

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Frédéric, LUCAS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Polymères

**Oligomères dihydroxytéléchéliques à basse Tg et stabilité accrue :
Elaboration par métathèse et optimisation des propriétés pour
application dans le domaine spatial.**

Directeur de recherche : M. A. Deffieux

Soutenue le : 24 Novembre 2008

Devant la commission d'examen formée de :

M. C. Boisson	Directeur de Recherche, CNRS-LCPP	Rapporteur
M. H. Cramail	Professeur, E. N. S. C. P. de Bordeaux	Président
M. A. Deffieux	Directeur de recherches, CNRS	Examineur
M. L. Fontaine	Professeur, Université du Maine, UCO2M	Rapporteur
M. Lyon	Professeur, Université Paris VII	Examineur
M. C. Masson	Ingénieur ONERA	Examineur

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques dans le cadre d'une allocation de recherche de la Délégation Générale pour l'Armement sous la direction d'Alain DEFFIEUX, Professeur à l'Université Bordeaux I.

En premier lieu, Mr Yves GNANOU et Mr Henry CRAMAIL, pour m'avoir successivement accueilli au sein de ce laboratoire. J'adresse mes remerciements à Mr Laurent FONTAINE et Mr Christophe BOISSON pour avoir jugé ce travail de thèse. Je remercie tout particulièrement ce dernier de me m'avoir aidé et accompagné de long de ce travail de thèse. Je souhaiterai également remercier Mme Marie Sylvie AMIET et Mr Christian MASSON qui ont suivi ce travail tout au long de ces trois années.

Mes remerciements vont plus particulièrement à mon directeur de thèse, Alain DEFFIEUX avec qui j'ai eu plaisir à travailler. Ses connaissances multiples, ses conseils avisés et la liberté qu'il m'a laissée (au risque de me voir quelquefois partir un peu trop loin).

Je remercie encore Mr Stéphane CARLOTTI qui a supervisé ce travail de thèse depuis son début. Il a su m'enseigner son savoir technique (soufflage de verre mis à part) et aussi bien me consacrer du temps lorsque j'en avais besoin.

Je remercie finalement Mr Frédéric PERRUCH arrivé un peu plus tard dans l'équipe mais dont la participation et l'implication immédiate dans ce travail de thèse ont représenté une vraie source de motivation.

Je voudrais tous les trois les remercier pour m'avoir toujours ouvert leurs portes (même si les nouvelles étaient souvent mauvaises). Je n'oublierai finalement pas l'aide et le soutien qu'ils m'ont apportés dans mes démarches pour l'après-thèse (à croire qu'ils voulaient se débarrasser de moi). Qu'ils voient en ces quelques lignes ma plus profonde et sincère gratitude.

Je remercie également l'équipe enseignant de la feu ENSCPB, qui de par leur dynamisme et leur pédagogie m'ont confirmé dans le choix d'une spécialisation dans le domaine des polymères.

Mes remerciements vont également à Emmanuel IBARBOURE pour son aide dans la caractérisation des matériaux polymères. Je retiens aussi les bons moments passés pendant les fêtes de la science où ce dernier démontre années après années ses grands talents de pédagogue.

Je remercie également Michelle Schappacher pour l'aide apportée dans l'utilisation et le maintien des GPC et de la boîte à gants ainsi que Michel Schappacher pour m'avoir supporté moi et mon côté brouillon dans son laboratoire.

Nicolas GUIDOLIN ne sera bien évidemment pas oublié pour son travail de supervision des GPC et bien entendu pour le fait d'être Nicolas GUIDOLIN. Ce dernier représente à lui seul une excellente raison d'effectuer quelques jours (voire plus pour les chanceux) au sein du LCPO.

Mes remerciements les plus grands iront à ceux avec lesquels j'ai eu le privilège d'évoluer pendant au moins trois ans et avec lesquels j'ai tant partagé (il faudrait une seconde thèse pour tout raconter). Je pense bien entendu à mes compagnons : Cédric et Jérôme et puis alphabétiquement: Anne-Claire, Antoine, Bertrand, Chantal, Charles, Clément, Fumi, Géraldine, Jean, Julien, Marylin, Matthieu, Olivier, Pauline, Sébastien, Stéphanie, Virginie, Willy...et tout tous ceux trop nombreux que j'ai oubliés.

De l'Allemagne où j'écris ses mots, votre présence me manque...merci profondément à vous.

Enfin merci à ma famille, mes Parents, Pierre, Vincent, Céline et Meriem.

<u>Introduction générale</u>	1
<u>1. Etude bibliographique : Synthèse par métathèse de polymères par ouverture de cycles</u>	3
1.1. La métathèse : Principe et généralité	3
1.2. Catalyseurs de métathèse	5
1.2.1. Généralités	5
1.2.2. Historique	6
1.2.3. Tableau récapitulatif des différents catalyseurs moléculaires	13
1.2.4. Conclusion	13
1.3. La réaction de ROMP	14
1.3.1. ROMP d'oléfines cycliques	14
1.3.2. Thermodynamique de la ROMP	15
1.3.3. Etapes de polymérisation	16
1.3.4. Cas particulier de la synthèse de polymères téléchéliques	19
1.4. Synthèse d'oligomères difonctionnels par ROMP de cyclooléfines	22
1.4.1. Catalyseurs bicomposés	22
1.4.2. Catalyseur de Schrock	23
1.4.3. Catalyseur de Grubbs	26
1.4.3.1. Synthèse de dihydroxytéléchéliques	26
1.4.3.1. Synthèse d'autres types de polyalcénamères téléchéliques	30
1.4.4. Utilisation d'ATC cyclique	34
1.5 Conclusion	37
1.6 Bibliographie	38

<u>2. Synthèse de polyalcénamères dihydroxytélechéliques par ROMP</u>	42
2.1. Introduction	42
2.2. Synthèse de polycyclooctadiénamères dihydroxytélechéliques par ROMP	42
2.2.1. Résultats expérimentaux	43
2.2.2. Cinétique de polymérisation	44
2.2.3. Proportion de <i>cis</i> et <i>trans</i>	47
2.2.4. Fonctionnalité hydroxyle après déprotection	51
2.3. Synthèse de polycycloocténamères dihydroxytélechéliques par ROMP	54
2.3.1. Résultats expérimentaux	54
2.3.2. Cinétique de polymérisation	55
2.3.3. Proportion de <i>cis</i> et <i>trans</i>	56
2.3.4. Fonctionnalité hydroxyle après déprotection	58
2.4. Etude des propriétés physiques des homopolymères	60
2.4.1. Etude par Analyse Enthalpique Differentielle (AED) des polymères	60
2.4.2. Microscopie optique	65
2.4.3. Conclusion	66
2.5. Synthèse de copolyalcénamères dihydroxytélechéliques par ROMP	67
2.5.1. Résultats expérimentaux en polymérisation	67
2.5.2. Cinétique de copolymérisation	69
2.6. Etude des propriétés physiques des copolymères	71
2.4.1. Température de transition vitreuse	71
2.4.2. Cristallinité des copolymères	72
2.7 Conclusion sur les polyalcénamères	75
2.8. Bibliographie	77

<u>3. Etude bibliographique : Dépolymérisation (fragmentation)</u>	
<u>fonctionnalisante par métathèse</u>	78
3.1. Fragmentation par réaction intramoléculaire	78
3.2.1. Réaction de rétroscission	78
3.2.1.1. Réaction de rétroscission durant les ROMP	79
3.2.1.2. Cinétique des réactions de rétroscission en ROMP	80
3.2.1.2. Fragmentation de polymères par rétroscission	82
3.2.2. Réactivité des fonctions vinyliques pendantes : cas du	
polybutadiène	84
3.2. Fragmentation par réaction intermoléculaire avec une oléfine	86
3.2.1. Généralité	86
3.2.2. Ethylène comme agent de transfert	89
3.2.2.1. Polybutadiène	89
3.2.2.2. Polyisoprène	93
3.2.3. Alcènes linéaire comme agent de transfert	95
3.2.4. Agents de transfert fonctionnels	96
3.2.4.1. Catalyseurs homogènes	96
3.2.4.2. Catalyseurs type Schrock	99
3.2.4.3. Catalyseur de Grubbs	100
3.3. Synthèse de polymères téléchéliques ayant une chaîne	
hydrocarbonée « saturée »	102
3.3.1. Polyisobutylène téléchélique	103
3.3.2. Polypropylène téléchélique	105
3.3.3. Polydiènes modifiés	106
3.4. Conclusion	110
3.5. Bibliographie	111

<u>4. Dépolymérisation fonctionnalisante par métathèse de polymères insaturés</u>	114
4.1. Introduction	114
4.2. Copolymères éthylène-co-butadiène	114
4.2.1. Synthèse de copolymères oléfines-diènes	114
4.2.2. Intérêt du copolymère	116
4.2.3. Analyses des copolymères éthylène-butadiène étudiés	117
4.3. Etude de la fragmentation par métathèse des copolymères éthylène-co-butadiène	120
4.3.2. Fragmentation en présence d'un agent de transfert de chaîne	120
4.3.1.1. Résultats expérimentaux	120
4.3.1.2. Analyses des résultats	123
4.3.1.3. Suivi cinétique	129
4.3.2. Fragmentation en présence d'un agent de transfert de chaîne	131
4.3.2.1. Fonctionnalité	131
4.3.2.2. Résultats expérimentaux	132
4.3.2.3. Etude cinétique	134
4.3.2.4. Influence du catalyseur et du solvant	136
4.3.2.5. Influence de la concentration en copolymère	136
4.3.2.6. Influence du rapport ATC / copolymère introduit	137
4.3.3. Déprotection	140
4.4. Analyse thermomécanique des poly(éthylène-co-butadiène)	141
4.5. Etude de la synthèse de polyalcénamères modèles	144
4.5.1. Synthèse de pCOD de forte masse molaire	144
4.5.1.1. Résultats expérimentaux	144
4.5.1.2. Suivi cinétique	146
4.5.1.3. Discussion sur les valeurs des masses molaires	147

4.6. Fragmentation de polyalcénamères	148
4.6.1. Présentation des polyalcénamères étudiés	148
4.6.2. Fragmentation en absence d'agent de transfert de chaîne	148
4.6.2.1. Contribution des espèces catalytiques	148
4.6.2.2. Formation de macrocycles par rétroscission	148
4.6.2.3. Influence de la concentration	149
4.7. Conclusion	152
4.8. Bibliographie	153

<u>5. Formulation et caractérisation de réseaux polyuréthanes</u>	155
5.1. Présentation des polymères étudiés	155
5.1.1. PBHT	155
5.1.2. Polyalcènamères	157
5.1.3. Polyisobutylène téléchélique	157
5.2. Synthèse de réseaux polyuréthanes	158
5.2.1. Principe de synthèse de réseaux polyuréthanes	158
5.2.2. Conditions opératoires	159
5.3. Mesure de viscosité	161
5.2.1. Principe de la méthode	161
5.2.2. Résultats	163
5.4. Etude expérimentale du vieillissement	164
5.4.1. Principe de la méthode	164
5.4.2. Procédé expérimental	167
5.4.3. Résultats	167
5.4.3.1 Influence du taux d'insaturations 1,2	167
5.4.3.2 Influence du taux d'insaturations 1,4	168
5.4.3.3 Cas du polyisobutylène	169
5.5. Cas du mélange PBHT – Polyisobutylène dihydroxytéléchélique	171
5.5.1. Introduction	171
5.5.2. Mesure de viscosité	172
5.5.3. Température de transition vitreuse	173
5.5.3.1. Mélange des homopolymères	173
5.5.3.2. Réseaux polyuréthanes	175
5.5.4. Etude expérimentale du vieillissement	177
5.6. Bilan	178
5.7. Bibliographie	179

<u>6. Formulation et caractérisation de réseaux polyuréthanes</u>	181
6.1. Préparation des réactifs et solvants	181
6.1.1. Solvants	181
6.1.2. Monomères	181
6.1.3. Agent de transfert	181
6.1.4. Complexes amorceurs	181
6.1.5. Polymères	181
6.2. Techniques de polymérisation et fragmentation	181
6.2.1. ROMP du COD ou du COE en présence de butène diacétate	181
6.2.2. Copolymérisations statistiques	182
6.2.3. Fragmentation de copolymère	182
6.2.4. Déprotection	183
6.2.5. Préparation de réseaux polyuréthanes	183
6.3. Techniques de caractérisation des polymères	183
6.3.1. Chromatographie phase gazeuse (CPV)	183
6.3.2. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	183
6.3.3. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	184
6.3.4. Analyses AED	184
6.3.5. Rhéologie	184
6.3.6. MALDI-TOF	185
<u>Conclusion générale</u>	186

Abréviations

ADMET : Acyclic Diene METhatesis polymerization

AED : Analyse Enthalpique Différentielle

ATC : Agent de Transfert de Chaîne

ATRP : Atom Transfer Radical Polymerization

BASF : Badische Anilin und Soda-Fabriken

BBN : 9-BoraBicyclo[3.3.1]Nonane

CDD : CycloDoDécène

CES : Chromatographie d'Exclusion Stérique

CM : Cross Metathesis

CO : Cyclooctène

COD : 1,5-Cyclooctadiène

CPV : Chromatographie en Phase Vapeur

EHMPD : 2-Ethyl-2-(HydroxyMéthyl)-1,3-PropaneDiol

EM : Enyne Metathesis

IPDI : IsoPhorone DiIsocyanate

MALDI TOF : Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time Of Flight

MAO : MethylAluminOxane

MCF : Monomère Clivable Fonctionnalisant

MMAO : Modified MethylAluminOxane

NOE : Nuclear Overhauser Effect

ONERA : Office national d'études et de recherches aérospatiales

PBut : PolyButadiène

PBHT : PolyButadiène diHydroxyTéléchélique

PDMS : PolyDiMéthylSilyle

PEB : PolyEthylene-co-Butadiène

PI : PolyIsoprène

PIB : PolyIsoButylène

PMMA : PolyMéthylMéthAcrylate

PU : PolyUréthanes

PS : PolyStyrène

RCM : Ring Closing Metathesis

RI : Refractive Index

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

ROMP : Ring Opening Metathesis Polymerisation

TBAF : Fluorure de Tétrà-n-ButylAmmonium

TBDMS : Tert-ButylDiMéthylSilyle

TFAA : Acide-2,2,2-TriFluorocAcétique

Tg : Température de Transition Vitreuse

THF : TétràHydroFurane

UV : UltraViolet

VPO : Vapor Pressure Osmometry

Introduction générale

Parmi la large gamme de polyols existants les oligomères hydrocarbonés hydroxytéléchéliques à base de butadiène (PBHT) ont l'avantage de présenter d'excellentes propriétés élastomères. Celles-ci sont caractérisées par une température de transition vitreuse très basse (inférieure à -90°C) induite par la grande flexibilité de la chaîne apportée par les insaturations. Ceci explique leur utilisation comme précurseur de résines polyuréthanes, notamment pour des applications dans les domaines technologiques de la propulsion spatiale et militaire. Les carburants solides (propergols) formulés à partir de PBHT présentent des performances propulsives améliorées par rapport aux carburants liquides, leurs caractéristiques mécaniques autorisant l'incorporation de grande quantité de charges actives (de 70 à 90% en masse) telles le perchlorate de sodium et la poudre d'aluminium. Le liant participe lui aussi à la combustion et joue le rôle de comburant. Les réseaux formulés à partir du PBHT possèdent des propriétés d'élasticité qui permettent de les employer également dans divers secteurs industriels : adhésifs, mousses, revêtements...

Sa faible viscosité et sa très basse température de transition vitreuse confèrent au PBHT et au liant élastomère une facilité de mise en œuvre par diverses techniques telles que la coulée, le mélangeage, et l'extrusion.

Néanmoins des études ont montré que la présence des doubles liaisons au sein des chaînes peut entraîner un vieillissement du matériau par oxydation¹. On observe alors une réticulation du matériau qui conduit à une perte d'élasticité et à son durcissement. Dans le cas du polybutadiène, il a été montré que la présence de doubles liaisons pendantes (unités butadiène 1,2) et plus généralement la proportion de doubles liaisons dans la chaîne de polymère est le principal facteur responsable du vieillissement du matériau. La recherche de substituts présentant les mêmes caractéristiques thermomécaniques et une meilleure stabilité constitue une problématique importante.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans la volonté d'élaborer des matériaux polymères hydrocarbonés pouvant être utilisés dans la formulation de résines polyuréthanes à longue durée de vie en alternative au PBHT. Pour ce faire, les travaux ont porté sur la synthèse d'oligomères hydrocarbonés dihydroxytéléchéliques comportant dans la chaîne un faible taux de doubles liaisons et dont la masse molaire est proche de $3\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans la perspective d'une future utilisation dans le domaine spatial et afin de faciliter la mise en

œuvre, le précurseur doit être un élastomère difonctionnel non-cristallin possédant une basse température de transition vitreuse (inférieure à -70°C) et être faiblement visqueux.

La mise au point de tels polymères hydrocarbonés nécessite d'appréhender le type de microstructure responsable de la grande flexibilité des chaînes mais également de trouver les voies de synthèse permettant la formation de polymères dihydroxyfonctionnels présentant ces microstructures.

Sur la base de ces considérations, il est apparu que de très basses températures de transition vitreuse sont observées pour les chaînes de polymères hydrocarbonés possédant soit des doubles liaisons (polyisoprène, polyalcènammères, polybutadiène...) soit des branches latérales ou des ramifications (polyisobutylène, poly-1-hexène, polyéthylène ramifié...).

Dans le cas des polymérisations par étapes, la synthèse de polymères téléchéliques s'effectue par l'addition lors de la polymérisation d'une molécule fonctionnelle telle qu'un amorceur, un agent de terminaison, un agent de transfert ou bien un composé jouant plusieurs de ces rôles (cas des inifer et iniferter). Le choix de l'agent de fonctionnalisation étant notamment guidé par sa compatibilité avec le système catalytique ou d'amorçage.

En partant de ces différents principes, notre attention s'est portée sur la **réaction de métathèse**² cette dernière étant une chimie relative aux doubles liaisons pouvant être effectuée en présence de fonctions chimiques diverses grâce notamment aux nouveaux systèmes catalytiques développés par R.H. Grubbs³. Notre étude a donc consisté à effectuer tout d'abord l'étude mécanistique des réactions de métathèse conduisant à des oligomères insaturés dihydroxytéléchéliques. La caractérisation des polymères ainsi obtenus nous a ensuite emmené à définir les relations existantes entre la microstructure de la chaîne et les propriétés physico-chimique des macromolécules. Des réseaux polyuréthanes ont finalement été formulés à partir de ces polymères dans le but de comparer les facteurs influents sur divers propriétés du matériau dont plus spécifiquement la stabilité.

1. Gascon, C., *These* **2005**, Université Bordeaux I.

2. Ivin, K. J.; Saegusa, T., *Olefin Metathesis*. Elsevier Applied Science 1984.

3. Grubbs, R. H., *Tetrahedron* **2004**, 60, (34), 7117-7140.

1. Etude bibliographique : Synthèse par métathèse de polymères par ouverture de cycles

1.1. La métathèse : Principe et généralité

Etymologiquement le mot métathèse signifie « changement de place ». Ce terme est employé en chimie des solutions lorsque les ions composant deux sels s'échangent après dissolution¹.

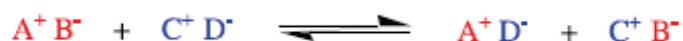


Schéma 1 : Réaction de métathèse en chimie des solutions.

Lorsqu'elle est conduite sur des alcènes, la métathèse est une réaction durant laquelle se produit un échange des groupes portés par les deux oléfines^{2, 3}. Il s'agit en fait d'un équilibre pouvant être déplacé suivant les conditions expérimentales.

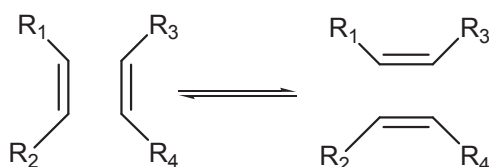


Schéma 2 : Réaction de métathèse entre deux oléfines

Cette réaction de transalkylidénation est généralement induite par des systèmes catalytiques à base de métaux de transition. La découverte de la métathèse des oléfines est attribuée aux travaux effectués dans les années 50 par les sociétés Du Pont, Standard Oil et Philips Petroleum⁴⁻⁶.

Le mécanisme de la réaction a été proposé en 1971 par Y. Chauvin et J.L.Herisson⁷. Cette publication reste une référence puisque la présence d'un intermédiaire métallacyclobutane (depuis lors isolé expérimentalement) dans la séquence de réactions élémentaires y est, pour la première fois, proposée.

