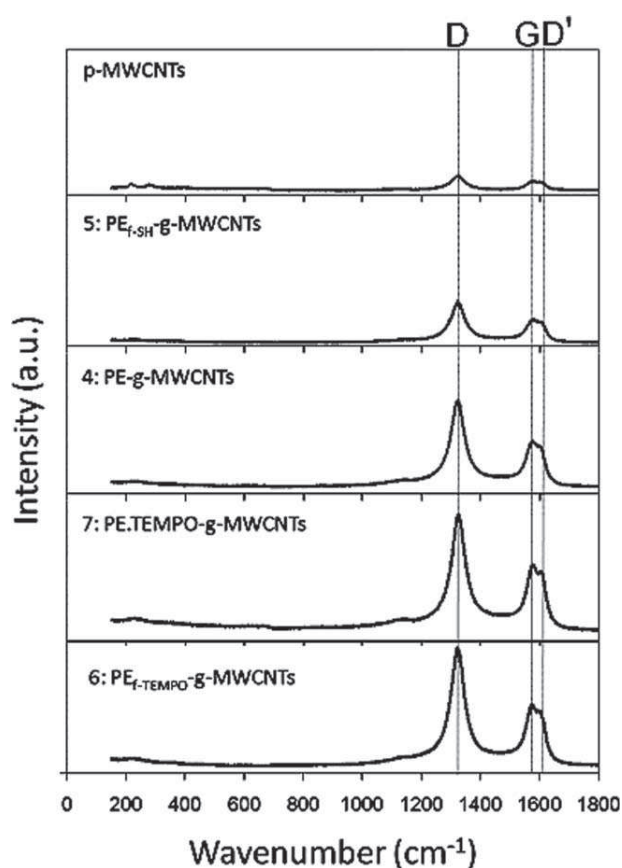


FIGURE 3 Raman spectra of pristine and various functionalized nanotubes. Variations in D band — 1330 cm^{-1} ; G band — 1583 cm^{-1} ; and D' — 1608 cm^{-1} are visible.

parent; (2) only polymer signals are present if the polymer layer can absorb and reflect the whole excitation energy; and (3) no signals or a strong photoluminescence can be observed if there is energy transfer between nanotubes and polymer chains or if the coated polymer changes the electronic property of CNTs. The Raman spectra of CNTs usually exhibit three characteristic bands: the tangential stretching G mode (1500–1600 cm^{-1}), the D mode ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), and the radial breathing modes (RBMs) (100–400 cm^{-1}).⁴⁰ Raman spectra of p-MWCNTs (Fig. 3) show two main peaks around 1330 and 1583 cm^{-1} , corresponding to D band (the disordered graphite structure) and G band (sp^2 -hybridized carbon), respectively. A typical additional Raman band, D', just after G band is only observed for MWCNTs. Similar to the D band, D' is a double-resonance Raman feature induced by disorder, defects, or ion intercalation between the graphitic walls. Some authors used G to D area ratios rather than intensity which is a better indicator as it covers both height and width of the Raman peaks.⁴¹ Table 2 shows the area ratios of D to G band, and D' to G band. For samples 2–5, the corresponding area ratios are larger than that of as-received pristine carbon nanotubes. Increases in these ratios are indicative of structural defects in MWCNTs' surface due to covalent bonding with PE. Another interesting feature is

TABLE 2 Area Ratios of D and G Bands in Raman Spectra for Pristine and Various PE-Grafted Nanotubes

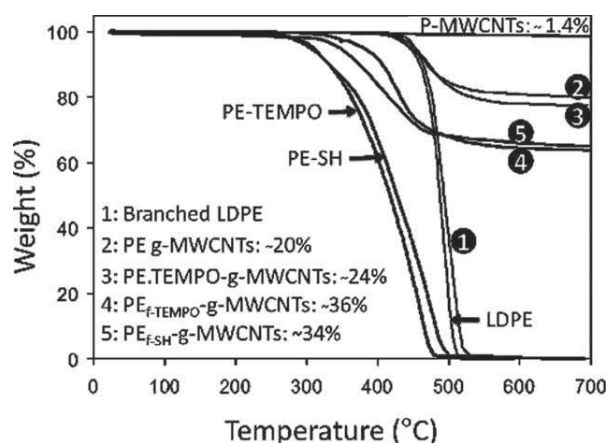
Sample	A_D/A_G	A_D/A_G
p-MWCNTs	1.2	0.77
2, PE- <i>g</i> -MWCNTs	1.53	0.84
3, PE-TEMPO- <i>g</i> -MWCNTs	1.59	0.92
4, PE _f -TEMPO- <i>g</i> -MWCNTs	1.67	0.89
5, PE _f -SH- <i>g</i> -MWCNTs	1.44	0.90

the disappearance of RBM bands which were obvious in case of pristine MWCNTs (ca. 220 and 282 cm^{-1} , Fig. 3). This fading of diameter-sensitive bands is believed to be caused by an increase in thickness of the tubes due to polymer grafting.^{42,43}

PE Grafting Densities

TGA was performed on the reaction products to gain a more quantitative picture of the extent of nanotubes' functionalization. Before carrying out TGA, the adsorbed (noncovalently attached) molecules were removed from the grafted ones by extensive washings with DCB as mentioned in the experimental section.

The TGA traces for both the starting pure reactants and the PE-grafted nanotubes are shown in Figure 4. Pure reactants completely decompose in the temperature range between 300 and 510 °C. As shown in Figure 4, the amount of organic functionalities physically and/or covalently attached to the initial p-MWCNTs can be neglected (weight loss <1.5%). PEs grafted onto MWCNTs are degraded at 300–540 °C, which are nearly the same temperatures as pure PE reactants. In Figure 4, the weight of grafted PE is estimated to be in the range 19–36% depending on the experimental procedure (Table 3). The corresponding grafting densities can be calculated using a specific surface area of 225 m^2/g for

**FIGURE 4** TGA weight loss data (under nitrogen) for various samples (see details in Table 1). Pure products (i.e. PE-SH, PE-TEMPO, LDPE and pristine nanotubes) are shown for corresponding reference.

MWCNTs.^{16,44} The calculated grafting densities are varying from 1.1 mg m^{-2} (0.012 $\mu\text{mol m}^{-2}$) for high molar mass LDPE (sample 2, Table 3) to 2.3 mg m^{-2} (2.8 $\mu\text{mol m}^{-2}$) for low molar mass thiol end-functionalized PE (sample 5, Table 3). LDPE grafting density on nanotubes is 1.1 mg m^{-2} while incorporation of TEMPO raises the grafting density to 1.4 mg m^{-2} (sample 3, Table 3). This increase in the weight loss suggests a higher degree of grafting for PE chains by using TEMPO in the reaction mixture and/or the grafting of TEMPO groups as well as PE chains onto MWCNTs. To improve the understanding of the PE radicals' behavior toward CNTs, the samples 2-A and 2-B (Table 3) correspond to the ones performed with low molar mass linear PE (1490 and 770 g/mol , respectively). For both samples 2-A and 2-B, the weight loss observed by TGA increases to 28% and 29%, respectively (Table 3) despite their low molar masses (e.g.,

TABLE 3 Effect of the Grafting Procedure on the Degree of PE Grafting

Sample	Elemental wt %	Calculation from	Degree of PE Grafting		
			wt %	mg m^{-2}	$\mu\text{mol m}^{-2}$
2, PE- <i>g</i> -MWCNTs	H: 3.1	EA	22	1.2	0.013
		TGA	20	1.1	0.012
2-A	–	TGA	28	1.7	1.2
2-B	–	TGA	29	1.8	2.5
3, PE-TEMPO- <i>g</i> -MWCNTs	N: 0.5, H: 3.7	EA	26	1.5	0.016
		TGA	24	1.4	0.015
4, PE _f -TEMPO- <i>g</i> -MWCNTs	N: 0.3, H: 4.8	EA	34	1.9	1.36
		TGA	36	2.5	1.78
5, PE _f -SH- <i>g</i> -MWCNTs	S: 0.8, H: 4.2	EA	30	2	2.4
		TGA	34	2.3	2.8

Elemental analysis of pristine MWCNTs shows: N, 0.78%; O, 0.89%; H, 0.30%; P, 1.81%; S, <0.2%. All values shown above are rounded off. Elemental wt % values are shown after deducting corresponding pristine nanotubes' values. Grafting density in mg m^{-2} is based on calculations assuming a specific surface area of 225 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ for MWCNTs.