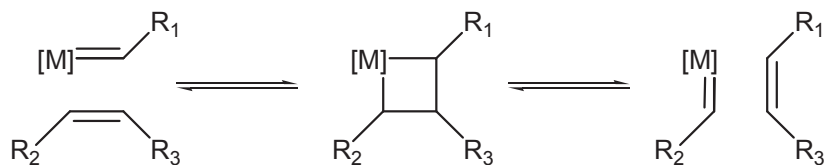


Schéma 3 : Mécanisme réactionnel de la réaction de métathèse

L'évolution de la réaction de métathèse des oléfines et ses applications sont en fait tributaires des recherches effectuées sur des systèmes catalytiques appropriés. La mise au point de nouveaux catalyseurs se traduit, en effet, par l'accès à de nouvelles possibilités en synthèse. Parmi les acteurs principaux du développement de cette technologie, on peut citer les noms de R. Schrock^{8, 9} et R. Grubbs^{10, 11}. En 2005, Y. Chauvin, R. Schrock et R. Grubbs ont conjointement reçu le prix Nobel de Chimie pour leurs travaux dans ce domaine.

Très utilisée en chimie organique, la réaction de métathèse est également appliquée à la synthèse de polymère. Il est ainsi possible de définir différents types de réaction de métathèse

- a) La fermeture de cycle ou Ring Closing Metathesis en anglais (RCM)^{12, 13}
- b) La métathèse croisée ou Cross Metathesis en anglais (CM)^{13, 14}
- c) La métathèse des alcynes ou Enyne Metathesis en anglais (EM)¹⁵
- d) La polymérisation par ouverture de cycle ou Ring Opening Metathesis polymerisation en anglais (ROMP)^{3, 14}
- e) La polymérisation de molécules α - ω diéniques ou Acyclic Diene METhatesis polymérisation en anglais (ADMET)¹⁶
- f) La polymérisation d'alcynes ou Alkyne Metathesis Polymerization¹⁷

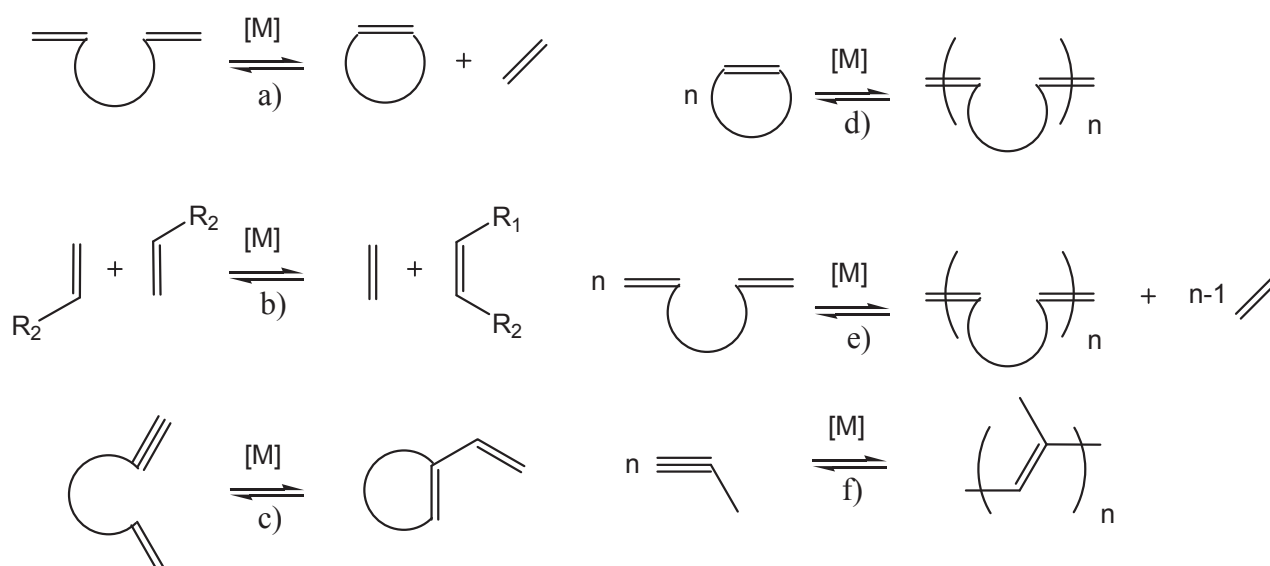


Schéma 4 : Différentes réactions de métathèse

Dans ce chapitre nous présenterons tout d'abord un bref historique du développement des systèmes catalytiques utilisés en polymérisation des alcènes. Nous nous attarderons ensuite sur la ROMP des cyclooléfinés qui permet la synthèse de polyalcénamères

α,ω -difonctionnels. Nous finirons par une présentation des travaux concernant la synthèse de polymères téléchéliques par ROMP, domaine qui nous intéresse plus particulièrement dans le cadre de cette thèse.

1.2. Catalyseurs de métathèse

1.2.1. Généralités

Maîtriser l'architecture moléculaire via les réactions de métathèse demande un contrôle des divers processus intervenant au cours de la réaction. Dans ce contrôle, c'est la nature du centre actif qui est mise en jeu. Il semble ainsi judicieux d'appréhender les caractéristiques des principaux systèmes catalytiques actifs en métathèse avant d'entreprendre toute synthèse. Les systèmes catalytiques diffèrent principalement par leur stabilité, leur activité, leur accessibilité et leur tolérance aux groupes fonctionnels. On peut répartir les catalyseurs de métathèse en trois familles principales :

- Les systèmes catalytiques hétérogènes¹⁴. Il s'agit des plus anciens catalyseurs. Ils sont constitués d'oxydes métalliques (WO_3 , MoO_3 , ReO_7) ou de métaux carbonyles ($\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) utilisés tel quel ou déposés sur un support (alumine, silice). Ils peuvent être éventuellement activés par ajout d'un aluminique ou un acide de Lewis. Ces systèmes catalytiques sont actifs en métathèse d'alcènes linéaires mais peu réactifs en ROMP.

- Les systèmes homogènes¹⁴. Ces catalyseurs sont composés d'halogénures de métaux de transition (WCl_6 , WF_6 , MoCl_5 , ReCl_5 ,...) associés à des composés organométalliques (EtAlCl_2 , AlEt_3 , SnMe_4 ,...) voire d'un autre additif activateur (eau, éthanol). Les centres actifs (pouvant être un mélange de différentes espèces actives) sont formés *in situ* par action du cocatalyseur sur le métal de transition.

Ces systèmes possèdent une forte activité en métathèse. Cependant, ils sont très peu tolérants vis-à-vis des hétéroatomes. Le processus d'activation des halogénures de métaux étant peu contrôlé, l'efficacité de ces systèmes (proportion de centres actifs par dérivé de métal de transition introduit) est très faible. Il est ainsi très difficile de déterminer la concentration exacte en centres actifs^{18, 19}.

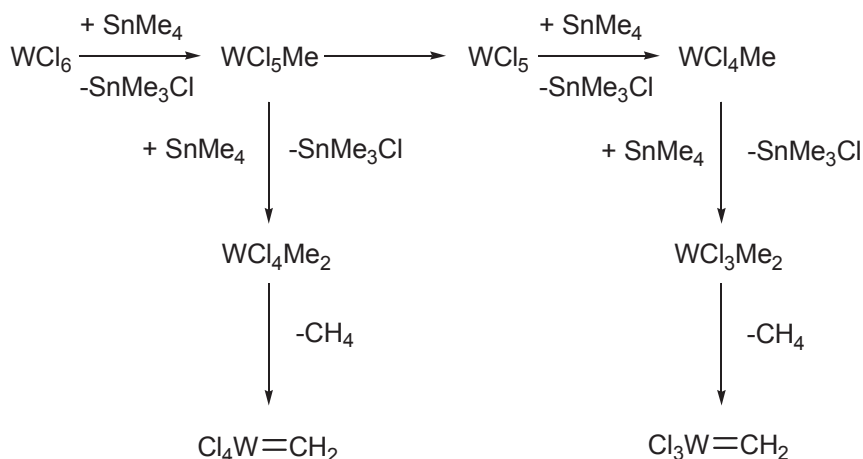


Figure 1 : Mécanisme de formation des espèces actives proposé pour le couple $\text{WCl}_6/\text{SnMe}_4$

- Les catalyseurs « moléculaires ». Il s'agit de composés organométalliques définis engendrant des centres actifs de manière quantitative ce qui permet de connaître leur structure et leur concentration de façon précise. Ces catalyseurs peuvent être classés en trois catégories. Les métalla-carbènes, les métalla-alkylidènes et les métallacyclobutanes.

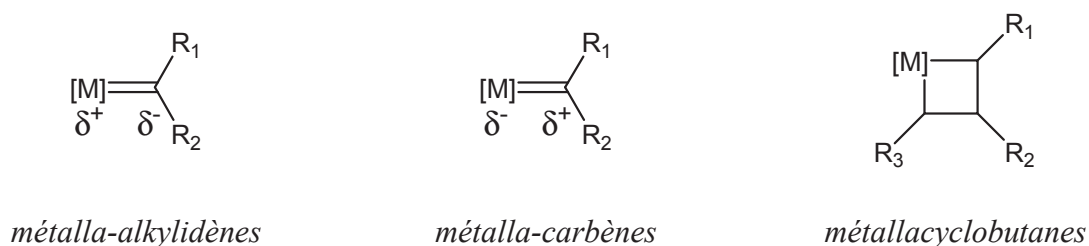


Schéma 5 : Trois grandes familles de catalyseurs de métathèse « moléculaires »

Alors que les métallacyclobutanes sont semblables à l'intermédiaire réactionnel formés lors d'une réaction de métathèse, les métalla-carbènes et les métalla-alkylidènes sont des composés présentant une insaturation métal-carbone pré-formée. Ces catalyseurs se différencient par la polarisation de la double liaison.

1.2.2. Historique

Un bref historique, non exhaustif, des travaux scientifiques ayant mené à l'émergence de métalla-carbènes et de métaux alkylidènes commerciaux utilisés aujourd'hui est présenté ci-après.

Fisher et Massböl ont été les premiers à synthétiser un métalla-carbène de structure définie²⁰. Même si ce composé de faible degré d'oxydation ne montre aucune activité catalytique, il a inspiré Chauvin dans sa proposition de mécanisme et a ouvert la voie à la synthèse des catalyseurs de métathèse moléculaire.

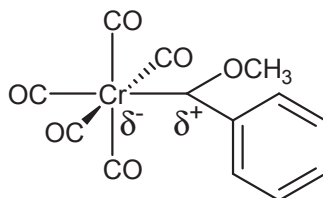


Schéma 6 : Métalla-carbène de type Fischer

C'est Schrock qui le premier a réussi à synthétiser un carbène stable capable de catalyser une réaction chimique, en l'occurrence la dimérisation d'une oléfine^{21, 22}. Cependant, l'activité en métathèse de ce métallalkylidène est nulle. Le composé de Schrock se différencie des carbènes de type Fischer par son haut degré d'oxydation. Dans le carbène de Schrock, le carbone lié au métal par la double liaison est électro-négatif et non pas électro-positif comme c'est le cas pour le complexe de Fischer.

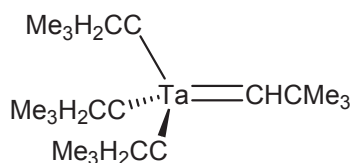


Schéma 7 : Complexe métal-alkylidène à base de tantale

C'est seulement à la fin des années 70 que Schrock a mis au point le premier métal-alkylidène actif en métathèse d'oléfine (le *cis*-pent-2-ène en l'occurrence)²³. Des ligands tert-butoxydes encombrés sont utilisés pour stabiliser le niobium et promouvoir la réaction de métathèse.

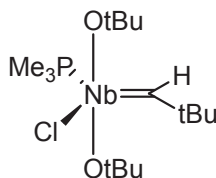


Schéma 8 : Premier catalyseur de métathèse défini à base de niobium.

Quelques années auparavant, Tebbe (1978) et Casey (1976) avaient respectivement observés l'activité lors de réactions de métathèse d'un métalla-cyclobutane à base de titane et d'un métalla-carbène à base de tungstène activé photochimiquement.

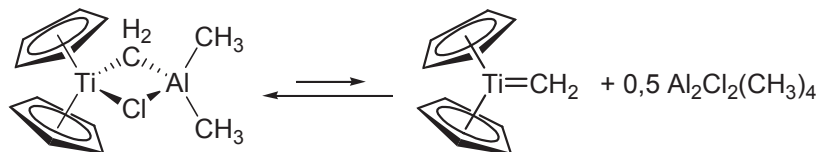
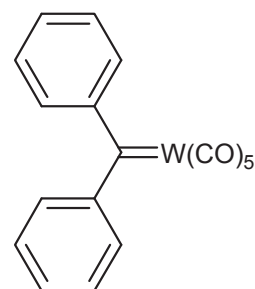
a) ²⁴b) ^{25, 26}

Schéma 9 : Catalyseurs de métathèse a) de type Tebbe et b) de Casey

En parallèle à la recherche de catalyseurs moléculaires, beaucoup de systèmes homogènes reposant sur la réactivité du tungstène et du titane ont été développés. Ces études ont poussé Schrock à synthétiser des alkylidène à base de ces deux métaux. Le premier de ces systèmes fut obtenu en 1980 par une réaction de type Wittig entre un alkylidène au tantale et un complexe oxo au tungstène²⁷. Le composé ainsi formé est très actif en métathèse.

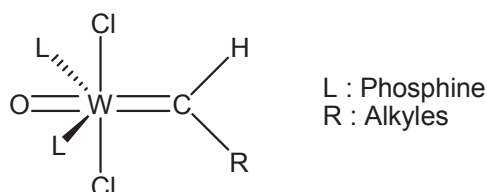


Schéma 10 : Synthèse du complexe oxo à base de tungstène

Fort de ce succès, l'objectif de Schrock a été de diminuer le nombre d'électrons autour du métal de transition (pour rendre le métal électrophile) et d'augmenter son encombrement afin de faciliter son isolation et empêcher les réactions de couplage entre catalyseurs. L'approche consiste à coordiner de façon covalente des ligands encombrés électro-attracteurs comme les alkoxydes tertiaires. En parallèle, Schrock souhaitait remplacer le ligand dianionique oxo par un groupe imido possédant les mêmes propriétés électroniques mais pouvant être facilement encombré. La présence d'un carbène encombré similaire à celui présent sur le complexe oxo au tungstène, empêche la désactivation par dimérisation du catalyseur. C'est en suivant ce cheminement qu'en 1990 Schrock a mis au point le métallalkylidène qui portera désormais son nom²⁸⁻³¹.

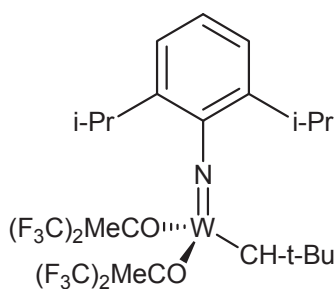
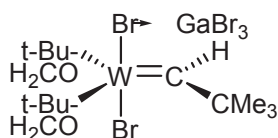


Schéma 11 : Catalyseur de type Schrock au tungstène.

Parmi la large gamme de catalyseurs moléculaires au tungstène, actifs en métathèse, on peut citer ceux de Osborn et de Basset qui précédaient de quelques années ceux de Schrock.

a) ³²



b) ³³⁻³⁵

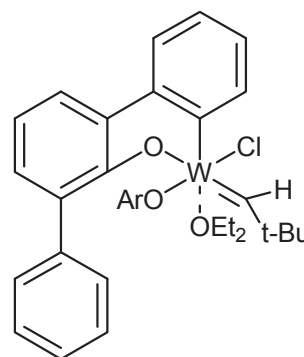


Schéma 12 : Catalyseurs au tungstène a) de Osborn et b) de Basset

La substitution du tungstène par un atome de molybdène conduit à une forte augmentation d'activité. Cette différence de réactivité est attribuée à la plus grande stabilité de l'intermédiaire tungstenacyclobutane par rapport au molybdenacyclobutane correspondant. La stabilité et l'activité sans précédent des catalyseurs de type Schrock a permis leur commercialisation (Strem Chemicals). Néanmoins, le principal défaut de ces catalyseurs est leur faible tolérance à l'eau, au dioxygène et aux hétéroatomes. Le complexe doit donc être stocké et manipulé sous atmosphère inerte. De nombreuses versions de catalyseurs de type Schrock ont été développées jusqu'à aujourd'hui. Un des systèmes les plus intéressants est un catalyseur, fruit de la collaboration entre Hoveyda et Schrock, permettant des synthèses énantiosélectives grâce à l'utilisation de ligands chiraux^{36, 37}.

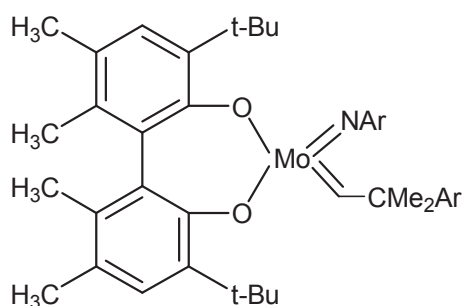


Schéma 13 : Catalyseur énantiosélectif de type Hoveyda-Schrock

A l'inverse de Schrock dont le travail repose sur la synthèse de métallaalkylidènes définis pour la catalyse des réactions de métathèse, les recherches de R.H. Grubbs ont porté sur la synthèse de catalyseurs de type Fischer c'est-à-dire de metallacarbènes. Le développement de nouveaux catalyseurs de Grubbs repose sur deux constatations :

- Les catalyseurs de métathèse et plus particulièrement ceux de Schrock présentent une très faible tolérance aux groupes fonctionnels. Ce défaut est attribuable à l'utilisation de métaux tels que le titane, le tungstène ou le molybdène qui ont tendance à réagir plus facilement avec les groupes fonctionnels qu'avec les oléfines. En se basant sur les connaissances des systèmes catalytiques en chimie organique, Grubbs remarque que le ruthénium situé plus à droite dans le tableau des éléments montre une plus grande tolérance vis-à-vis des groupes fonctionnels.

Réactivité	Titane	Tungsten	Molybdène	Ruthénium
	Acide	Acide	Acide	Oléfines
	Alcool, eau	Alcool, eau	Alcool, eau	Acide
	Aldéhyde	Aldéhyde	Aldéhyde	Alcool, eau
	Cétones	Cétones	Oléfines	Aldéhyde
	Ester, amine	Oléfines	Cétones	Cétones
	Oléfines	Ester, amine	Ester, amine	Ester, amine
	Tolérance vis-à-vis des hétérofonctions			

Figure 2 : Tolérance et activité des métaux constituant les catalyseurs de métathèse

- Les systèmes homogènes tels les couples $\text{RuCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{p-toluenesulfonate})_2$ possèdent une forte activité lors de la catalyse par ROMP du norbornène et de ses dérivés en milieux protiques^{38, 39}.

Sur cette base, Grubbs a donc entrepris la synthèse d'un catalyseur moléculaire à base de ruthénium afin de profiter de la tolérance et de l'activité liées à ce métal.

C'est en 1992 que le chercheur américain révolutionnera la métathèse en synthétisant le premier catalyseur défini à base de ruthénium⁴⁰. La synthèse repose sur la réaction de $(P\phi_3)_3RuCl_2$ sur le 3,3-diphényle cyclopropène, suivie d'un échange de phosphines afin d'encombrer le catalyseur et d'augmenter l'activité en enrichissant le métal en électrons. Dans ce catalyseur, le ruthénium possède 16 électrons de valence ce qui libère une lacune capable de coordonner des oléfines et favorise les réactions de métathèse. Il sera le premier de la lignée des catalyseurs de Grubbs.

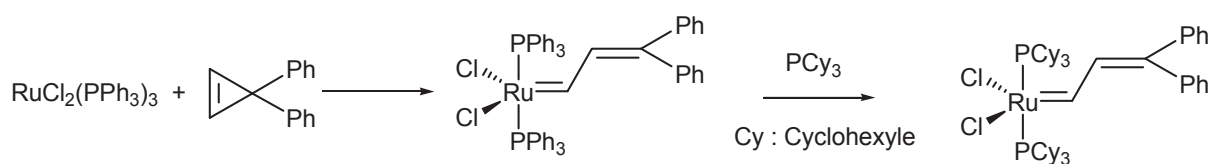


Schéma 14 : Synthèse du premier catalyseur défini au ruthénium

L'activité, la stabilité et le protocole de synthèse du catalyseur furent améliorés en 1995 conduisant à la synthèse du catalyseur de Grubbs dit de première génération. Ce catalyseur est obtenu par réaction de $RuCl_2(P\phi_3)_3$ sur le phényldiazoalkane^{41, 42}. L'échange de phosphine à température ambiante se fait avec un excellent rendement.

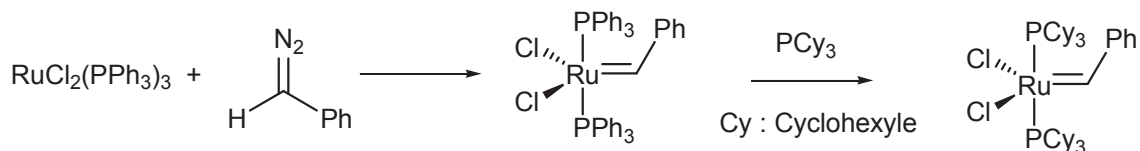


Schéma 15 : Synthèse du catalyseur de Grubbs de première génération

Bien que moins actif que les catalyseurs de type Schrock, le catalyseur de Grubbs possède une grande stabilité et une forte tolérance vis-à-vis de nombreuses fonctions chimiques (aldéhydes, cétones, alcools, acétals, époxydes). Sa synthèse est de plus très accessible ce qui a entraîné sa commercialisation (Aldrich).

L'étude du mécanisme de la réaction de métathèse en présence d'un catalyseur de Grubbs réalisé par Dias a permis de démontrer que l'étape clef est la perte d'un groupe phosphine par le métal et donc la création d'un complexe au ruthénium entouré de seulement 14 électrons^{43, 44}.

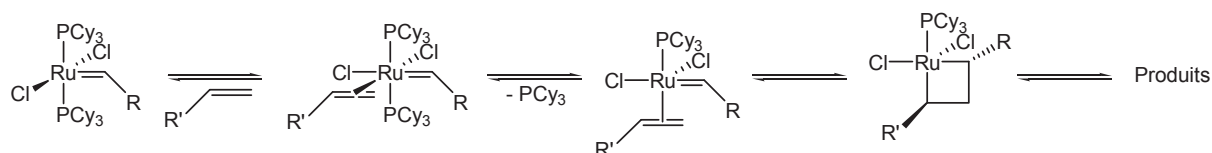


Schéma 16 : Mécanisme de métathèse du catalyseur de type Grubbs

Les caractéristiques de la phosphine jouent donc un rôle fondamental dans l'activité du catalyseur. L'utilisation de phosphines basiques permet de stabiliser le métallacycle et favorise l'insertion de l'oléfine. La taille de la phosphine est également primordiale : - si elle est trop petite, elle se coordine trop fortement au ruthénium et ne permet pas la formation d'un complexe à 14 électrons.

- si elle est trop encombrée, elle devient trop labile et empêche la formation d'un complexe stable.

Grubbs a remplacé une phosphine par un bis-amino-carbène de type « Arduengo »^{45, 46} (carbène N-hétérocyclique substitué par des groupements mésityles) qui est moins labile et possède un pouvoir sigma donneur accru. Le complexe obtenu, nommé catalyseur de Grubbs de deuxième génération, est l'un des catalyseurs au ruthénium les plus actifs^{47, 48}.

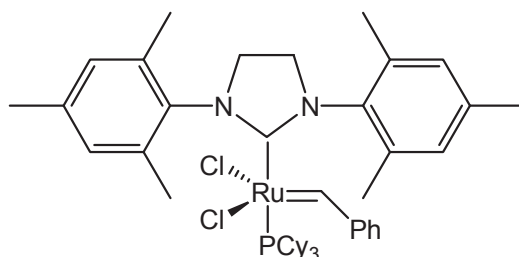


Schéma 17 : Catalyseur de Grubbs de deuxième génération.

Le catalyseur de Grubbs de deuxième génération présente une excellente stabilité (thermique et chimique). Il est disponible commercialement, son prix est cependant encore très élevé, ce qui limite son utilisation à des réactions très spécifiques.

Parmi les catalyseurs au ruthénium, on trouve également dans le commerce les catalyseurs de Hoveyda-Grubbs de première et seconde génération particulièrement actifs en RCM.

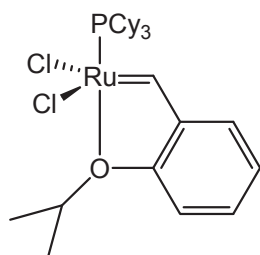
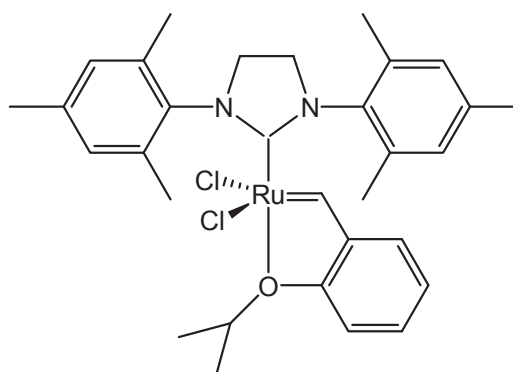
a) ⁴⁹b) ⁵⁰

Schéma 18 : Catalyseur de Grubbs-Hoveyda a) de première et b) de seconde génération.

1.2.3. Tableau récapitulatif des différents catalyseurs moléculaires

Système Catalytique	Activité	Tolérance / Stabilité	Accessibilité	Commentaires
Hétérogène	Faible	Faible	Elevée	- Concentration et nature des espèces actives non contrôlées
Type Schrock	Très élevée	Moyenne	Faible	- Synthèse « complexe »
Grubbs de 1 ^{ère} Génération	Elevée	Forte	Moyenne	- Excellent compromis
Grubbs de 2 ^{ème} Génération	Elevée	Forte	Faible	- Prix élevée

1.2.4. Conclusion

Depuis les premiers systèmes catalytiques de métathèse de type hétérogène, de nombreux catalyseurs moléculaires ont été synthétisés. Ces derniers se caractérisent par une activité et une tolérance accrues. Cependant, ils sont moins facilement accessibles car ils nécessitent des synthèses multi-étapes. C'est pourquoi au niveau industriel, la synthèse par métathèse d'oléfines ou polymères s'effectue souvent en présence de catalyseurs de type $\text{WCl}_6/\text{SnMe}_4$. Malgré leur problème de coût, les catalyseurs moléculaires sont de plus en plus utilisés industriellement et ce en raison des différentes possibilités de contrôles (concentration - nature des espèces actives, tolérance, stabilité...).

Les systèmes catalytiques peuvent également présenter des activités différentes selon le type de réaction de métathèse. Ainsi le catalyseur de Grubbs de première génération révèle une

forte activité en ROMP alors que son homologue de seconde génération est un excellent catalyseur des réactions de métathèses croisées. La réalisation d'une réaction de métathèse ne se fait donc pas sans avoir préalablement sélectionné le système catalytique adéquat.

1.3. La réaction de ROMP

1.3.1. ROMP d'oléfines cycliques

Lorsqu'elle s'applique au cas des oléfines cycliques, la réaction de métathèse entraîne la formation de polyalcénamères. Ce type de polymérisation est appelé polymérisation par métathèse d'oléfines cycliques ou Ring Opening Metathesis Polymérisation (ROMP). La première synthèse d'un polyalcénamère remonte à 1956 et à l'homopolymérisation par Herbert S. Eleuterio du cyclopentène. A la vue de ces résultats l'auteur déclara *"the polymer I got looked like somebody took a pair of scissors, opened up cyclopentene, and neatly sewed it up again"* ce qui résume a fortiori parfaitement l'équation bilan de la ROMP.

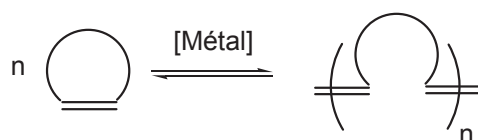


Schéma 19 : Equation bilan de la ROMP

Le mécanisme réactionnel de la ROMP fait appel à une coordination-insertion du monomère¹⁴.

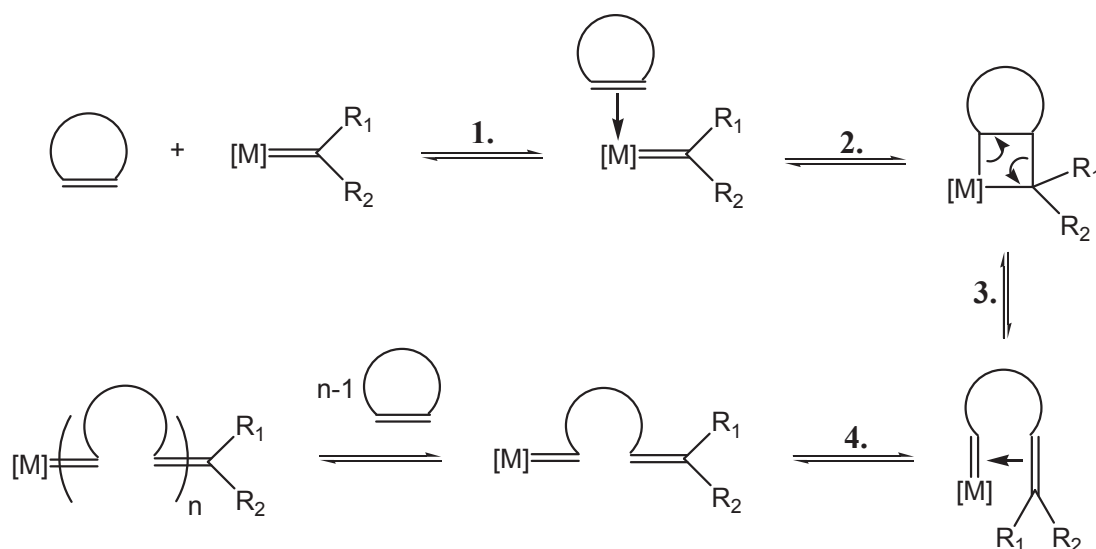


Schéma 20: Mécanisme réactionnel de la ROMP

La réaction de propagation se décompose en 4 étapes élémentaires successives:

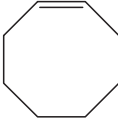
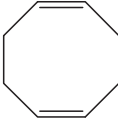
1. La cyclooléfine se coordine sur une orbitale vacante du métal de transition (Mét) du centre actif primaire.
2. L'insertion de l'oléfine au sein du complexe organométallique conduit ensuite à la formation d'un intermédiaire métallacyclobutane.
3. La rupture de ce métallacycle, simultanément en deux endroits, selon un processus de métathèse, crée un nouveau métallacarbène actif qui se trouve enrichi d'une unité monomère par rapport à son prédécesseur.
4. Enfin, la quatrième étape correspond à la décoordination qui entraîne l'apparition à nouveau à un site vacant sur le métal.

La chaîne s'enrichit de nouvelles unités monomères au fur et à mesure des insertions successives au niveau du métal de transition d'oléfines cycliques.

1.3.2. Thermodynamique de la ROMP

La réversibilité de la ROMP se caractérise par l'existence d'un équilibre entre l'insertion de la chaîne et la dépolymérisation de celle-ci. L'équilibre entre monomère et polymère est alors gouverné par la valeur de ΔG° . Si cette dernière est négative à une température donnée, la cyclooléfine est alors polymérisable. La ROMP est un procédé dirigé par l'enthalpie et plus particulièrement par l'énergie associée à l'ouverture du cycle. A l'exception du cyclohexène, la plupart des cyclooléfines sont thermodynamiquement polymérisables par ROMP. On note également que d'une manière générale la formation d'insaturations de stéréochimie *trans* est thermodynamiquement favorisée^{51 14}.

Tableau 1 : Paramètres thermodynamiques pour la polymérisation de cyclooléfines à 25°C

Monomère	Polymère	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)
 cyclopentène	cis	16	46	- 2,3
	trans	20	46	- 6,3
 cyclohexène	cis	-2	31	+ 6,2
	trans	2	28	+ 7,3
 cycloheptène	cis	16	20	- 8,0
	trans	20	17	- 14,0
 cyclooctène	cis	20	2	- 19,0
	trans	22	2	- 20,0
 1,5-cyclooctadiène	cis	25	5	- 19,0
	trans	35	5	- 24,0

1.3.3. Etapes de polymérisation

Les étapes d'amorçage, de propagation et de terminaison sont similaires à celles rencontrées lors des polymérisations en chaîne. La ROMP est également le siège de réactions de transfert et de terminaisons responsables de la formation de produits secondaires indésirables. La contribution de ces réactions de transfert dans le mécanisme global dépend des conditions de réaction ainsi que du monomère et du catalyseur employés.

La réaction de transfert intramoléculaire de rétroscission (ou backbiting en anglais) est très souvent rencontrée en ROMP. Elle entraîne la formation d'oligomères cycliques par attaque du site catalytique sur une double liaison de la chaîne après repliement de la chaîne ⁵². Les macrocycles présentent l'inconvénient de ne pas posséder de bouts de chaînes, ils ne sont donc pas fonctionnalisés. La théorie de Jacobson Stockmayer ⁵³ prévoit que la distribution en masse des cycles décroît en fonction de la taille du cycle.

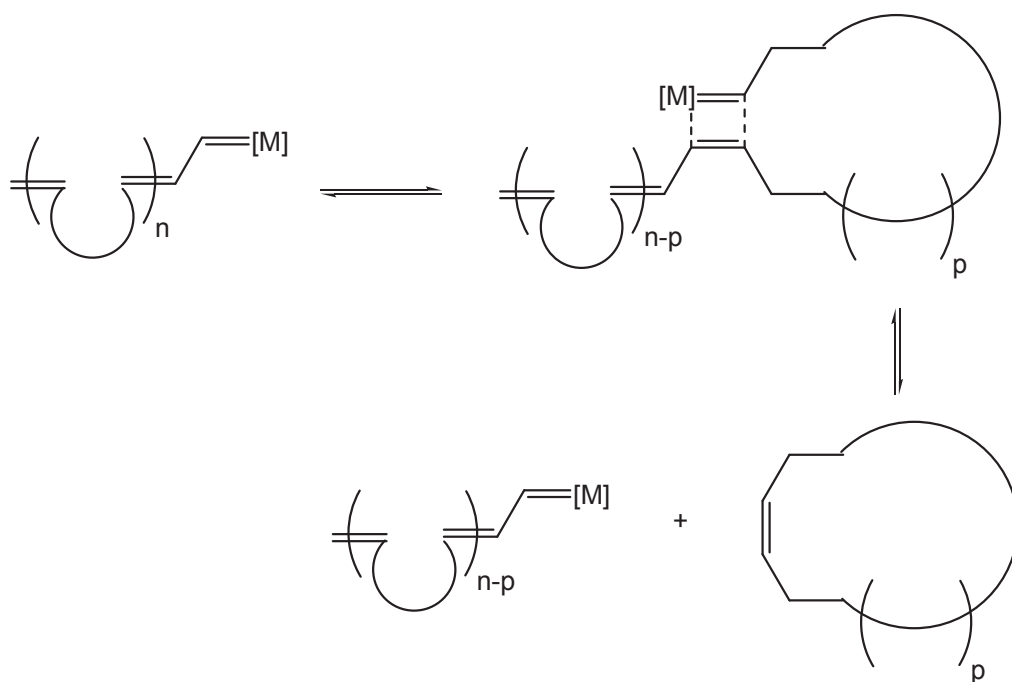


Schéma 21: Formation d'oligomères cycliques par backbiting

La réaction de redistribution (ou métathèse croisée) est une réaction intermoléculaire qui implique la réaction du métallaalkylidène d'une chaîne avec une double liaison d'une chaîne déjà formée. Cette réaction entraîne une redistribution des fragments composant les chaînes de polymères. Ceci a pour principal effet d'augmenter la polymolécularité sans pour autant affecter la fonctionnalité des chaînes⁵⁴.

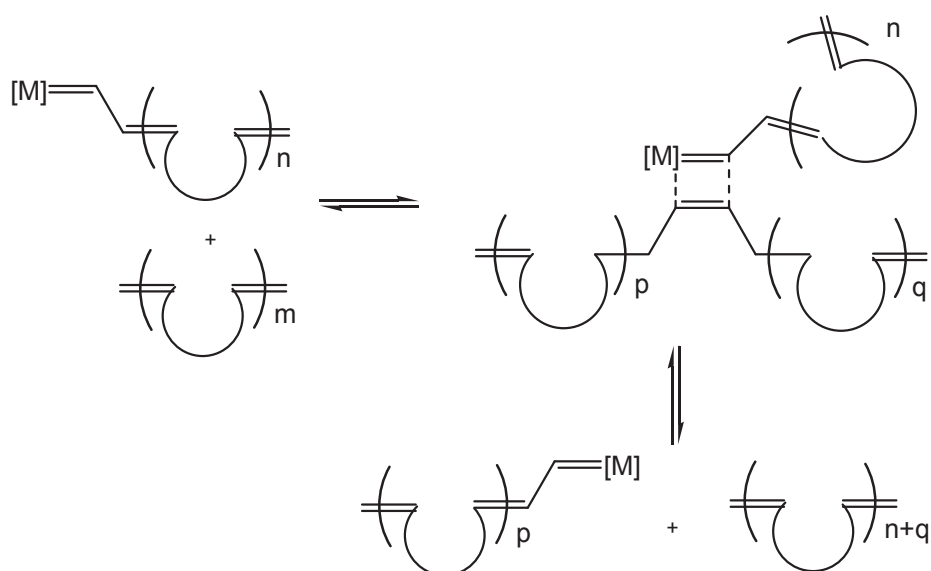


Schéma 22 : Réaction de transfert interchaînes

Si une réaction de redistribution met en jeu l'attaque d'un oligomère cyclique par le métal de transition d'une chaîne, la réouverture du cycle est observée.

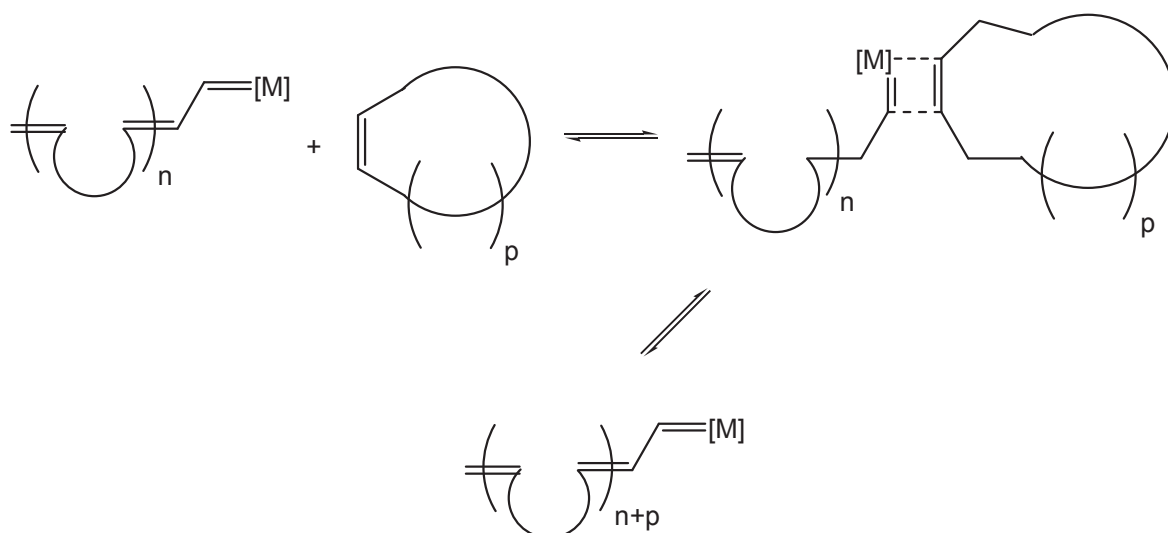


Schéma 23 : Réaction de métathèse entre un oligomère cyclique et un polymère linéaire

Les différentes étapes présentes lors de la ROMP d'une cyclooléfine sont présentées dans le **Schéma 24**.

<u>Amorçage</u>	
<u>Propagation</u>	
<u>Transfert</u>	
<u>Terminaison</u>	

Schéma 24: Etapes de polymérisation durant la ROMP

1.3.4. Cas particulier de la synthèse de polymères téléchéliques

Quand une oléfine linéaire difonctionnelle est introduite dans le milieu réactionnel, un polymère téléchélique est formé par introduction des fonctions en bout de la chaîne du polymère. Cette oléfine linéaire est communément appelée agent de transfert de chaîne (ATC).

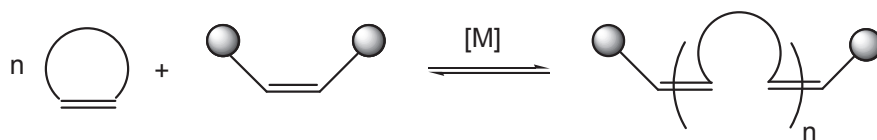


Schéma 25 : Synthèse de polymère téléchélique par ROMP en présence d'un agent de transfert de chaîne

Si l'on examine plus en détail les mécanismes, il apparaît qu'une petite proportion des chaînes est monofonctionnelle. Celles-ci correspondent aux premières macromolécules générées par le complexe carbénique et portent le groupe initialement présent sur le catalyseur.