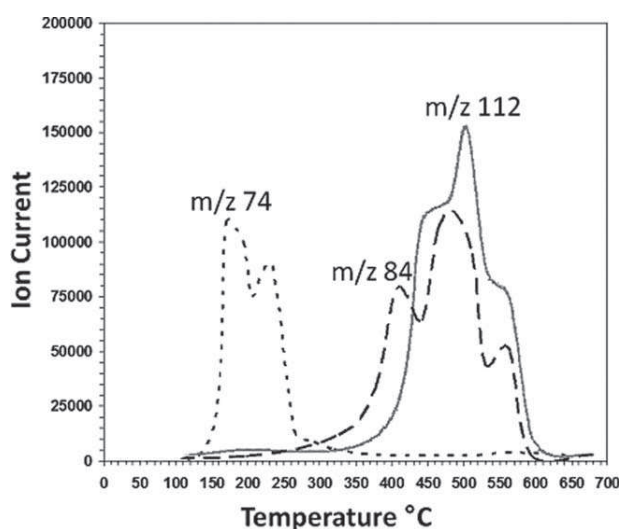


FIGURE 5 Pyrogram of PE-TEMPO-*g*-MWCNTs (sample 3) in the temperature range 100–600 °C. Ion current vs time for *m/z* 74, 84, and 112 corresponding to TEMPO, C₄H₈ and C₅H₁₀ respectively.

1490 and 770 g/mol) in comparison with that of LDPE (e.g., 90,000 g/mol). These results indicate that the use of short PE chains permit a significant increase of the grafting density [e.g., 1.2 $\mu\text{mol m}^{-2}$ (1.7 mg m^{-2}) and 2.5 $\mu\text{mol m}^{-2}$ (1.8

mg m^{-2})] in comparison with the grafting density obtained with LDPE [e.g., 0.012 $\mu\text{mol m}^{-2}$ (1.3 mg m^{-2}); Table 3]. It suggests that longer polymer chains cover a larger surface decreasing the grafting density, as previously described by Lou et al.^{22,45} for the attachment of P2VP and PS onto MWCNTs. Indeed, they observed that PS grafting density decreases from 0.045 to 0.01 $\mu\text{mol m}^{-2}$ by increasing the molecular weight of PS-TEMPO from 3000 g/mol to 30,000 g/mol.⁴⁵

By using TEMPO-terminated PE (sample 4, Table 3), the PE radical grafting reaction onto MWCNTs is improved although the functionalization of PE was only 60%. Indeed, we obtained a PE grafting density of 2.5 mg m^{-2} (1.78 $\mu\text{mol m}^{-2}$; Table 3) in comparison with the corresponding non-functional PE with the same molar mass [i.e., 1.7 mg m^{-2} (1.2 $\mu\text{mol m}^{-2}$)] (sample 2-A, Table 3). In the presence of a thiol-terminated PE (i.e., PE-SH, sample 5, Table 3), a hydrogen transfer process is required between cumyloxyl radicals and/or radicals located onto the MWCNTs and the thiol derivative. Then, the generated thiyl radicals can react with unsaturations of MWCNTs, leading to PE-*g*-MWCNTs. The grafting density of sample 5 [e.g., 2.8 $\mu\text{mol m}^{-2}$ (2.3 mg m^{-2}), Table 3] is similar to that of TEMPO end-functionalized PE [1.78 $\mu\text{mol m}^{-2}$ (2.5 mg m^{-2}), sample 4, Table 3]. A greater efficiency of addition of carbon centered radicals to MWCNTs than that of sulfur radicals is usually observed (well known for C₆₀⁴⁶), but is not observed here. This may be attributed to both the lower molar mass of thiol end-