Après élimination de cette première chaîne par réaction de métathèse croisée avec l'agent de transfert, le catalyseur porte alors un groupe fonctionnel. Les nouvelles chaînes formées vont alors posséder après transfert deux groupes fonctionnels terminaux : une apportée directement par le catalyseur et l'autre par l'agent de transfert de chaîne. La seconde fonction de l'agent de transfert est déplacée sur le catalyseur, qui va ainsi pouvoir catalyser la ROMP d'autres cyclooléfines et introduire une nouvelle fonction en tête de chaîne.

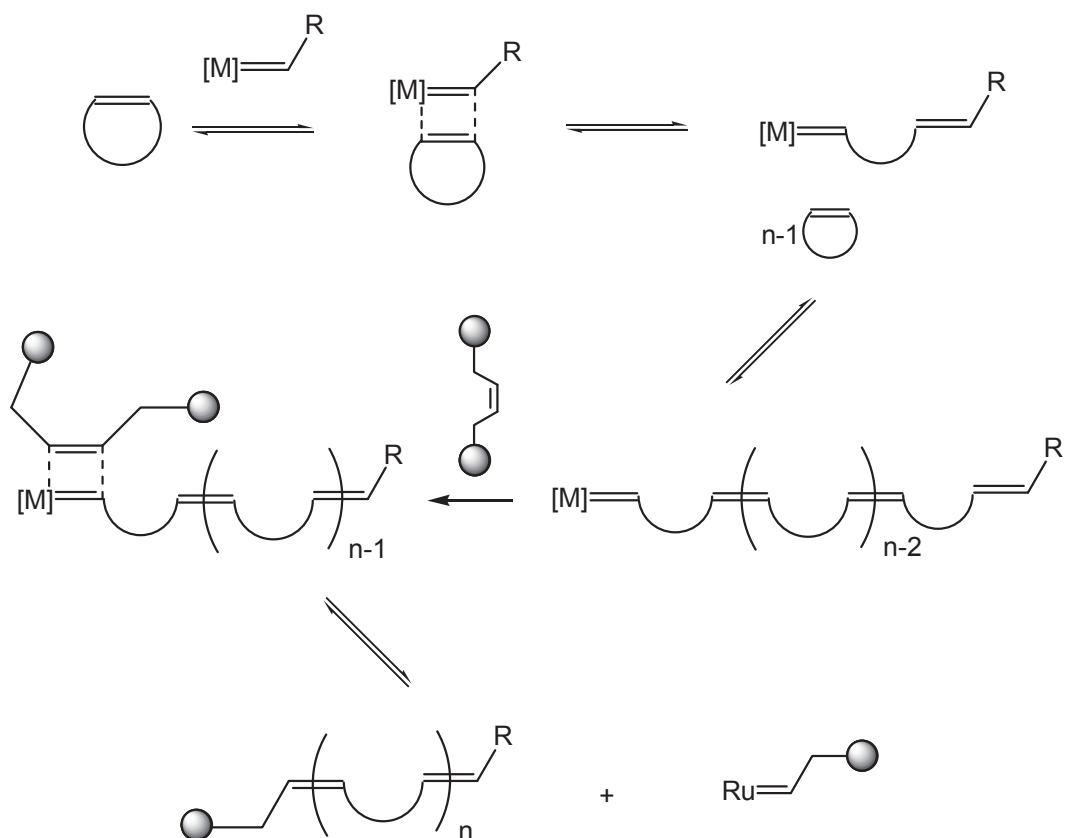


Schéma 26 : Réaction de la première molécule d'agent de transfert de chaîne

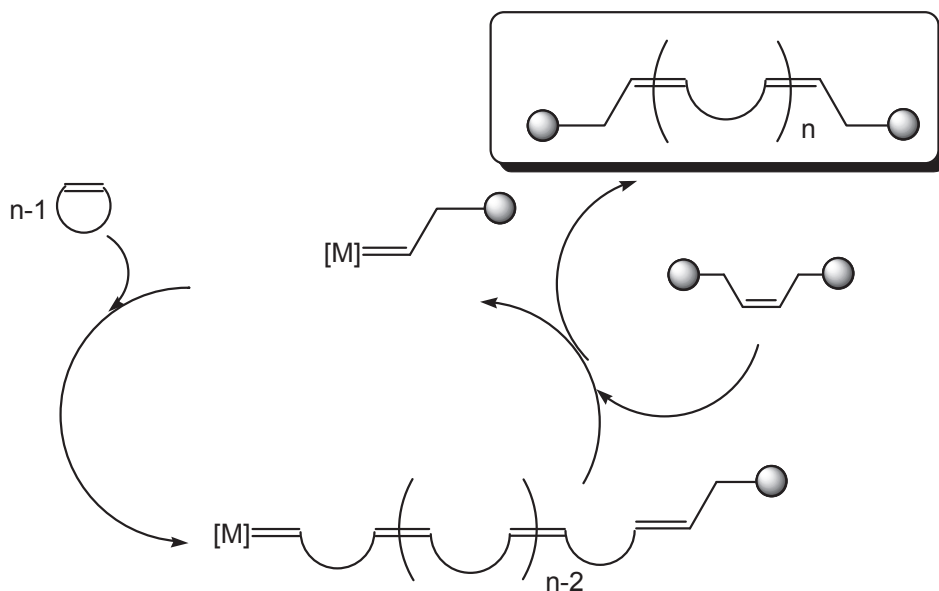


Schéma 27 : Cycle catalytique « théorique » de la ROMP contrôlé par l'agent de transfert de chaîne

Le calcul montre que la proportion de chaînes monofonctionnelles dépend de la proportion de catalyseur introduit. Si l'on fait varier les quantités de catalyseur, pour une conversion totale de l'agent de transfert, on obtient les courbes présentées **Figure 3** et **4**.

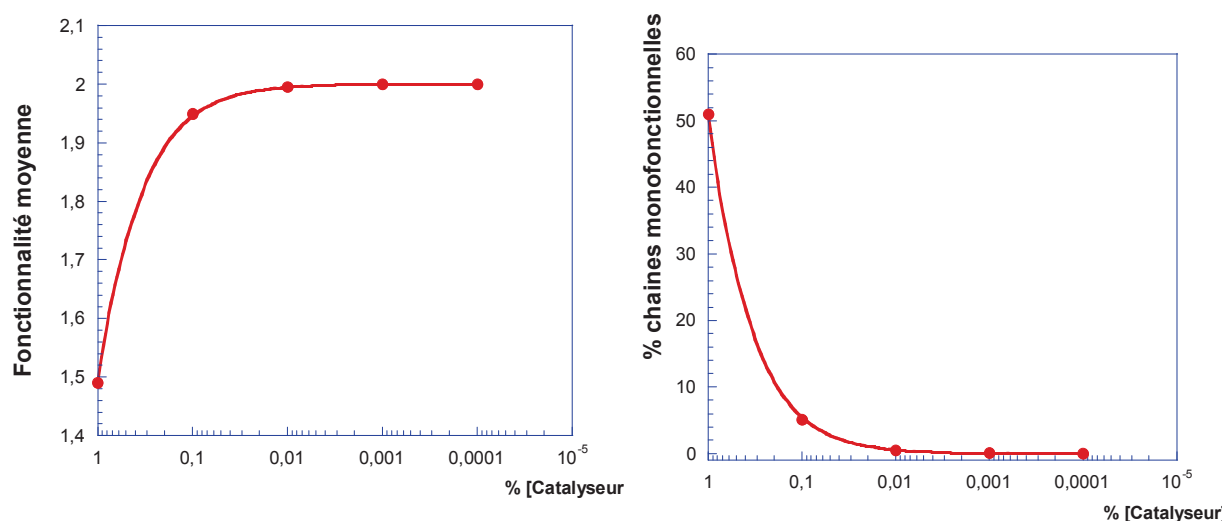


Figure 3 : Calcul théorique du pourcentage de chaînes monofonctionnelles et de la fonctionnalité moyenne des oligomères en fonction de la quantité de catalyseur introduite

Le pourcentage de chaînes mono ou non fonctionnelles décroît quand la conversion en agent de transfert augmente ; de la même façon la fonctionnalité moyenne tend vers 2 quand la conversion de l'agent de transfert tend vers 100%.

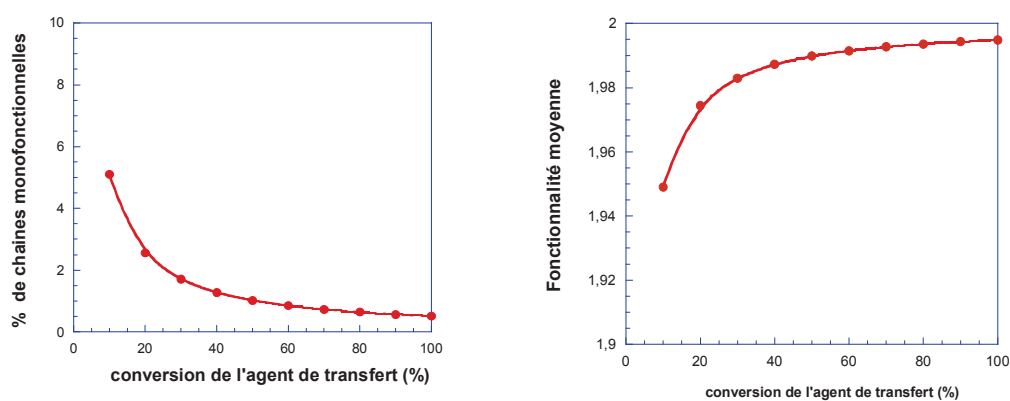


Figure 4 : Calcul théorique du pourcentage de chaînes monofonctionnelles et de la fonctionnalité avec la conversion en agent de transfert de chaîne

D'un point de vue théorique, la quantité de chaînes monofonctionnelles dépend donc directement de la quantité de catalyseur utilisée et de la conversion de l'agent de transfert. Pour avoir une fonctionnalité la plus proche de 2, il faut que la conversion en agent de transfert soit quantitative et que la quantité de catalyseur soit la plus faible possible.

1.4. Synthèse d'oligomères difonctionnels par ROMP de cyclooléfines

La polymérisation par ROMP de cyclooléfines en présence d'un agent de transfert de chaîne difonctionnel permet d'accéder à des polymères téléchéliques. Cette approche a donc été retenue pour répondre à notre objectif. Nous nous proposons ici de faire le point sur la synthèse de polymères téléchéliques par ROMP. Les protocoles utilisés diffèrent principalement par le couple catalyseur/agent de transfert de chaîne. Il nous a semblé judicieux de diviser cette revue selon le type de catalyseurs de métathèse employé.

1.4.1. Catalyseurs bicomposés

Ce type de catalyseur étant peu stable en présence d'hétérofonctions le nombre d'études portant sur l'utilisation pour la synthèse de polymères fonctionnels par ROMP de ces derniers est restreint. Dans la plupart des cas, le catalyseur utilisé est le système $WCl_6/SnMe_4$ et la fonction alcool est protégée par un groupement ester. Les travaux pionniers en la matière sont ceux de Reyx⁵⁵⁻⁵⁷, Amass⁵⁸, Otton⁵⁹ et Cramail^{60, 61} dans les cas de la polymérisation par ROMP du 1,5-cyclooctadiène, du cyclopentène et du norbornène en présence d'esters vinyliques.

Le point faible de ces synthèses est que l'agent de transfert ce dernier peut se coordonner au métal du catalyseur ce qui tend à défavoriser son insertion et provoquer une désactivation du centre actif.

Chung et al.^{62, 63} quant à eux ont protégé les fonctions alcool par des boranes (voir également **Paragraphe 3.2.4.1**) lors de la ROMP du cyclooctadiène. La bonne compatibilité entre le 1,10-bis(9-BBN)-5-décène (cf. **Schéma 28**) et le système $WCl_6/SnMe_4$ permet l'obtention de polycyclooctadiènes difonctionnels. Les auteurs observent également la présence de réactions de retro-scissions d'autant plus prononcée que la concentration en polymère est faible.

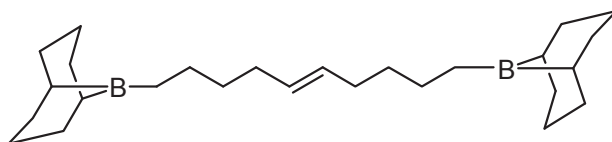


Schéma 28 : Structure chimique du 1,10-bis(9-BBN)-5-décène

Cependant même si les auteurs observent une diminution de la masse molaire avec l'augmentation du rapport monomère/agent de transfert initial, la corrélation entre masses

molaires moyennes théoriques et masses molaires moyennes mesurées n'est pas observée ce suggère une désactivation prématuré du catalyseur. Ce point est appuyé par le fait que la conversion du monomère et de l'oléfine n'est pas totale.

1.4.2. Catalyseur de Schrock

Peu de travaux rapportent l'utilisation de catalyseurs de type Schrock³⁰ pour la synthèse de polymères difonctionnels par ROMP de cyclooléfines pour tous les cas il faut protéger les fonctions à introduire. Ainsi afin d'obtenir un polymère dihydroxytéléchélique la protection des groupements alcool portés par l'agent de transfert de chaîne est nécessaire.

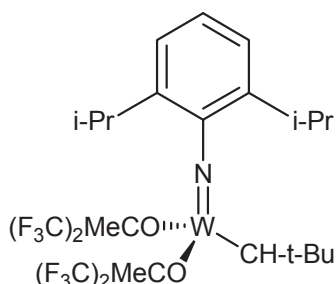


Schéma 29 : Formule chimique des catalyseurs définis de type Schrock

Grubbs et al. ont étudié la synthèse de PBHT totalement 1,4 en présence d'un catalyseur au tungstène en utilisant une protection des fonctions alcools par des groupements TBDMS (tert-butyldiméthylsilyle) (cf. **Schéma 32**)^{64, 65}. Les bouts de chaînes sont ensuite déprotégés par les ions fluorures (TBAF : fluorure de tétra-*n*-butylammonium). Les auteurs rapportent des taux de fonctionnalisation très proches de deux ce qui valide leur approche.

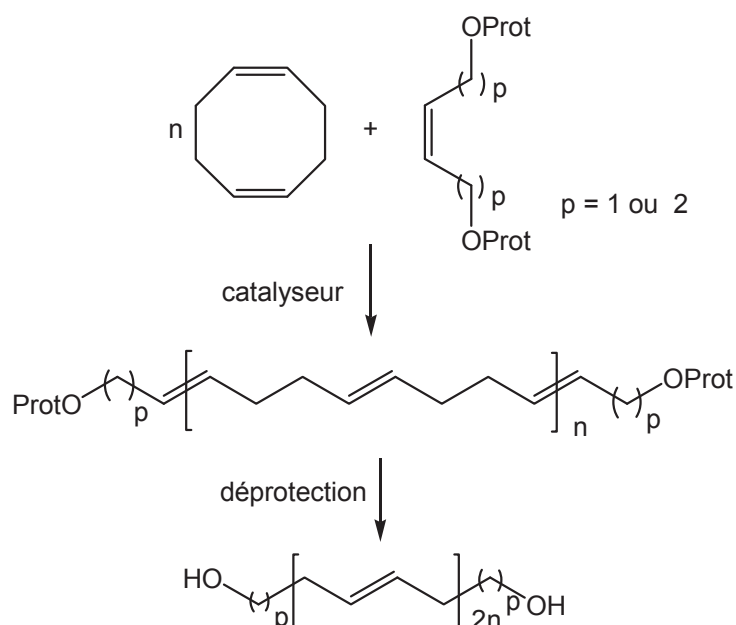


Schéma 30 : Synthèse de pCOD dihydroxytélchéliques par ROMP

De très faibles quantités de catalyseur sont nécessaires puisqu'un rapport initial entre COD et catalyseur compris entre 500 et 800 est utilisé. Le catalyseur subit cependant une désactivation au cours de la polymérisation. Cette désactivation est attribuée à la présence de l'oxygène situé en bêta de la double liaison de l'ATC. Pour une concentration élevée en COD, la ROMP est la réaction préférentielle. Mais au cours de la polymérisation, la conversion du COD entraîne une diminution de sa concentration et la réaction de décomposition du catalyseur devient compétitive.

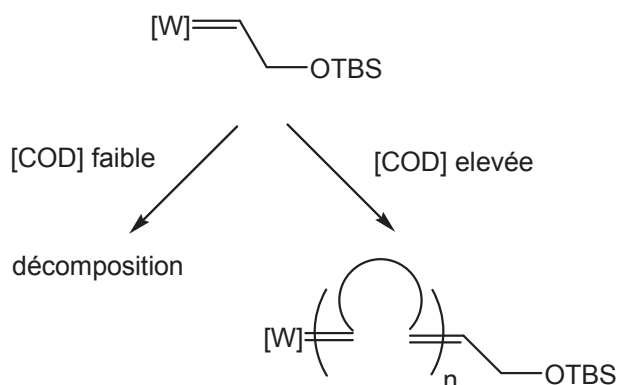


Schéma 31 : Décomposition du catalyseur par l'agent de transfert de chaîne

Afin de ralentir la désactivation prématurée, Grubbs et al. ont étudié l'utilisation du cis-3-hexène-1,6-diol protégé comme agent de transfert de chaîne afin d'éloigner l'oxygène de l'insaturation⁶⁴.



Schéma 32 : *cis*-3-hexène-1,6-diol protégé

Pour des faibles rapports COD/ATC, la conversion totale du monomère est observée avant la désactivation du catalyseur. Une grande proportion d'agent de transfert est finalement nécessaire pour observer une chute du rendement en COD.

Tableau 2 : Caractéristiques des ROMP de COD en présence du *cis*-3-hexène-1,6-diol protégé

[COD] ₀ /[ATC] ₀	[COD] ₀ /[M] ₀	$\overline{Mn}$ g.mol ⁻¹ ^{a)}	I ^{a)}	conversion (%)
94	848	7 990	2,3	94
37	843	4 210	2,2	96
22	841	3 490	2,2	94
11	859	2 310	1,9	83

^{a)} Déterminée par VPO

Cependant la réactivité de l'agent de transfert n'est pas totale et seulement 40% de l'agent de transfert est consommé en fin de réaction. Le contrôle des masses molaires n'est donc pas total comme l'indique l'écart entre masses molaires théoriques et masses molaires mesurées. Une conversion totale en agent de transfert de chaîne est mesurée après une seconde addition de catalyseur. La spectroscopie RMN démontre, qu'après déprotection, le pCOD synthétisé est entièrement 1,4 et dihydroxytélechélique. Même si la synthèse du *cis*-3-hexène-1,6-diol protégé requiert de nombreuses étapes (cf. **Schéma 33**), son utilisation permet une nette augmentation de la durée de vie du catalyseur ce qui en fait un agent de transfert de choix.

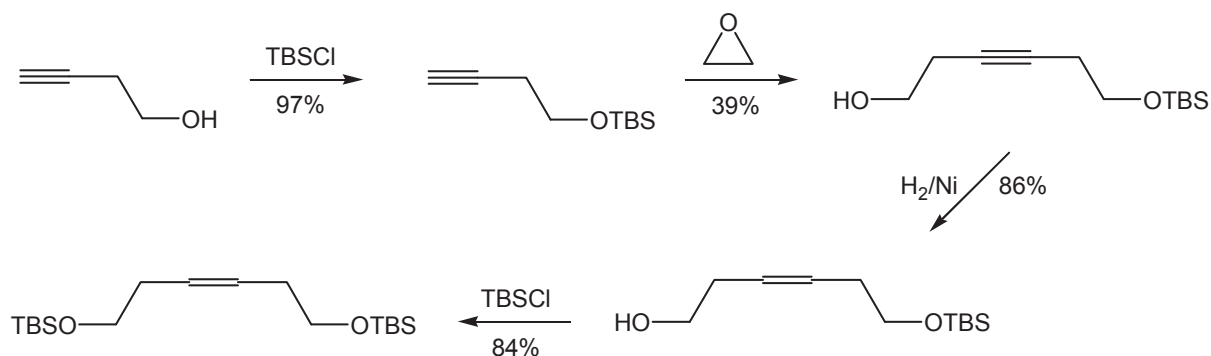


Schéma 33 : Synthèse multiétapes du *cis*-3-hexène-1,6-diol protégé

Outre l'agent de transfert de chaîne, les auteurs ont étudié l'influence de la nature du métal de transition du catalyseur en effectuant les ROMP avec un catalyseur au molybdène.

Contrairement au catalyseur à base de tungstène, l'utilisation d'un catalyseur à base de molybdène permet la conversion totale en *cis*-1,6-hexenediol protégé (moins de 5% d'ATC résiduel). Ces résultats illustrent la plus grande robustesse du catalyseur à base de molybdène, tendance en accord avec les travaux de Wagener lors de ces études de dépolymérisation (cf. **Paragraphe 3.2.4.2**).

1.4.3. Catalyseur de Grubbs

De tous les catalyseurs de métathèse, les catalyseurs de type Grubbs à base de ruthénium sont ceux qui présentent la plus forte tolérance vis-à-vis des hétéroatomes ⁴¹. La synthèse d'un grand nombre de polymères téléchéliques par ROMP a ainsi suivi leur découverte.

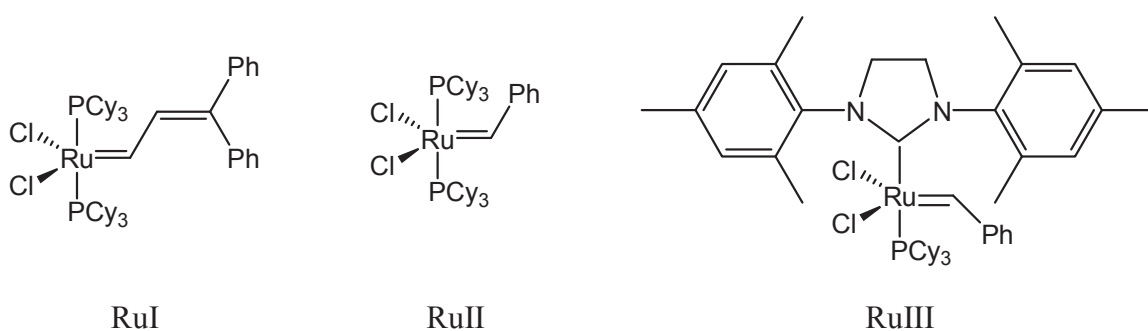


Schéma 34 : Structure de catalyseurs moléculaires au ruthénium de type Grubbs

1.4.3.1. Synthèse de polymères dihydroxytéléchéliques

Dans l'hypothèse où la synthèse d'un polymère dihydroxytéléchélique est envisagée, l'utilisation d'un agent de transfert de chaîne de type butènediol n'est pas directement possible à cause de la désactivation du catalyseur. Même si les catalyseurs au ruthénium sont plus tolérants vis-à-vis de ces fonctions que ceux de type Schrock, les catalyseurs RuI et RuII se désactivent après quelques heures. Cette désactivation est cependant ralentie si les groupements alcool sont éloignés de la double liaison.

La protection des fonctions alcool du *cis*-2-butène-1,4-diol s'effectue par un groupement acétate. Alors que ces groupements sont peu compatibles avec les catalyseurs de type Schrock, la présence d'acétate ne perturbe que très peu l'activité des catalyseurs au ruthénium. La protection se fait quantitativement par réaction du diol avec l'anhydride acétique en présence de pyridine. L'accès au *cis*-2-butène-1,4-diol diacétate est d'autant plus aisé que ce produit est commercial.



Schéma 35 : Synthèse du cis-2-butène-1,4-diol diacétate

La ROMP de COD par le catalyseur RuI en présence du butène diacétate s'effectue dans le toluène^{66, 67}. Les fonctions acétate sont facilement converties en fonction alcool par simple déprotection par le méthanolate de sodium dans un mélange THF/méthanol. Au final, les conversions en COD et ATC sont quasi-totales et la robustesse du catalyseur est telle que seulement un équivalent de catalyseur est utilisé pour 5000 molécules de monomère.

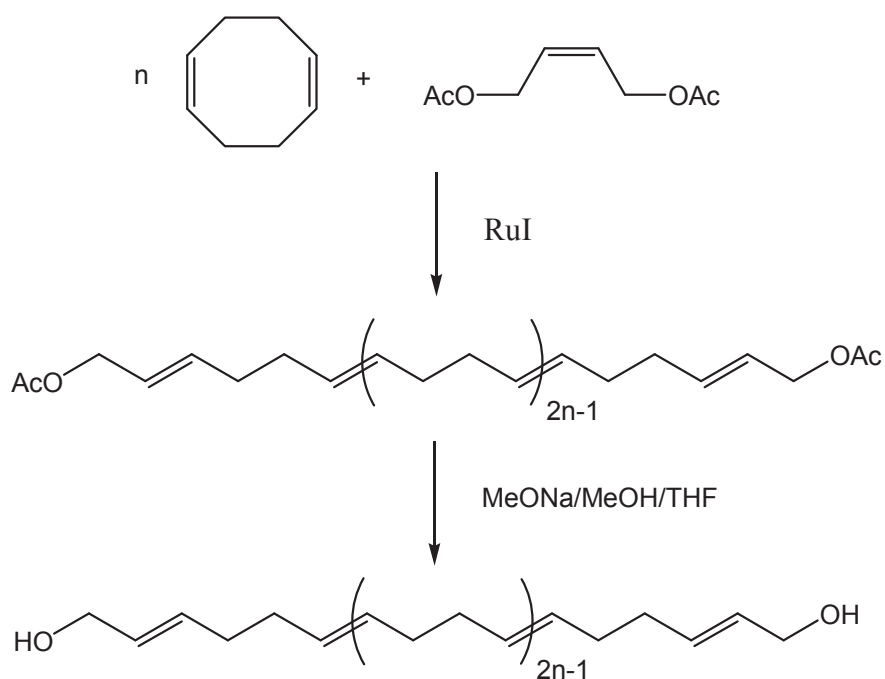


Schéma 36: Synthèse de pCOD dihydroxytélchéliques par ROMP

Ce protocole permet la synthèse de polybutadiènes dihydroxytélchéliques totalement 1,4 de masses molaires comprises entre 2000 et 7000 g.mol⁻¹. Des résultats similaires sont obtenus en utilisant le catalyseur de Grubbs de seconde génération (RuIII) avec des activités augmentées⁶⁸. Du fait de sa plus grande robustesse et de sa stabilité supérieure par rapport à RuI et RuII, un équivalent de RuIII pour 100 000 molécules de monomère est suffisant pour catalyser la ROMP⁶⁹.

La synthèse de polynorbornènes téléchéliques pour cette voie est compliquée par deux processus. D'une part le norbornène est un très cycle très tendu, sa polymérisation par ROMP est donc très favorisée par rapport à une oléfine linéaire comme l'ATC. Dès les premiers instants de la polymérisation des polynorbornènes de très fortes masses sont synthétisés tandis que très peu d'ATC est inséré. D'autre part, la température de transition vitreuse d'un polynorbornène est d'environ 45°C ce qui entraîne une augmentation de la viscosité à température ambiante. La seconde phase de la ROMP, relative à la fonctionnalisation des chaînes par insertion de l'ATC, est limitée par le phénomène de diffusion. Ces contraintes ne sont pas observées dans le cas du cyclooctadiène car sa propagation par rapport à l'insertion de l'ATC est moins favorisée mais aussi car sa Tg est extrêmement faible. Deux approches peuvent être considérées pour favoriser la fonctionnalisation du polynorbornène :

- Augmenter la température de polymérisation pour diminuer la viscosité du milieu. Ce protocole nécessite l'addition d'un catalyseur pouvant tolérer ces « hautes » températures. Grubbs et al. ont donc utilisé le catalyseur à base de ruthénium le plus robuste c'est-à-dire celui de seconde génération (RuIII) pour effectuer la ROMP du norbornène en présence de butène diacétate dans le 1,2-dichlorométhane à 55°C⁷⁰.

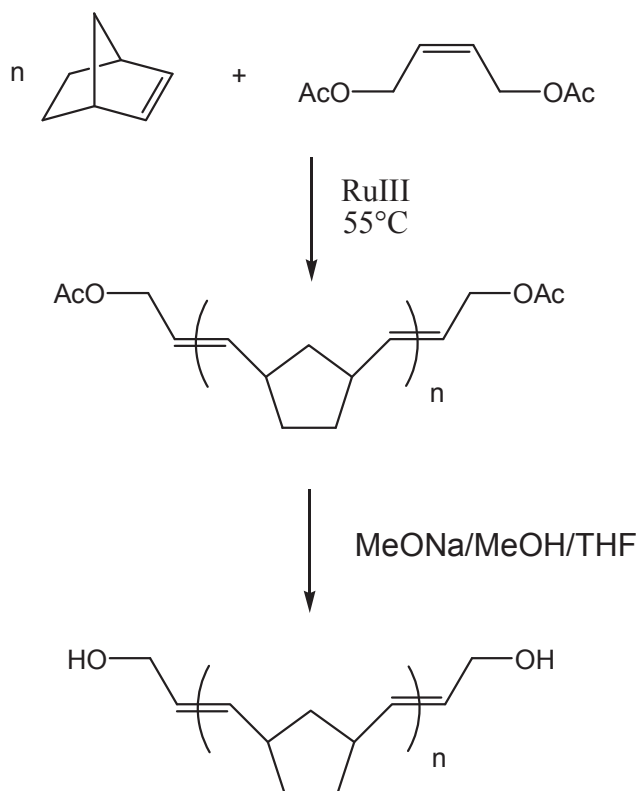


Schéma 37 : Synthèse de polynorbornène dihydroxytéléchéliques par ROMP

Des polynorbornènes parfaitement dihydroxytéléchéliques sont ainsi synthétisés après déprotection. La conversion en monomère et en agent de transfert est totale comme l'atteste le graphique suivant qui montre une excellente corrélation entre masses molaires théoriques et masses molaires expérimentales.

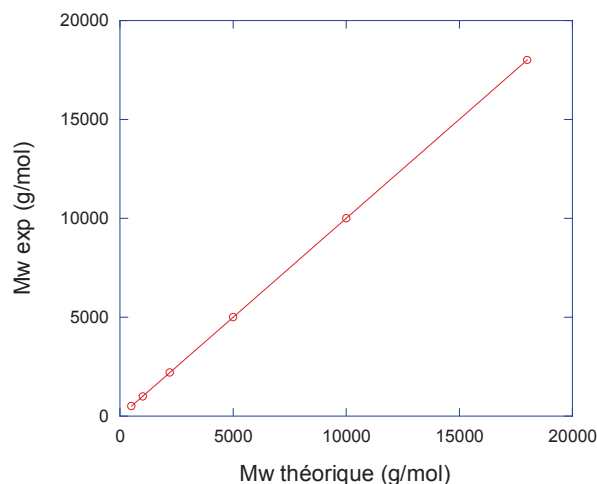


Figure 5: Comparaison entre masses molaires théoriques et masses molaires mesurées

- Favoriser au maximum l'insertion de l'agent de transfert de chaîne. Pour ce faire, il est possible de fonctionnaliser le catalyseur de métathèse et d'opérer par ajouts répétés de monomère afin de minimiser le rapport monomère/ATC au cours de la ROMP. Cette approche a été retenue par Okada et Gibson lors de la polymérisation d'un dérivé du norbornène⁷¹. Le catalyseur de Grubbs de première génération est tout d'abord fonctionnalisé avec le butène diacétate pour former un catalyseur acétate.

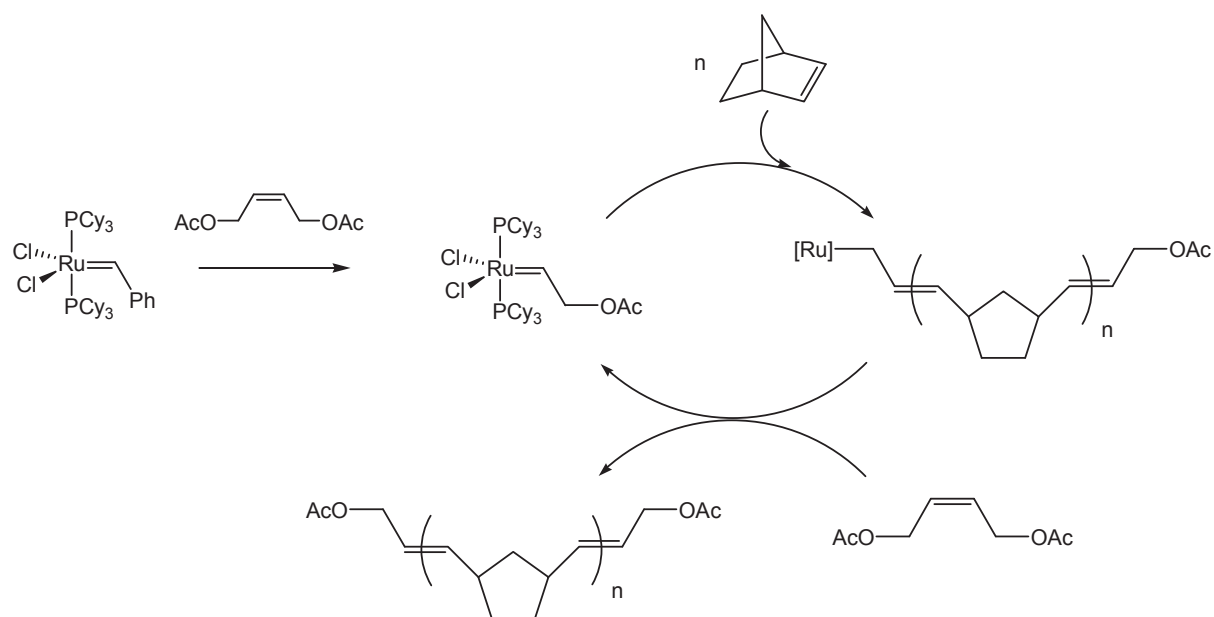


Schéma 38 : Synthèse de polynorbornène dihydroxytélchéliques par ROMP après modification du catalyseur.

Le catalyseur fonctionnalisé acétate est ensuite mis en contact avec du norbornène (norbornène/ATC/cata=100/20/1). Par intervalle de cinq heures, huit ajouts de norbornène sont enfin effectués (100 équivalents par rapport au catalyseur). Le produit final de la réaction est composé d'une seule population de polymères diacétoxytélchéliques déprotégés par action du K_2CO_3 dans le méthanol.

1.4.3.2. Synthèse d'autres types de polyalcénalmères télchéliques

Le catalyseur RuII se montre bien plus tolérant vis-à-vis des fonctions chimiques que son homologue RuI. La synthèse de polybutadiènes portant diverses fonctions terminales est possible en modifiant par exemple le *cis*-2-butène-1,4-diol pour former le *cis*-2-butène-1,4-diol diméthacrylate et le *cis*-2-butène-1,4-diol diglycidyle éther⁷².

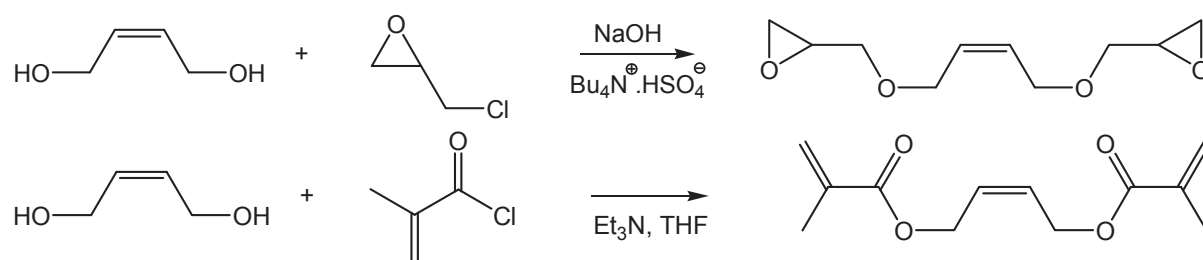


Schéma 39: Synthèse d'agents de transfert par modification du *cis*-2-butène-1,4-diol

Dans les deux cas, les conversions en COD et ATC sont quasi-totales et il existe une très bonne corrélation entre masses molaires théoriques et masses molaires expérimentales. Selon l'agent de transfert de chaîne employé, des polybutadiènes fonctionnalisés bis(méthacrylate) et bis(époxyde) sont ainsi synthétisés.

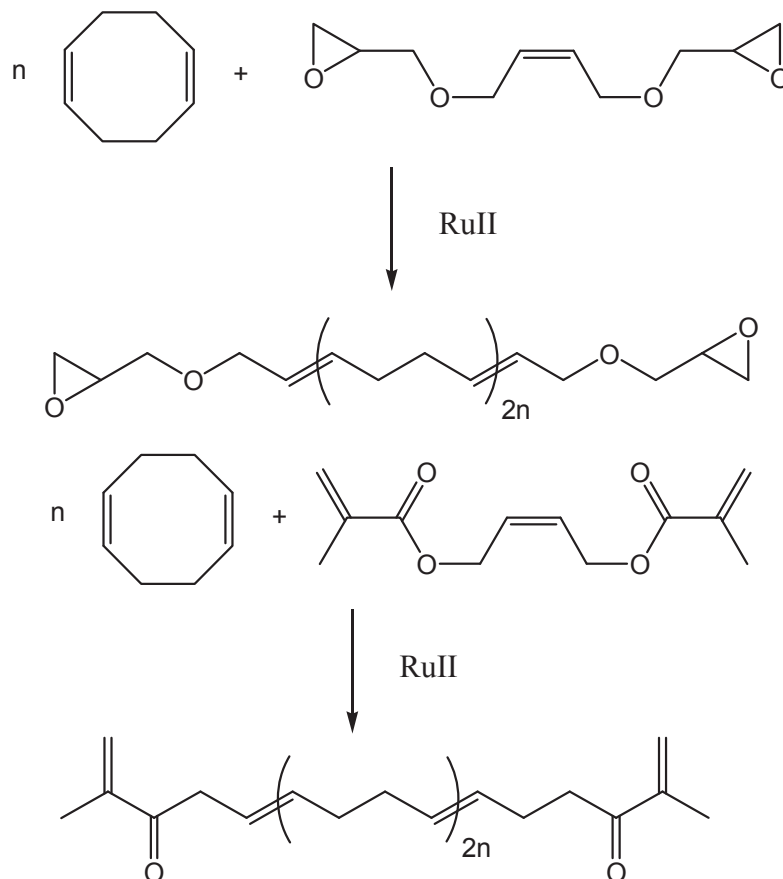


Schéma 40 : Synthèse de pCOD téléchéliques par ROMP.

Ces deux polymères sont ensuite utilisés pour former des réseaux. Le PB bis(méthacrylate) est réticulé thermiquement ou photochimiquement alors que le PB bis(époxyde) est réticulé par action d'acide sulfurique.

D'une façon similaire, Grubbs et al. ont utilisé le 1,4-dichloro-*cis*-2-butène et le bis(2-bromopropionate) en présence du catalyseur de Grubbs de première génération pour synthétiser un polybutadiène comportant des fonctions halogène en bouts de chaînes.



$$\text{Z}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Z} + m \text{ } \text{CH}_2=\text{CH}-\text{R} \xrightarrow[\text{Ph}_2\text{O}, 100-130^\circ\text{C}]{\text{CuCl, bipy}} \text{SBS ou MBM}$$

$\text{Z} : \text{Cl}$
 $\text{Z} : \text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{Br}$

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$: styrène ou méthacrylate de méthyle

Schéma 42 : Synthèse de tribloc ABA par ATRP

L'insertion de chlore en bouts de chaînes est également possible en utilisant le dichloro-*cis*-3-hexène comme agent de transfert de chaîne. Cette oléfine linéaire et le RuIII ont été utilisés par Grubbs et al. pour polymériser du cyclooctadiène fonctionnalisé par des groupes mésogènes dans le dichloroéthane à 55°C⁷⁵.

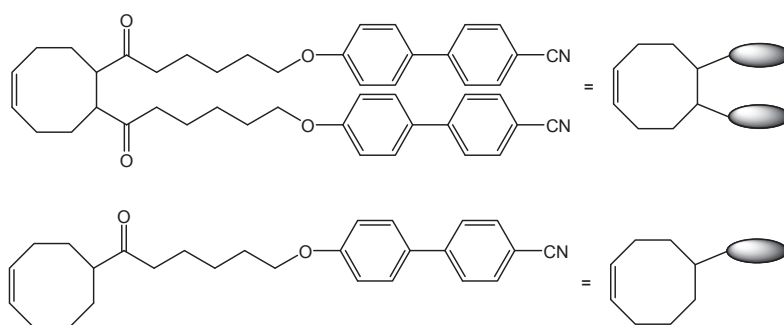


Schéma 43. Monomères COD fonctionnalisés par des groupes mésogènes

La synthèse de polymères téléchéliques et le contrôle des masses molaires sont encore une fois vérifiés. Les bromes en bout de chaîne sont alors modifiés en azide puis « clickés » sur la tripropargylamine afin de synthétiser des étoiles dont l'organisation en cristaux liquides a été ensuite étudiée.