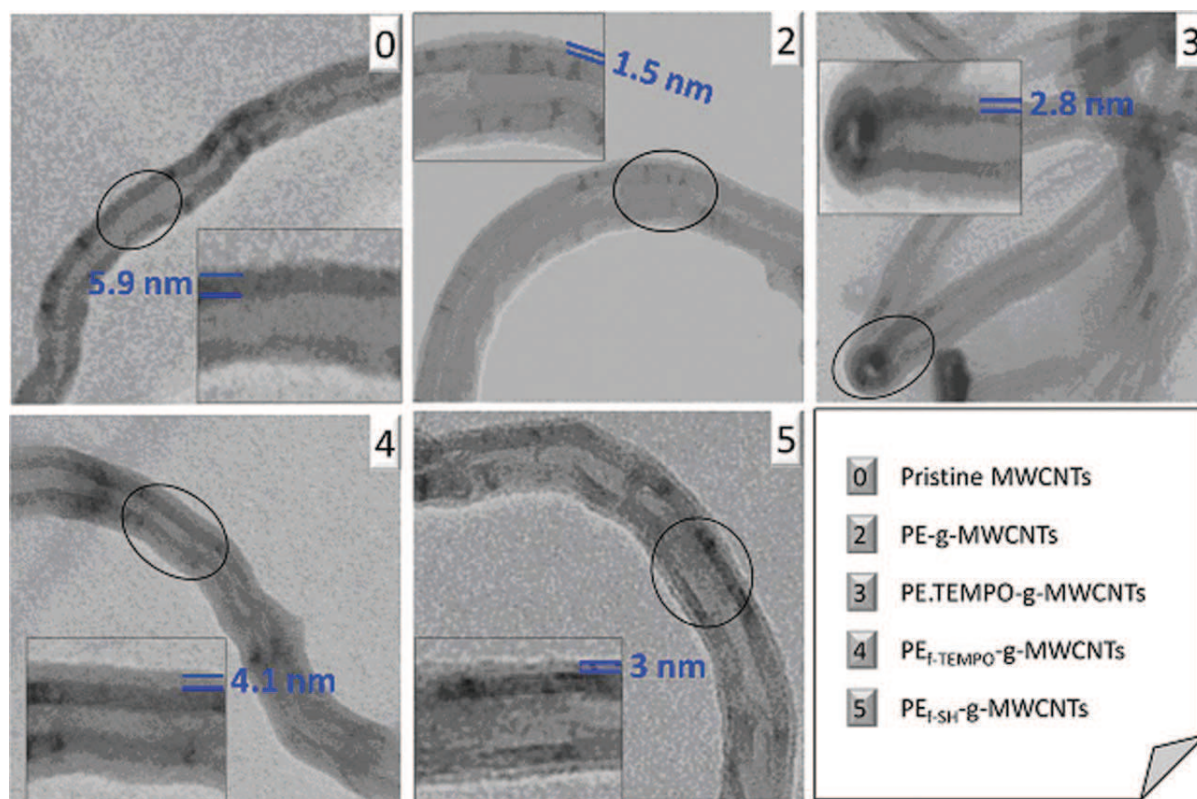


FIGURE 6 TEM micrographs of MWCNTs p-MWCNTs (0); PE-*g*-MWCNTs (2); PE-TEMPO-*g*-MWCNTs (3); PE_f-TEMPO-*g*-MWCNTs (4); PE_f-SH-*g*-MWCNTs (5).

functionalized PE and the higher SH degree of functionalization (e.g., 78% and 60% for TEMPO end-functionalized PE).

EA is also an indicator of degree of grafting and a good agreement between grafting densities calculated from EA and TGA analysis was obtained (e.g., 2.0 and 2.3 mg m⁻², sample 5, Table 3).

Pyrolysis–GC–MS analyses were also performed on samples 3–5 (Table 1) to characterize TEMPO- and sulfur-based molecules. Indeed, the main role of thermal cracking is to decompose long hydrocarbon molecules into smaller ones. Cracking of LDPE occurs by random chain scission and therefore a broad hydrocarbon spectrum is produced.^{47,48} Herein, pyrolysis of PE-grafted MWCNTs (samples 3–5, Table 1) is expected to produce N- or S-containing molecules and small segments such as C₄H₈, C₅H₁₀, C₆H₁₂, and so on. Figure 5 shows the pyrogram obtained for sample 3, which is mainly characterized by aliphatic compounds like C₆H₁₂ (*m/z* 84) and C₈H₁₆ (*m/z* 112). These fragments are obtained in the temperature range of 400–590 °C, which is in agreement with weight loss data for sample 3 obtained by TGA (Fig. 4). Another huge ion current (*m/z* 74) is observed in Figure 5, which is believed to originate from the fragmentation of TEMPO groups and probably corresponding to (CH₃)₂CH₂NO (*m/z* 74). Supporting Information Figure S1 shows the pyrogram of sample 5. Although we could not detect any traces of sulfur by this technique, small polyolefin segments obviously coming from PE disintegration were observed. Nonetheless, elemental analysis has already shown the presence of S and N (Table 3).

Morphological Characterization of PE-Grafted MWCNTs

To go one step further, the morphological structures of p-MWCNTs and PE-grafted MWCNTs (samples 2–5) were examined by TEM. In these experiments, a few drops of dilute solutions of PE-grafted nanotubes in hot DCB were initially deposited onto a carbon-coated copper grid and further observed in a dried state after evaporation of the solvent. Functionalization of MWCNTs by PE can be clearly seen in the TEM images of Figure 6. As emphasized by the enlargement of TEM images in Figure 6, a contrast difference gives the indication that the MWCNTs are uniformly coated with the polymer layer, forming PE-grafted MWCNTs core-shell nanostructures. This result tends to support that the grafting onto process occurred over the entire surface of the initial MWCNT. The shell thickness of the PE coating is varying from 1.5 nm (LDPE-*g*-MWCNTs, sample 2, Fig. 6) to 4.1 nm (PE-TEMPO-*g*-MWCNTs, sample 4, Fig. 6). The TEM observations are consistent with the TGA results: the grafted polymer contents can be increased by using end-functionalized PE (samples 4–5). In addition, as pointed out by Gao et al.,⁴⁹ the electron beam may destroy polymer chains especially at high resolution so the amount of polymer observed in the presented TEM images may represent a lower limit.

CONCLUSIONS

We investigated various ways to covalently functionalize MWCNTs with PE. First, MWCNTs were successfully function-

alized through a simple radical grafting approach based on the thermolysis of DCP initiator performed in DCB and in presence of PE and MWCNTs at 160 °C. Raman, TGA data, and EA attested for successful functionalization of MWCNTs by PE. Incorporation of TEMPO radicals as radical scavengers in the grafting reaction of PE onto MWCNTs slightly increased the extent of PE grafting from 1.1 mg m⁻² (0.012 μmol m⁻²) to 1.4 mg m⁻² (0.015 μmol m⁻²). However, PE grafting density was significantly increased to 2.3–2.5 mg m⁻² (~2.5 μmol m⁻²) by using TEMPO- and thiol-terminated PEs which was attributed to their low molar masses together with their specific chain end reactivity. Moreover, TEM images clearly indicated that the MWCNTs were uniformly coated with the polymer layer, forming PE-grafted MWCNTs core-shell nanostructures with a PE shell thickness varying from 1.5 to 4.1 nm.

Future work will consist of performing this procedure in an extruder and investigating the effects of this grafting on mechanical, rheological, and electrical properties of PE/CNTs composites.

The authors gratefully acknowledge the support of “Service Central d’Analyse du CNRS” for elemental analysis, Isabelle Royaud-Stevenson and Valérie Martinez from “Centre Commun de Microscopie Optique, Lyon 1” for Raman spectroscopy, Pierre Alcouffe for transmission electron microscopy and CONACYT, competitiveness clusters Axelera and Plastipolis and the French National Agency for research (ANR08JCJC-Tricky-0115-01) for financial support.