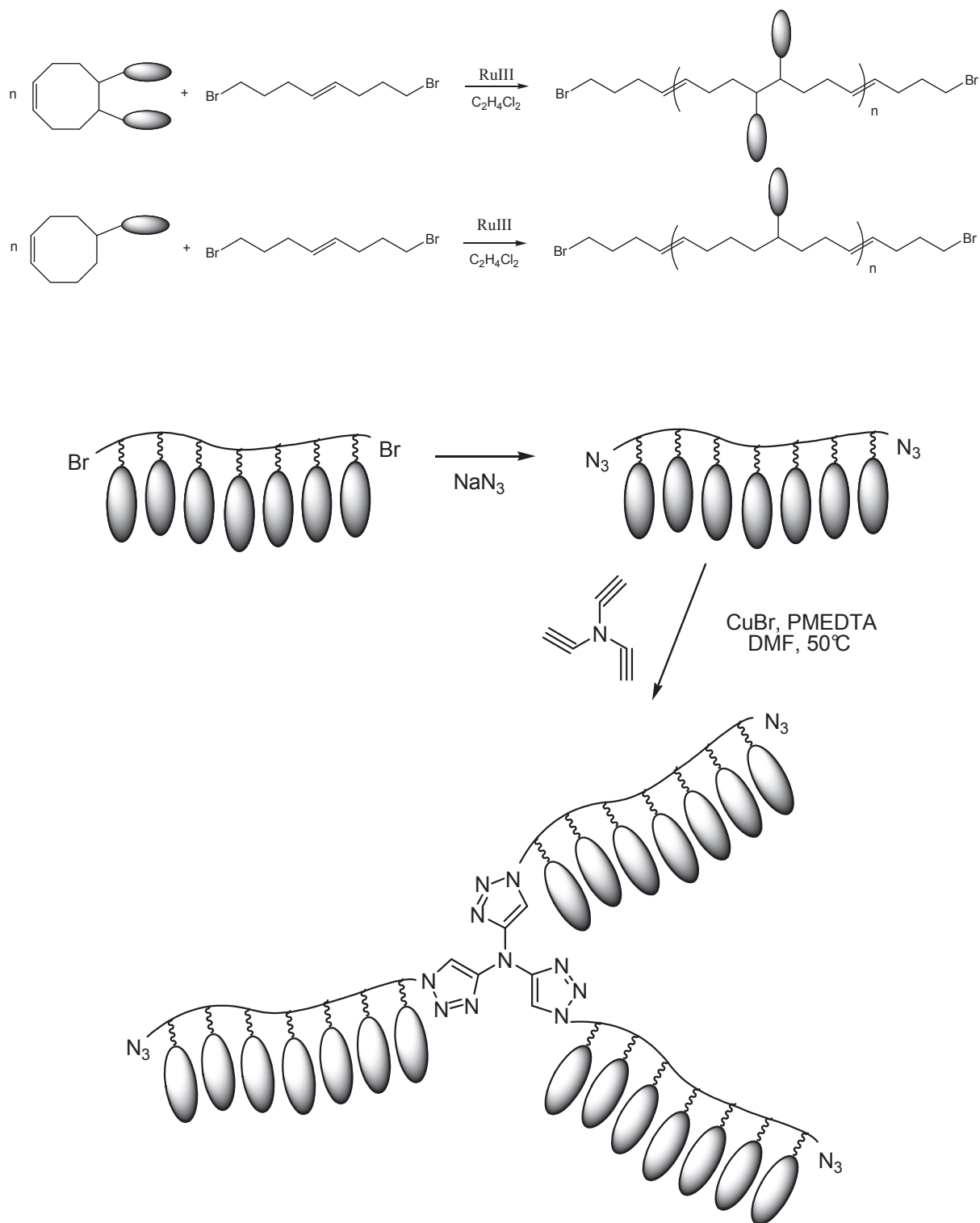


Schéma 44: Synthèse d'étoiles à trois branches portant des groupes mésogènes par combinaison de ROMP et chimie « click »

Macosko et al. ont également utilisé le 1,4-dichloro-cis-2-butène mais également le 1,4-dicyano-cis-2-butène pour polymériser le COD en présence du catalyseur de Grubbs de seconde génération ⁷⁶. Après une étape de déprotection un pCOD diaminotélchélique est obtenu.

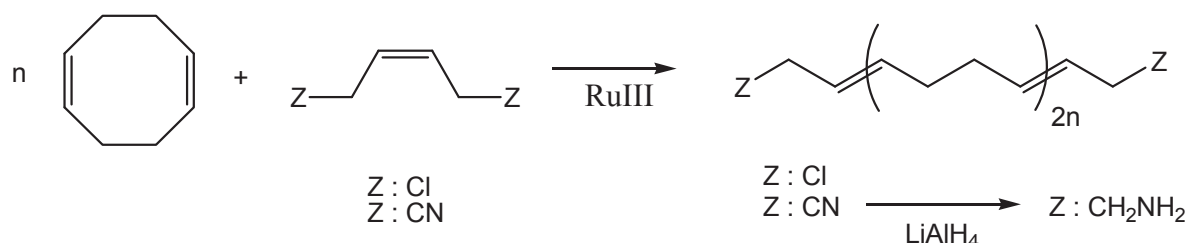


Schéma 45 : Synthèse de pCOD diamino, dichloro et dicyano télchéliques par ROMP

De manière générale, on remarque que les synthèses de polymères télchéliques utilisant un agent de transfert de chaîne autre que le *cis*-2-butène-1,4-diacétate nécessitent une plus grande quantité de catalyseur.

1.4.4. Utilisation d'ATC cyclique

Une autre approche pour synthétiser des polymères télchéliques par ROMP est d'ajouter dans le milieu une oléfine cyclique qui, après clivage, forme deux bouts de chaînes fonctionnels.

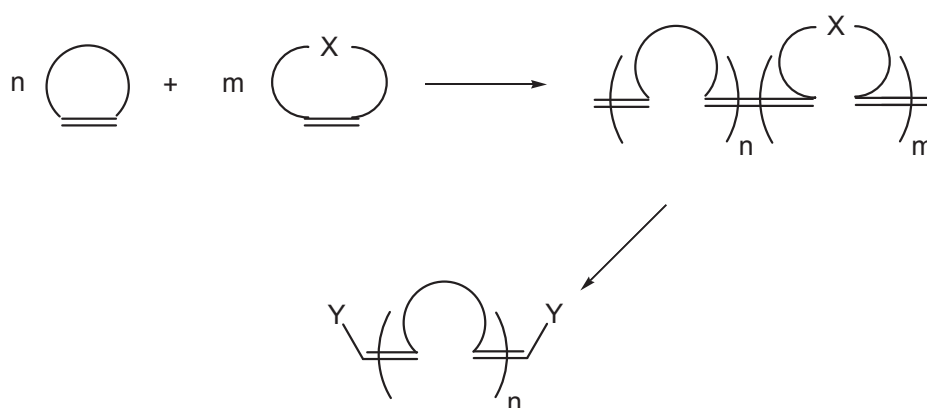


Schéma 46 : Principe général de la synthèse

Le nombre de molécules envisageable pour de telles synthèses étant limité, peu d'articles sont disponibles sur le sujet. On peut néanmoins citer les travaux de Cramail et al. basés sur la

ROMP du norbornène par du $\text{WCl}_6/\text{SnMe}_4$ et d'ambrettolide (8-oxacycloheptadécène-2-one) comme monomère clivable-fonctionnalisant. Des copolymères de masse molaire environ $20\,000\text{ g.mol}^{-1}$ sont obtenus avant réduction de la fonction cétone en alcool par le LiAlH_4 . Le clivage conduit à des oligomères de norbornène dihydroxytéléchéliques de masse molaire d'environ $1\,500\text{ g.mol}^{-1}$.

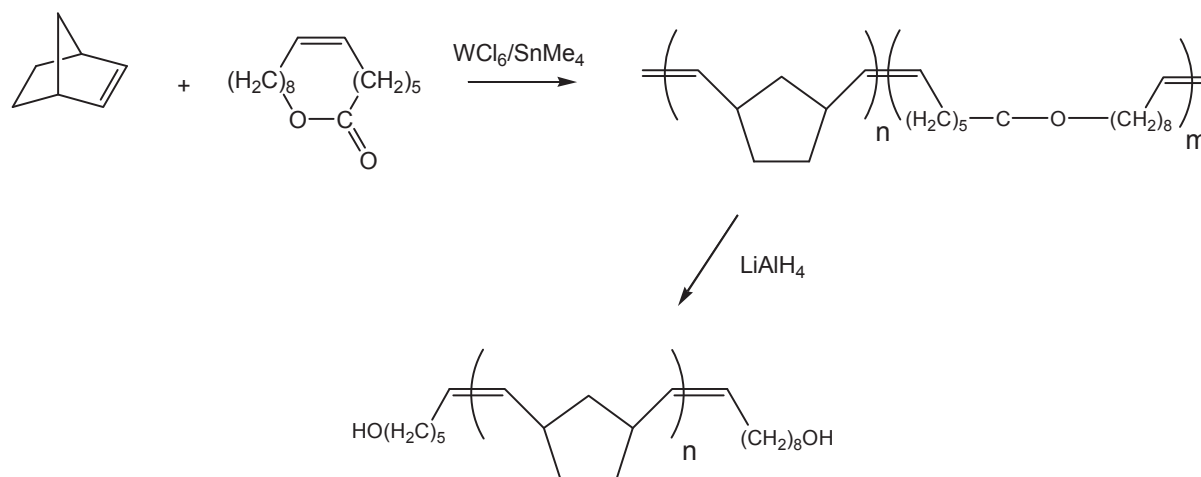


Schéma 47: Synthèse de polynorbornène dihydroxytéléchélique

Cette synthèse présente l'inconvénient de nécessiter une grande quantité initiale de catalyseur (rapport initial NBE/ $\text{WCl}_6 = 20$) afin de polymériser quantitativement le norbornène avant la désactivation du catalyseur par l'ambrettolide. Le taux d'insertion de la cétone cyclique est d'environ 15%.

Plus récemment, le *cis*-4,7-dihydro-1,3-dioxepine (MCF1) et le 4,7-dihydro-2-phenyl-1,3-dioxepine (MCF2) ont été utilisés par Grubbs et al. comme monomères clivable-fonctionnalisant lors de la ROMP du cyclooctadiène en présence du catalyseur de Grubbs de première génération⁷⁷.

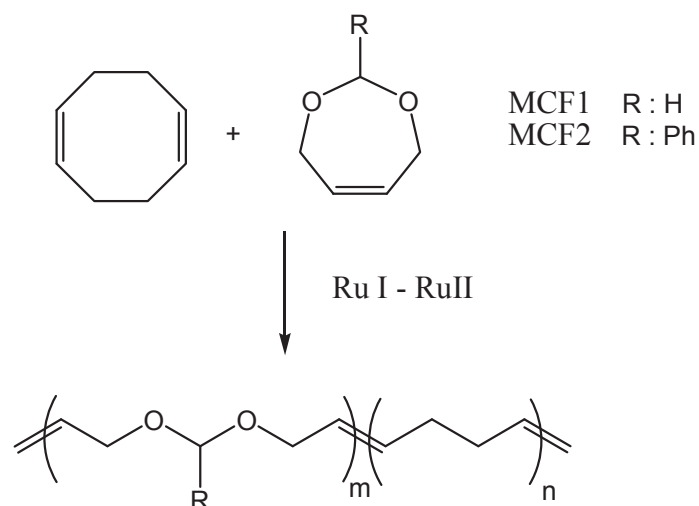


Schéma 48 : Synthèse de copolymère COD/MCF1 et COD/MCF2

Alors que le MCF1 s'homopolymérise facilement en présence de catalyseur de métathèse à base de ruthénium, le MCF2 est inerte en ROMP. Les deux oléfines copolymérisent avec le COD pour produire des polymères de masse molaire d'environ $100\,000\text{ g.mol}^{-1}$ après une quinzaine d'heures de réaction. En raison de la robustesse du catalyseur de Grubbs, un rapport COD/catalyseur compris entre 1 000 et 5 000 est utilisé. Du fait de leur faible réactivité par rapport au COD, le taux d'insertion en fin de réaction est de 60% dans le cas du MCF1 et de 40% dans le cas du MCF2.

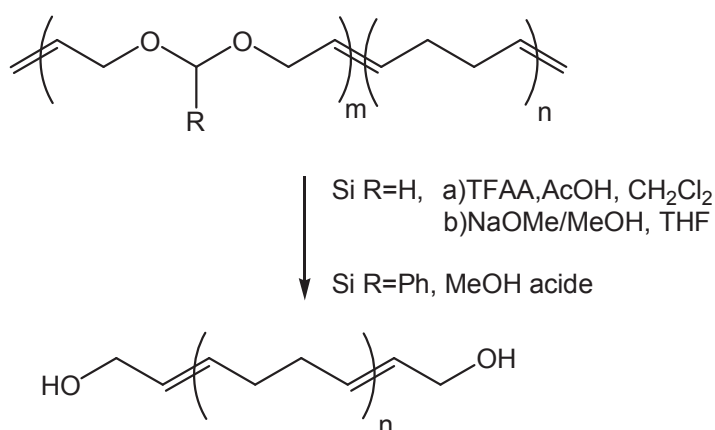


Schéma 49 : Déprotection des copolymères COD/MCF1 et COD/MCF2

La déprotection du copolymère à base du MCF2 se fait directement par action de méthanol acidifié. Un protocole similaire ne peut pas être envisagé dans le cas du copolymère COD/MCF1 à cause de réactivité du formaldéhyde formé. Un intermédiaire diacetoxytéléchélique est donc tout d'abord produit par ajout d'acide trifluoro acétique. L'hydrolyse des fonctions acétate en fonctions alcool est réalisée par le méthanoate de sodium

dans un mélange THF/méthanol. Après déprotection, des polybutadiènes dihydroxytéléchéliques totalement 1,4 de masse molaire comprise entre 1 500 et 3 000 g.mol⁻¹ sont obtenus.

1.5 Conclusion

La métathèse se présente donc comme une méthode de choix pour la synthèse de polymères hydrocarbonés téléchéliques et plus particulièrement de polybutadiènes dihydroxytéléchéliques totalement 1,4 qui nous intéresse dans notre étude.

La présence de groupements alcool et alcool protégé en bouts de chaîne implique l'utilisation de systèmes catalytiques robustes. A cet égard, le catalyseur de Grubbs de première génération présente un excellent compromis entre stabilité, activité et prix.

La synthèse de polyalcénamères dihydroxytéléchéliques en présence d'un agent de transfert de chaîne et du catalyseur de Grubbs de première génération a donc été envisagée dans le chapitre suivant de ce manuscrit. Il est à noter que de précédents travaux portants sur la même problématique avaient été effectués au sein de notre équipe et que cette approche de synthèse par ROMP avait donné des résultats encourageants⁷⁸.

1.6 Bibliographie

1. Loupy, A.; Tchoubar, B.; Astruc, D., *Chemical Reviews* **1992**, 92, (6).
2. Calderon, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W., *Tetrahedron Letters* **1967**, 8, (34), 3327-3329.
3. Calderon, N., *Accounts of Chemical Research* **1972**, 5, (4), 127-132.
4. Banks, R. L.; Bailey, G. C., *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1964**, 3, (3), 170-173.
5. Maureen Rouhi, A., *Chemical and Engineering News* **2002**, 80, (51), 34-38.
6. Eleuterio, H. S., *Journal of Molecular Catalysis* **1991**, 65, (1-2), 55-61.
7. Herisson, J. L.; Chauvin, Y., *Makromol. Chem.* **1970**, 141, 161-176.
8. Schrock, R. R., *Tetrahedron* **1999**, 55, (27), 8141-8153.
9. Schrock, R. R., *Chemical Communications* **2005**, (22), 2773-2777.
10. Trnka, T. M.; Grubbs, R. H., *Accounts of Chemical Research* **2001**, 34, (1), 18-29.
11. Grubbs, R. H., *Tetrahedron* **2004**, 60, (34), 7117-7140.
12. Armstrong, S. K., *Journal of the Chemical Society - Perkin Transactions I* **1998**, (2), 371-388.
13. Grubbs, R. H.; Chang, S., *Tetrahedron* **1998**, 54, (18), 4413-4450.
14. Ivin, K. J.; Saegusa, T., *Olefin Metathesis*. Elsevier Applied Science 1984.
15. Villar, H.; Frings, M.; Bolm, C., *Chemical Society Reviews* **2007**, 36, (1), 55-66.
16. Baughman, T. W.; Wagener, K. B., Recent advances in ADMET polymerization. In *Advances in Polymer Science*, 2005; Vol. 176, pp 1-42.
17. Mortreux, A.; Coutelier, O., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 254, (1-2), 96-104.
18. Thorn-Csa?nyi, E.; Timm, H., *Journal of Molecular Catalysis* **1985**, 28, (1-3), 37-48.
19. Thorn-Csa?nyi, E., *Journal of Molecular Catalysis* **1985**, 28, (1-3), 49-52.
20. Massbol, A.; Fischer, E. O., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580.
21. Schrock, R. R., *Journal of the American Chemical Society* **1974**, 96, (21), 6796-6797.
22. Schrock, R. R., *Accounts of Chemical Research* **1979**, 2, (3), 98-104.
23. Schrock, R.; Rocklage, S.; Wengrovius, J.; Rupprecht, G.; Fellmann, J., *Journal of Molecular Catalysis* **1980**, 8, (1-3), 73-83.
24. Tebbe, F. N.; Parshall, G. W.; Reddy, G. S., *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100, (11), 3611-3613.
25. Casey, C. P.; Burkhardt, T. J., *Journal of the American Chemical Society* **1974**, 96, (25), 7808-7809.
26. Casey, C. P.; Tuinstra, H. E.; Saeman, M. C., *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, (2), 608-609.
27. Schrock, R.; Rocklage, S.; Wengrovius, J.; Rupprecht, G.; Fellmann, J., *Preprints* **1980**, 25, (2), 382-391.

- 28.O'Regan, M. B.; Liu, A. H.; Finch, W. C.; Schrock, R. R.; Davis, W. M., *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, (11), 4331-4338.
- 29.Bazan, G. C.; Khosravi, E.; Schrock, R. R.; Feast, W. J.; Gibson, V. C.; O'Regan, M. B.; Thomas, J. K.; Davis, W. M., *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, (23), 8378-8387.
- 30.Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M., *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, (10), 3875-3886.
- 31.Schrock, R. R.; DePue, R. T.; Feldman, J.; Schaverien, C. J.; Dewan, J. C.; Liu, A. H., *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, (5), 1423-1435.
- 32.Kress, J.; Osborn, J. A., *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, (20), 6346-6347.
- 33.Quignard, F.; Leconte, M.; Basset, J. M., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1985**, (24), 1816-1817.
- 34.Quignard, F.; Leconte, M.; Basset, J. M., *Journal of Molecular Catalysis* **1985**, 36, (1-2), 13-29.
- 35.Quignard, F.; Leconte, M.; Basset, J. M., *Journal of Molecular Catalysis* **1985**, 28, (1-3), 27-32.
- 36.La, D. S.; Alexander, J. B.; Cefalo, D. R.; Graf, D. D.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R., *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (37), 9720-9721.
- 37.Alexander, J. B.; La, D. S.; Cefalo, D. R.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R., *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (16), 4041-4042.
- 38.Natta, G.; Dall'Asta, G.; Porri, L., *Makromol. Chem.* **1965**, 81, (2), 253-257.
- 39.Novak, B. M.; Grubbs, R. H., *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, (22), 7542-7543.
- 40.Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3975.
- 41.Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W., *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, (1), 100-108.
- 42.Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H., *Angewandte Chemie (International Edition in English)* **1995**, 34, (18), 2039-2041.
- 43.Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H., *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, (17), 3887-3897.
- 44.Wu, Z.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W., *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, (20), 5503-5511.
- 45.Arduengo Iii, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M., *Tetrahedron* **1999**, 55, (51), 14523-14534.
- 46.Arduengo Iii, A. J., *Accounts of Chemical Research* **1999**, 32, (11), 913-921.
- 47.Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H., *Organic Letters* **1999**, 1, (6), 953-956.
- 48.Scholl, M.; Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Grubbs, R. H., *Tetrahedron Letters* **1999**, 40, (12), 2247-2250.
- 49.Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus Jr, P. J.; Hoveyda, A. H., *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, (4), 791-799.

50. Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H., *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, (34), 8168-8179.
51. Natta, G.; Dall'Asta, G.; Bassi, I. W.; Carella, G., *Makromol. Chem.* **1966**, 91, 87-106.
52. Hocks, L.; Berck, D.; Hubert, A. J.; Teyssie, P., *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **1975**, 13, 391.
53. Jacobson, H.; Stockmayer, W. H., *The Journal of Chemical Physics* **1950**, 18, (12), 1600-1606.
54. Dall'Asta, G., *Rubber Chemistry and Technology* **1974**, 47, (3), 511-596.
55. Pinazzi, C. P.; Campistron, I.; Croissandeau, M. C.; Reyx, D., *Journal of Molecular Catalysis* **1980**, 8, (1-3), 325-328.
56. Reyx, D.; Campistron, I.; Hamza, M., *Journal of Molecular Catalysis* **1986**, 36, (1-2), 101-105.
57. Reyx, D.; Hamza, M.; Campistron, I., *Journal of Molecular Catalysis* **1987**, 42, (3), 289-299.
58. Amass, A. J.; Dale, A. L.; Gregory, D.; Tighe, B. J.; Tyler, M. A. In *Ring-opening polymerization of cycloalkenes as a route to block copolymers and telechelics*, American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, **1988**; 1988; pp 102-103.
59. Otton, J.; Colleuille, Y.; Varagnat, J., *Journal of Molecular Catalysis* **1980**, 8, (1-3), 313-324.
60. Cramail, H.; Fontanille, M.; Soum, A. In *Metal-carbenic oligomerization and α -functionalization of norbornene*, American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, 1990; 1990; pp 51-52.
61. Cramail, H.; Fontanille, M.; Soum, A., *Journal of Molecular Catalysis* **1991**, 65, (1-2), 193-203.
62. Chung, T. C.; Chasmawala, M., *Macromolecules* **1992**, 25, (20), 5137-5144.
63. Chung, T. C., *Journal of Molecular Catalysis* **1992**, 76, (1-3), 15-31.
64. Hillmyer, M. A.; Grubbs, R. H., *Macromolecules* **1995**, 28, (25), 8662-8667.
65. Hillmyer, M. A.; Grubbs, R. H., *Macromolecules* **1993**, 26, (4), 872-874.
66. Hillmyer, M. A.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H., *Macromolecules* **1997**, 30, (4), 718-721.
67. Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9858-9859.
68. Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H., *Angewandte Chemie - International Edition* **2000**, 39, (16), 2903-2906.
69. Bielawski, C. W.; Scherman, O. A.; Grubbs, R. H., *Polymer* **2001**, 42, (11), 4939-4945.
70. Bielawski, C. W.; Benitez, D.; Morita, T.; Grubbs, R. H., *Macromolecules* **2001**, 34, (25), 8610-8618.
71. Gibson, V. C.; Okada, T., *Macromolecules* **2000**, 33, (3), 655-656.
72. Maughon, B. R.; Morita, T.; Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H., *Macromolecules* **2000**, 33, (6), 1929-1935.
73. Bielawski, C. W.; Morita, T.; Grubbs, R. H., *Macromolecules* **2000**, 33, (3), 678-680.

74. Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H., *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry* **2000**, 41, (1), 12-13.
75. Xia, Y.; Verduzco, R.; Grubbs, R. H.; Kornfield, J. A., *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, (5), 1735-1740.
76. Ji, S.; Hoyer, T. R.; Macosko, C. W., *Macromolecules* **2004**, 37, (15), 5485-5489.
77. Fraser, C.; Hillmyer, M. A.; Gutierrez, E.; Grubbs, R. H., *Macromolecules* **1995**, 28, (21), 7256-7261.
78. Gascon, C., *These* **2005**, Université Bordeaux I.

2. Synthèse de polyalcénamères dihydroxytélechéliques par ROMP.

2.1. Introduction

Sur la base des données bibliographiques, la ROMP apparaît comme une méthode de choix pour la synthèse contrôlée d'oligomères télechéliques. L'approche développée dans ce chapitre repose sur la synthèse par ROMP de polymères hydrocarbonés dihydroxytélechéliques à basse T_g ne présentant pas de phase cristalline. L'ouverture d'oléfines cycliques par métathèse permet la synthèse de polymères ne comprenant pas d'insaturations pendantes très sensibles au vieillissement. Par ailleurs, en copolymérisant un mélange de cyclooléfines de différentes tailles, il est également possible de contrôler, et en particulier de réduire, le taux d'insaturations de type 1,4 dans la chaîne, ces dernières étant également sensibles au vieillissement. L'influence de la structure de ces différents polymères semblable à celle des copolymères à base d'éthylène et de butadiène sur les propriétés thermomécaniques (température de transition vitreuse, cristallinité) des matériaux est enfin étudiée.

D'un point de vue expérimental, le catalyseur sélectionné pour ces réactions est le catalyseur de Grubbs de première génération qui possède à la fois une grande activité et une stabilité importante^{1, 2}. Il est de plus accessible facilement car commercialisé. Ce catalyseur présente un excellent compromis entre systèmes catalytiques homogènes (peu chers mais très peu tolérants, peu actifs et mal définis) et les catalyseurs de type Schrock (très actifs mais moins accessibles et moins tolérants). L'introduction des extrémités fonctionnelles est réalisée par l'ajout de butadiène diacétate décrit comme un excellent agent de transfert de chaîne. Il possède une bonne compatibilité avec le catalyseur de Grubbs de première génération et par ailleurs est commercialisé. Ce dernier, hydrolysable permet de régénérer les fonctions alcool dans des conditions douces.

2.2. Synthèse de polycyclooctadiénamères dihydroxytélechéliques par ROMP

Le polycyclooctadiène dihydroxytélechélique (pCOD HT) a été obtenu par ROMP du cyclooctène, en présence de butène diacétate, comme agent de transfert de chaîne. Le catalyseur de Grubbs de première génération a été utilisé pour amorcer et catalyser la réaction de métathèse. La réaction est réalisée dans le dichlorométhane à température ambiante et sous

atmosphère inerte (azote). L'activité du catalyseur de Grubbs est très élevée et seulement 0,005% en moles de catalyseur par rapport au nombre d'insaturations est nécessaire pour avoir une conversion complète. Après déprotection dans le THF par un mélange méthanoate de sodium/méthanol, le polymère final équivalent à un PBHT 100% 1,4.

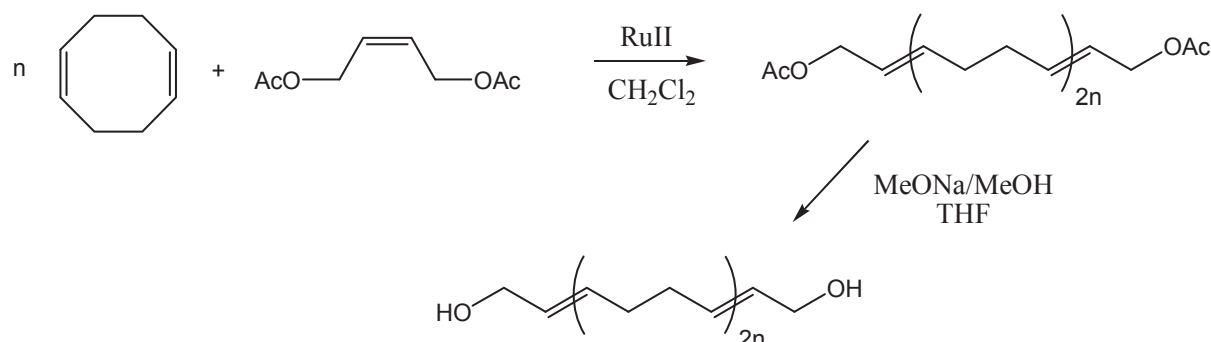


Schéma 1 : Synthèse de pCOD par ROMP

2.2.1. Résultats expérimentaux en polymérisation.

Les caractéristiques des polycyclooctadiènes diacétoxytélechéliques obtenus par ROMP sont présentées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Caractéristiques des pCOD obtenus par ROMP (T. amb., CH₂Cl₂, [COD]=2,3 mol/L, [Ru]/[COD]= 5.10⁴)

[COD] ₀ /[ATC] ₀	$\overline{Mn}_{th}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{Mn}_{exp}$ ^a (g.mol ⁻¹)	I ^a	conversion ^b (%)
26	3 000	3 300	1,6	>90
35	4 000	3 800	1,7	>90
45	5 000	5 000	1,6	>90

^a Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

^b Déterminée par CPV

La masse molaire théorique $\overline{Mn}_{th}$ a été calculée à partir du rapport initial entre le nombre de molécules de monomère et le nombre de molécules d'agent de transfert de chaîne (X). Si l'on suppose une réactivité totale de ces deux réactifs, une chaîne de polymère est composée d'une molécule d'agent de transfert (une moitié d'ATC à chaque extrémité de chaîne) et de X monomères. (Dans notre exemple $\overline{Mn}_{th} = X \cdot M_{COD} + M_{ATC}$).

Après 24 heures de réaction, une bonne corrélation entre les masses molaires visées et les masses molaires expérimentales est observée. On obtient une fonctionnalité en acétate très proche de 2 (déterminée par RMN ^1H voir **Paragraphe 2.2.4.**). L'indice de polymolécularité qui est gouverné par les réactions de redistribution est environ de 1,8.

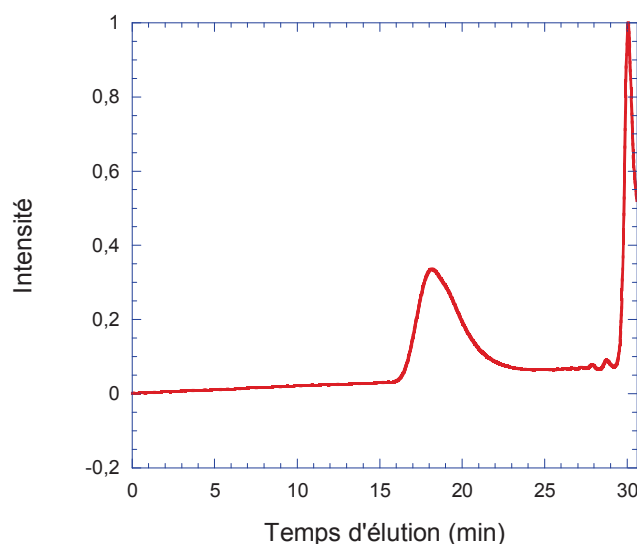


Figure 1 : Chromatogramme CES du pCOD $\overline{Mn}=4000 \text{ g.mol}^{-1}$, $I=1,8$ (détection RI, solvant THF, étalon PS)

2.2.2. Cinétique de polymérisation

Le suivi cinétique de la ROMP du COD en présence de butène diacétate a été réalisé par prélèvement puis analyse en CPV du milieu réactionnel. Une courbe cinétique caractéristique est présentée sur la **Figure 2**.

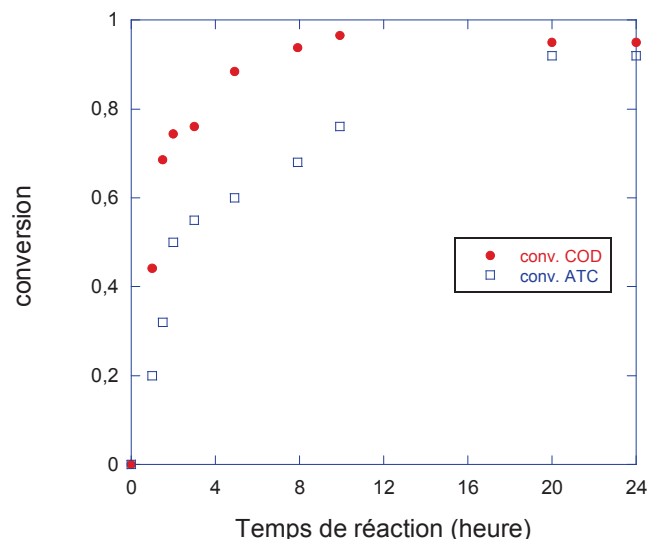


Figure 2 : Evolution de la conversion du COD et de l'ATC au cours du temps

Il apparait d'après ces courbes que la conversion du COD est plus rapide que celle du butène diacétate. La tension de cycle du COD favorise son ouverture par rapport à l'insertion de l'ATC qui est une molécule linéaire. Alors que 90% des molécules de COD ont réagi en quelques heures il faut attendre près de 24 heures pour mesurer un taux de conversion identique en ATC. Ces résultats illustrent également la bonne stabilité du catalyseur de Grubbs qui reste actif suffisamment longtemps pour réagir avec la quasi-totalité des molécules de butène diacétate. Sa stabilité est essentielle car la conversion en agent de transfert est incomplète, l'obtention d'oligomères de fonctionnalité proche de deux et le contrôle des masses molaires par le rapport COD/ATC seraient compromis.

La courbe présentée **Figure 3** montre l'évolution de la masse molaire moyenne du polymère en fonction du temps de la ROMP du COD en présence d'ATC.

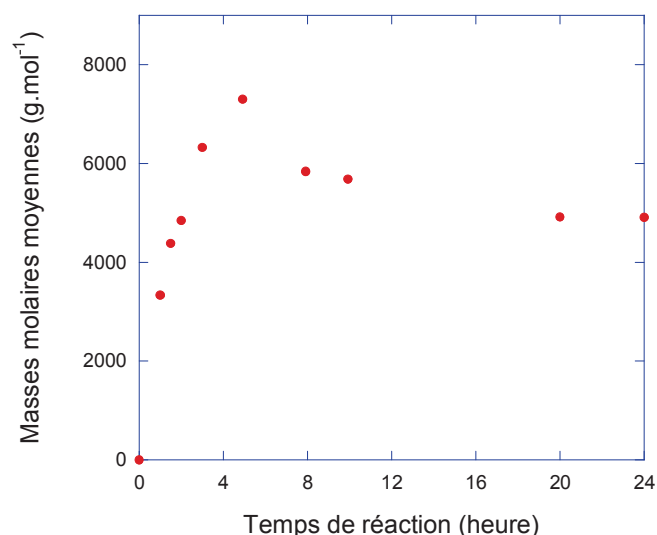


Figure 3 : Evolution des $\overline{Mn}$ au cours de la ROMP du COD

On observe tout d'abord une rapide augmentation des masses molaires jusqu'à un maximum obtenu après trois heures de réaction, puis une diminution lente des masses molaires jusqu'à atteindre un équilibre après une journée de réaction.

La première phase est attribuable à l'ouverture préférentielle des cyclooléfines, cette étape de propagation rapide est privilégiée du fait de la tension de cycle du monomère. Au maximum, correspondant à environ 80% du COD consommé, seulement 60% de l'ATC a réagi.

Au fur et à mesure que le COD est polymérisé, le milieu s'appauvrit en monomère et l'étape d'insertion de l'agent de transfert de chaîne (moins réactif car linéaire) devient compétitive. La conséquence de l'insertion de l'ATC est une diminution de la masse molaire moyenne du pCOD.

Au final la synthèse de pCOD dihydroxytéléchélique par ROMP peut s'assimiler à un processus en deux étapes :

- Polymérisation rapide par ouverture de la cyclooléfine liée à la tension de cycle qui s'accompagne par une augmentation continue des masses molaires.
- « Dépolymérisation » par insertion de l'agent de transfert de chaîne qui se caractérise par une diminution des masses molaires des pCOD et une augmentation de leur fonctionnalité.

La synthèse de polymères difonctionnels par ROMP permet l'obtention en fonction du rapport monomère/ATC d'oligomères de faible masse molaire. Cette technique apparaît donc comme une bonne méthode pour répondre à notre objectif de synthèse d'oligomères dihydroxytéléchéliques.

2.2.3. Proportion de *cis* et *trans*

L'évaluation de la proportion de doubles liaisons *cis* et *trans* dans le polymère au cours de la polymérisation a été estimée par RMN du carbone (cf. **Figure 4**). Afin de rendre cette technique du carbone quantitative, la technique "inverse gate decoupling" qui permet de supprimer les couplages et l'effet nucléaire Overhauser (NOE) a été employée.

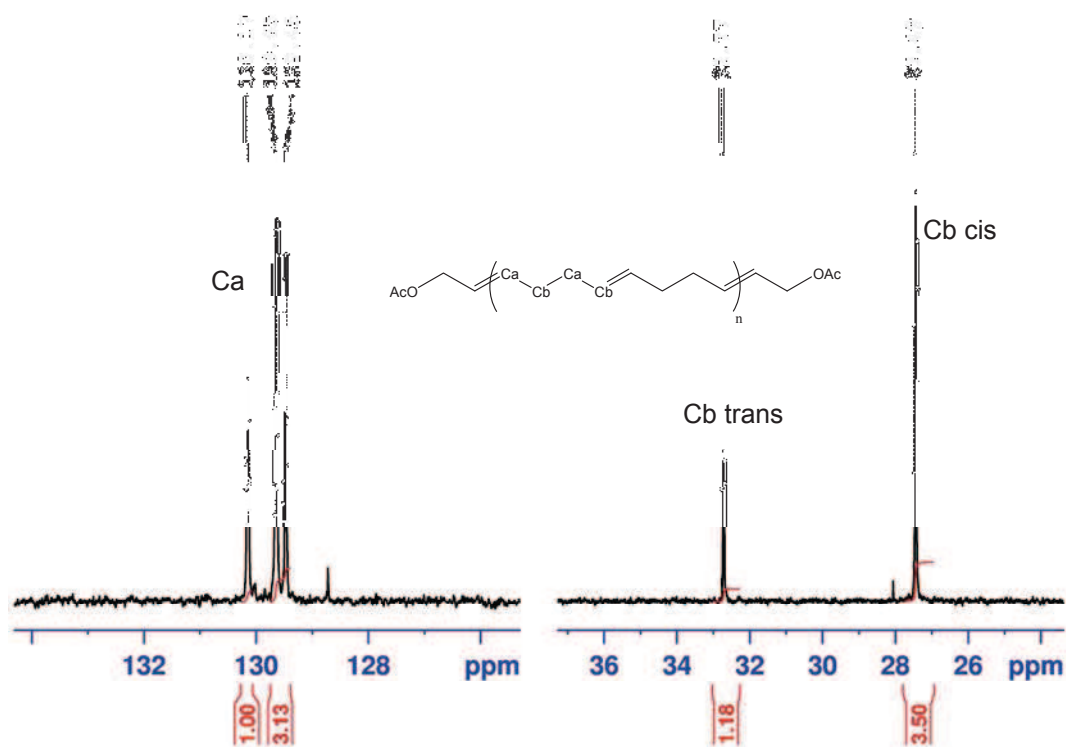


Figure 4 : Spectre du carbone d'un pCOD (T. amb., CH₂Cl₂, [COD]=2,0 mol/L, [Ru]/[COD]=5.10³)

Les spectres présentent deux populations de pics, une vers 30 ppm et l'autre vers 130 ppm respectivement relatives aux carbones allyliques (sp³) et vinyliques (sp²)³. La multiplicité des pics est due à l'influence de l'insaturation voisine comme l'illustre le **Tableau 2**.

Tableau 2: Déplacements chimiques des carbones sp^2 d'un pCOD

Carbone	δ (ppm)
Ca <i>cis-cis</i>	129,45
Ca <i>cis-trans</i>	129,65
Ca <i>trans</i>	130,17

Le taux de doubles liaisons *trans* est calculé en comparant les intégrations des pics *cis* et *trans* relatifs aux carbones sp^2 et sp^3 . Ce calcul est présenté sur le **Tableau 3**.

Tableau 3 : Valeurs d'intégration et calculs de pourcentage *cis/trans* tirés du spectre Figure 4.

Carbone	Intégration		Pourcentage (%)	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
Ca	3,13	1,00	76	24
Cb	3,50	1,18	75	25

Pour cet exemple, on peut voir qu'après une heure de ROMP, le taux d'insaturations *trans* en d'environ 25%. En utilisant la même méthode, on peut déterminer le taux d'insaturations *trans* au sein du pCOD en fin de ROMP qui s'élève dans ce cas à environ 72%.

Un suivi de la configuration des doubles liaisons d'un pCOD durant la ROMP du COD montre qu'il y a isomérisation avec l'augmentation de la proportion d'insaturations *trans* au cours de l'avancement de la polymérisation (cf. **Figure 5**). Ce phénomène a déjà été décrit entre autres par Grubbs^{4, 5}.

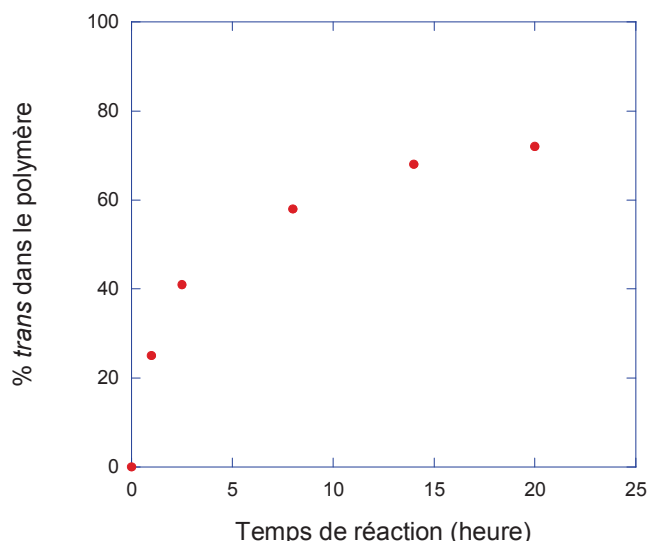


Figure 5 : Proportion d'insaturations *trans* du pCOD au cours de la ROMP

D'après les travaux de Bilhou⁶, la double liaison entre l'atome de carbone du carbène et le métal possède une barrière à la rotation très élevée qui exclue une isomérisation au sein du métalla-carbène. Pour interpréter l'évolution observée, il est essentiel d'assimiler la stéréosélectivité inhérente au mécanisme de la ROMP.