REFERENCES AND NOTES

- Judeinstein, P.; Sanchez, C. J. *Mater Chem* 1996, 4, 511–525.
- Connell, M. O.; *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*; CRC Press, 2006; p 360, ISBN 9780849327483.
- Gogotsi, Y. *Carbon Nanomaterials*; CRC Press, 2006; p 344, ISBN 9780849393860.
- Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. *Prog Polym Sci* 2010, 35, 357–401.
- Shofner, M. L.; Khabashesku, V. N.; Barrera, E. V. *Chem Mater* 2006, 18, 906–913.
- Mahfuz, H.; Adnan, A.; Rangari, V. K.; Jeelani, S. *Int J Nanosci* 2005, 4, 55–72.
- Ruan, S. L.; Gao, P.; Yu, T. X. *Polymer* 2006, 47, 1604–1611.
- Tong, X.; Liu, C.; Cheng, H. M.; Zhao, H.; Yang, F.; Zhang, X. *J Appl Polym Sci* 2004, 92, 3697–3700.
- Funk, A.; Kaminsky, W. *Compos Sci Technol* 2007, 67, 906–915.
- Bonduel, D.; Mainil, M. L.; Alexandre, M.; Monteverde, F.; Dubois, P. *Chem Commun* 2005, 6, 781–783.
- Bonduel, D.; Bredeau, S.; Alexandre, M.; Monteverde, F.; Dubois, P. *J Mater Chem* 2007, 17, 2359–2366.
- Yang, B. X.; Pramoda, K. P.; Xu, G. Q.; Goh, S. H. *Adv Funct Mater* 2007, 17, 2062–2069.

- 13 Robin, J. J.; Boyer, C.; Boutevin, B.; Loubat, C. *Polymer* 2008, 49, 4519–4528.
- 14 Hight, A. H.; Meijer, J.; Jelenic, J. In *Reactive Modifiers for Polymers*; Al-Malaika, S., Ed.; Blackie Academic and Professional: London, 1997; p 84 and references therein.
- 15 Akbar, S.; Beyou, E.; Cassagnau, P.; Chaumont, P.; Farzi, G. *Polymer* 2009, 50, 2535–2543.
- 16 Farzi, G.; Akbar, S.; Beyou, E.; Cassagnau, P.; Melis, F. *Polymer* 2009, 50, 5901–5908.
- 17 Lopez, R. G.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Boisson, F.; Bertin, D.; Tordo, P. *Macromolecules* 2004, 37, 3540–3542.
- 18 Lopez, R. G.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Boisson, F.; Gigmes, D.; Bertin, D. *J Polym Sci Polym Chem* 2007, 45, 2705–2718.
- 19 Mazzolini, J.; Espinosa, E.; D'Agosto, F.; Boisson, C. *Polymer Chem* 2010, 1, 793–800.
- 20 D'Agosto, F.; Boisson, C. *Aust J Chem* 2010, 63, 1155–1158.
- 21 Mazzolini, J.; Mokthari, I.; Briquet, R.; Boyron, O.; Delolme, F.; Monteil, V.; Gigmes, D.; Bertin, D.; D'Agosto, F.; Boisson, C. *Macromolecules* 2010, 43, 7495–7503.
- 22 Lou, X. D.; Detrembleur, C.; Pagnouille, C.; Jerome, R.; Bacharova, V.; Kiri, A.; Stamm, M. *Adv Mater* 2004, 16, 2123–2127.
- 23 Liu, Y. Q.; Yao, Z. L.; Adronov, A. *Macromolecules* 2005, 38, 1172–1179.
- 24 Wang, H. C.; Li, Y.; Yang, M. *J. Sens Actuators B* 2007, 124, 360–367.
- 25 Mylvaganam, K.; Zhang, L. C. *J Phys Chem B* 2004, 108, 5217.
- 26 Badel, T.; Beyou, E.; Bounor-Legare, V.; Chaumont, P.; Flat, J. J.; Michel, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2007, 45, 5215–5226.
- 27 Badel, T.; Beyou, E.; Bounor-Legare, V.; Chaumont, P.; Flat, J. J.; Michel, A. *Macromol Chem Phys* 2009, 210, 1087–1095.
- 28 Moad, G. *Prog Polym Sci* 1999, 24, 81–142.
- 29 Johnston, R. T. *Rubber Chem Technol* 2003, 76, 174–201.
- 30 Johnston, R. T. *Sealing Technol* 2003, 6, 1–16.
- 31 Akbar, S.; Beyou, E.; Chaumont, P.; Melis, F. *Macromol Chem Phys* 2010, 211, 2396–2406.
- 32 Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem Rev* 2001, 101, 3661–3668.
- 33 Gaudel-Siri, A.; Siri, D.; Tordo, P. *ChemPhysChem* 2006, 7, 430–438.
- 34 Gigmes, D.; Gaudel-Siri, A.; Marques, S. R. A.; Bertin, D.; Tordo, P.; Astoffi, P.; Greci, L.; Rizzoli, C. *Helv Chim Acta* 2006, 89, 2312–2326.
- 35 Minaux, E.; Greci, L.; Buback, M.; Tordo, P.; Senninger, T.; Stipa, P.; Carloni, P.; Damiani, E.; Tommasi, G. U.S. Patent 6531556 B2, 2003.
- 36 Osswald, S.; Havel, M.; Gogotsi, Y. *J Raman Spectrosc* 2007, 38, 728–736.
- 37 Pastine, S. J.; Okawa, D.; Kessler, B.; Rolandi, M.; Llorente, M.; Zettl, A.; Fréchet, J. M. J. *J Am Chem Soc* 2008, 130, 4238–4239.
- 38 Ying, Y.; Saini, R. K.; Liang, F.; Sadana, A. K.; Billups, W. E. *Org Lett* 2003, 5, 1471–1473.
- 39 Gao, C.; Jin, Y. Z.; Kong, H.; Whitby, R. L. D.; Acquah, S. F. A.; Chen, G. Y.; Qian, H.; Hartschuh, A.; Silva, S. R. P.; Henley, S.; Fearon, P.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. *J Phys Chem B* 2005, 109, 11925–11932.
- 40 Rao, A. M.; Richter, E.; Bandow, S.; Chase, B.; Eklund, P. C.; Williams, K. A.; Fang, S.; Subbaswamy, K. R.; Menon, M.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Science* 1997, 275, 187–191.
- 41 Park, M. J.; Lee, J. K.; Lee, B. S.; Lee, Y.-W.; Choi, I. S.; Lee, S.-G. *Chem Mater* 2006, 18, 1546–1551.
- 42 Menard-Moyon, C.; Izard, N.; Doris, E.; Mioskowski, C. *J Am Chem Soc* 2006, 128, 6552–6553.
- 43 Sadowska, K.; Roberts, K. P.; Wiser, R.; Biernat, J. F.; Jablonowska, E.; Bilewicz, R. *Carbon* 2009, 47, 1501–1510.
- 44 Peigney, A.; Laurent, C.; Flahaut, E.; Bacsa, R.; Rousset, A. *Carbon* 2001, 39, 507–514.
- 45 Lou, X.; Detrembleur, C.; Sciannamea, V.; Pagnouille, C.; Jerome, R. *Polymer* 2004, 45, 6097–6102.
- 46 Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Parkinson, B. A.; Malone, B.; Holler, E. R. *J Am Chem Soc* 1991, 113, 6274.
- 47 Walindziwski, J. *Thermal and Catalytic Conversion of Polyolefins*; Scheirs, J.; Kaminsky, W., Eds.; John Wiley and Sons Ltd: UK, DOI 10.1002/0470021543.ch4, 2006.
- 48 Cit, I.; Sinag, A.; Yumak, T.; Ucar, S.; Misirlioglu, Z.; Canel, M. *Polym Bull* 2010, 64, 817–834.
- 49 Gao, C.; Vo, C. D.; Jin, Y. Z.; Li, W.; Armes, S. P. *Macromolecules* 2005, 38, 8634–8648.