Les schémas suivants représentent les étapes d'insertion d'une oléfine sur un métallacarbène portant une chaîne de polymère (cf. **Schéma 2**). Au cours de l'approche, si le monomère (de structure *cis*) se coordine au métal du même côté que la chaîne polymère puis s'insère, l'insaturation résultante sera *cis* (cf. **Schéma 2**).

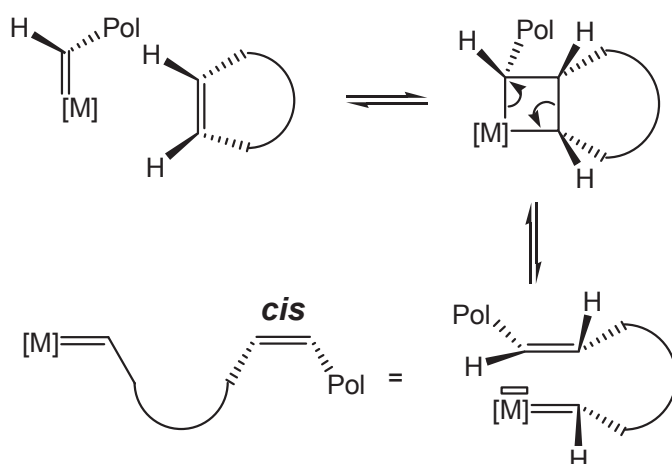


Schéma 2 : Approche de l'oléfine conduisant à la formation d'une insaturation *cis*

A l'inverse, si la cyclooléfine s'insère sur la face opposée à la chaîne polymère, la double liaison formée sera *trans* (cf. **Schéma 3**).

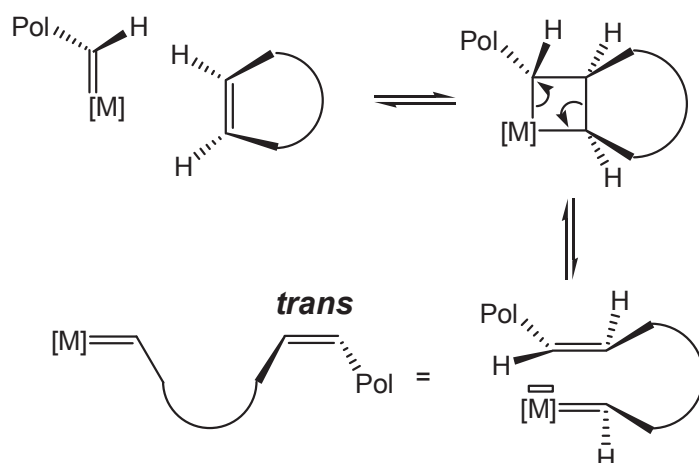


Schéma 3 : Approche de l'oléfine conduisant à la formation d'une insaturation *trans*

Si l'on considère que la coordination de la cyclooléfine se fera préférentiellement sur la face la plus dégagée, c'est-à-dire à l'opposé de la chaîne polymère (cf. **Schéma 3**), l'insertion conduira à la formation d'une insaturation de configuration *trans*⁷. Ceci permet d'expliquer la formation des polyalcènammères ayant des insaturations majoritairement *trans*, mais il faut chercher une autre explication pour rendre compte de l'augmentation du taux de *trans* avec la conversion ou le temps de réaction.

Cependant, le cyclooctadiène possède initialement deux insaturations *cis*. En supposant que des liaisons uniquement *trans* soient formées après ouverture du cyclooctadiène, le polymère doit contenir 50% de doubles liaisons *cis* et 50% de *trans*. Les données expérimentales montrent que pour de faibles temps de réaction les insaturations du polymère sont majoritairement *cis* ce qui démontre que la formation de doubles liaisons *trans* par rapport au *cis* est seulement préférentielle et non pas totalement sélective. Par contre, le taux de *trans* est supérieur à 50% en fin de réaction. On peut en conclure qu'en parallèle à l'addition du monomère favorisant la formation d'une insaturation *trans*, des doubles liaisons initialement *cis* sont isomérisées en *trans*.

Nous pouvons attribuer cette isomérisation à la formation préférentielle d'insaturations *trans* pendant les réactions de redistribution. La réaction de redistribution entre un métallacarbène et la double liaison *cis* d'un polymère déjà formé peut entraîner la formation d'une insaturation *cis* ou *trans* selon la face selon laquelle s'approche le polymère (cf. **Schéma 4**). Or pour des raisons stériques similaires à celles présentées dans le cas de l'insertion du monomère, l'approche du polymère entraînant la formation d'une double liaison *trans* est favorisée.

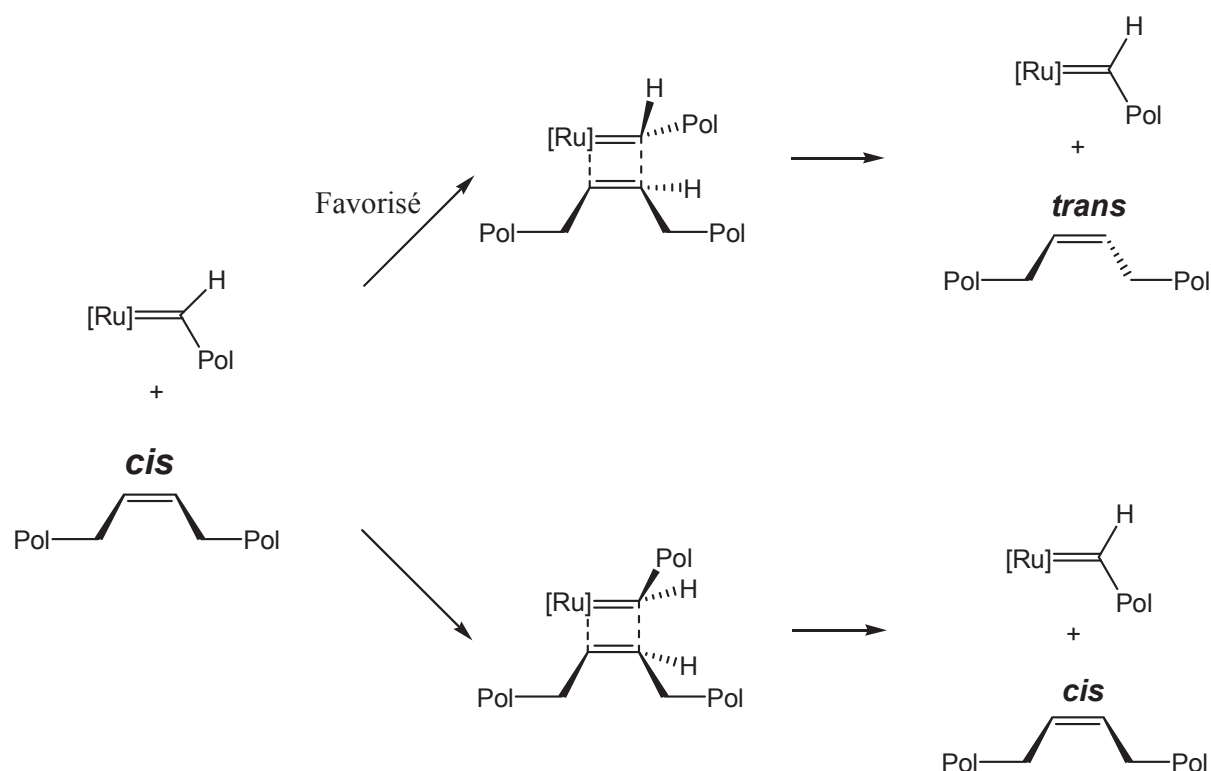


Schéma 4 : Isomérisation d'une insaturation cis par réaction de redistributions

Ce mécanisme explique l'augmentation de la proportion d'insaturations *trans* au cours de la réaction. A l'équilibre d'isomérisation, le polymère contient environ 70% de doubles liaisons *trans*. Ceci tend à indiquer que toutes les insaturations des chaînes sont impliquées dans les réactions de redistribution par métathèse.

2.2.4. Fonctionnalité hydroxyle après déprotection

La formation d'oligomères dihydroxytéléchéliques est effectuée par hydrolyse des fonctions acétate terminales par le méthanoate de sodium dans un mélange THF/méthanol.

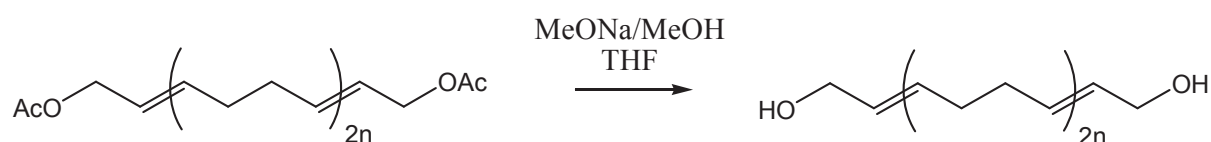


Schéma 5 : Synthèse d'un pCOD diOH par déprotection d'un pCOD diacétate

L'introduction des groupes acétate par insertion d'agent de transfert en bouts des oligomères est confirmée par la présence des pics relatifs aux CH₂ en α des acétates de méthyle sur le spectre RMN ¹H. En revanche le méthyle de la fonction acétate n'est pas visible sur le

spectre. Il est masqué par le pic correspondant aux CH₂ du polymère. Après trois heures de réaction, on observe la disparition des protons du groupement acétate et l'apparition des pics correspondant aux CH₂ en α des alcools terminaux. (cf. **Figures 6 et 7**).

La spectroscopie RMN permet, dans un premier temps, de confirmer la déprotection quantitative des fonctions alcool du pCOD. Cette technique permet également d'estimer la fonctionnalité moyenne des chaînes⁸. Pour ce faire, les données fournies par les analyses CES sont couplées aux valeurs d'intégration des pics des spectres RMN ¹H. La chromatographie d'exclusion stérique permet de déterminer à partir de la masse molaire le degré moyen de polymérisation et donc le nombre d'unités COD par chaîne. En utilisant le rapport des aires des pics relatifs aux protons de la chaîne et des protons des bouts de chaînes il est possible de connaître le nombre d'extrémités fonctionnelles pour chaque chaîne et d'estimer la fonctionnalité moyenne.

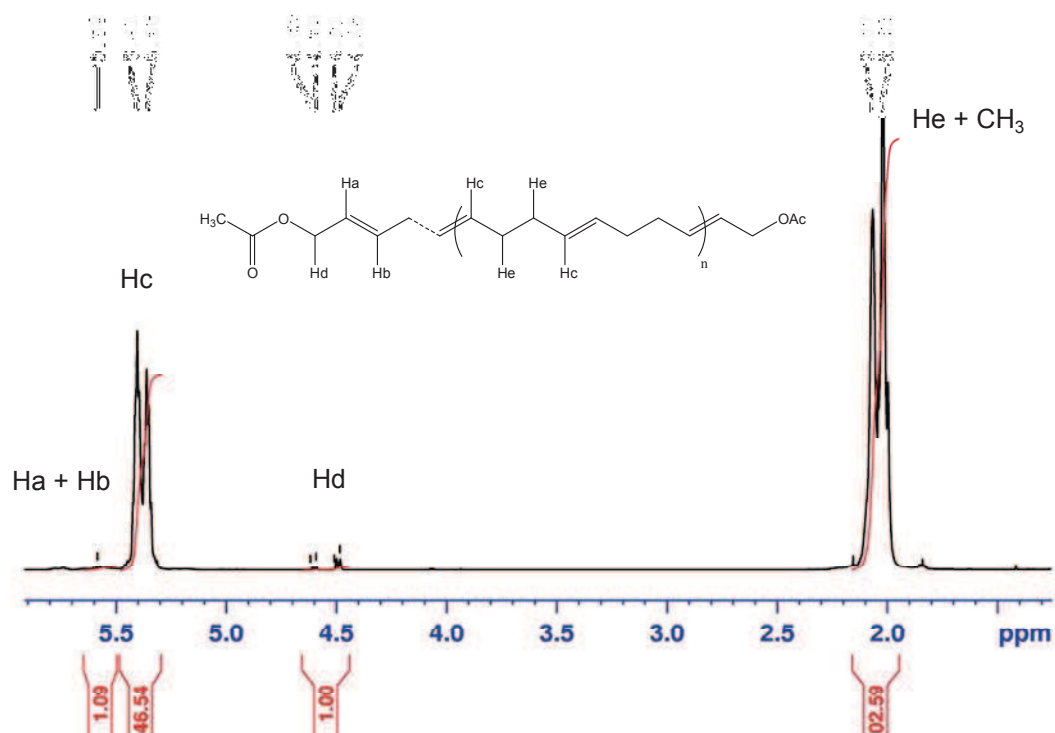


Figure 6 : Spectre RMN du proton d'un pCOD fonctionnalisé acétate en fin de ROMP
(M_n = 5 000 g.mol⁻¹, f=2)

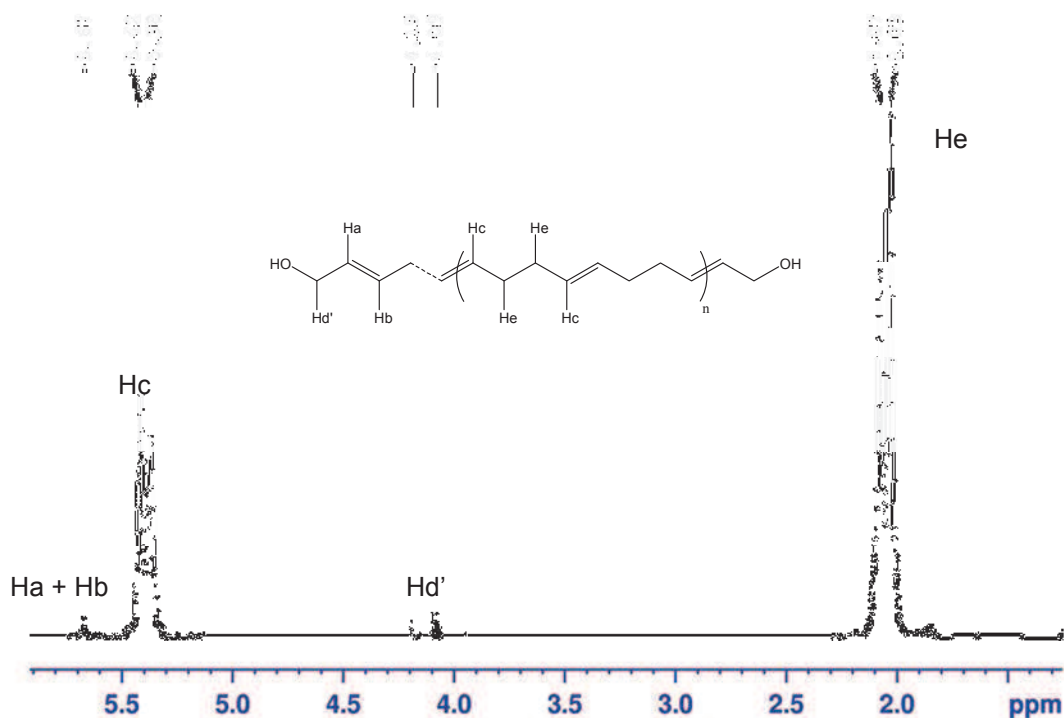


Figure 7 : Spectre RMN du proton d'un pCOD fonctionnalisé alcool après déprotection
($M_n = 5\,000\text{ g.mol}^{-1}$, $f=2$)

Le tableau suivant présente le calcul de fonctionnalité d'un pCOD de masse molaire moyenne $5\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ($n = 46$) dont le spectre RMN est présenté **Figure 6**. L'estimation de la fonctionnalité est effectuée en considérant les protons portés par les carbones allyliques (sp^3) et les vinyliques (sp^2).

Tableau 4 : Valeurs d'intégrations et calcul de la fonctionnalité moyenne du spectre
Figure 6.

Proton	Nombre de proton	Intégration	Fonctionnalité
Ha+b	$2 \times f$	1,09	
Hc	$4n = 4 \times 46 = 184$	46,54	2,1
Hd	$2 \times f$	1,00	
Hb	$8n = 8 \times 46 = 368$	102,59	1,8

Les résultats obtenus indiquent une fonctionnalité moyenne très proche de 2 en accord avec la formation de chaînes diacétoxytéléchéliques par ROMP puis dihydroxytéléchéliques après déprotection.

2.3. Synthèse de polycyclooctènes dihydroxytéléchéliques par ROMP

Le polycyclooctène dihydroxytéléchélique (pCO HT) qui possède 50% d'insaturations de moins que le pCOD a été synthétisé dans des conditions similaires à celles employées dans le cas du pCOD HT. La polymérisation catalysée par le catalyseur au ruthénium de Grubbs de première génération a été réalisée en présence de butène diacétate dans le dichlorométhane à température ambiante.

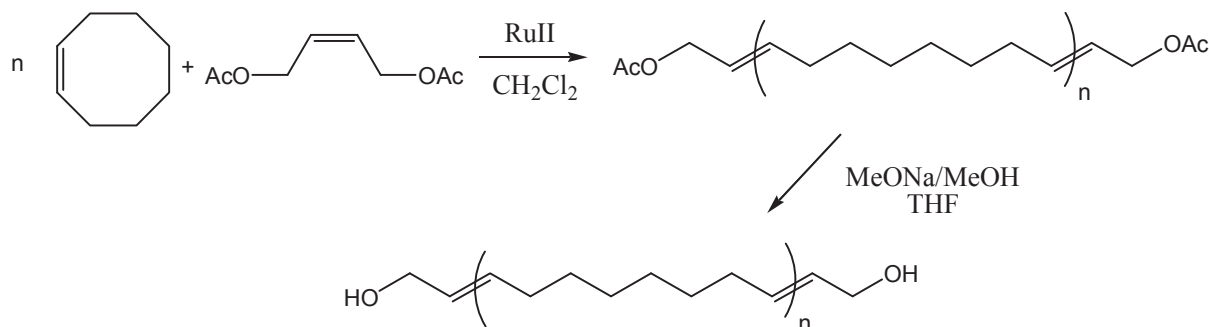


Schéma 6 : Synthèse de pCO par ROMP

2.3.1. Résultats expérimentaux

Les caractéristiques des polycyclooctadiènes diacétoxytéléchéliques obtenus par ROMP sont présentées dans le **Tableau 5** ci-dessous.

Tableau 5 : Caractéristiques des pCO obtenus par ROMP (T. amb., CH₂Cl₂, [CO]=2,0 mol/L, [Ru]/[CO]= 5.10³)

[CO]/[ATC]	$\overline{Mn}_{th}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{Mn}_{exp}^a$ (g.mol ⁻¹)	I^a	conversion ^b (%)
26	3 000	3 400	1,7	>90
35	4 000	4 300	1,8	>90
44	5 000	4 900	1,6	>90

^a Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

^b Déterminée par CPV

De même que pour le pCOD HT, après vingt quatre heures de réaction, on observe une bonne corrélation entre les masses molaires visées et les masses molaires expérimentales. On obtient également une fonctionnalité en acétate déterminée par RMN ¹H très proche de 2 (cf. **Paragraphe 2.3.4.**). L'indice de polymolécularité est environ de 1,8.

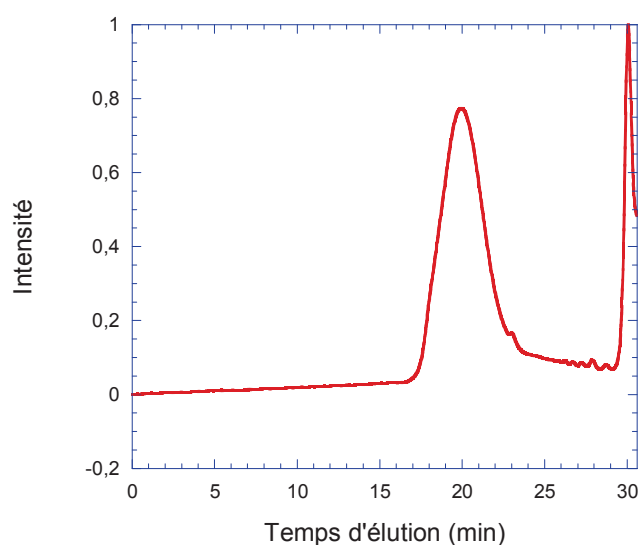


Figure 8 : Chromatogramme SEC d'un pCOD $\overline{Mn}=4000$, $I=1,8$ (détection RI, solvant THF, étalon PS)

2.3.2. Cinétique de polymérisation

Le suivi cinétique relatif à la ROMP du CO en présence du butène diacétate est effectué par analyse CPV d'échantillons prélevés pendant la réaction.

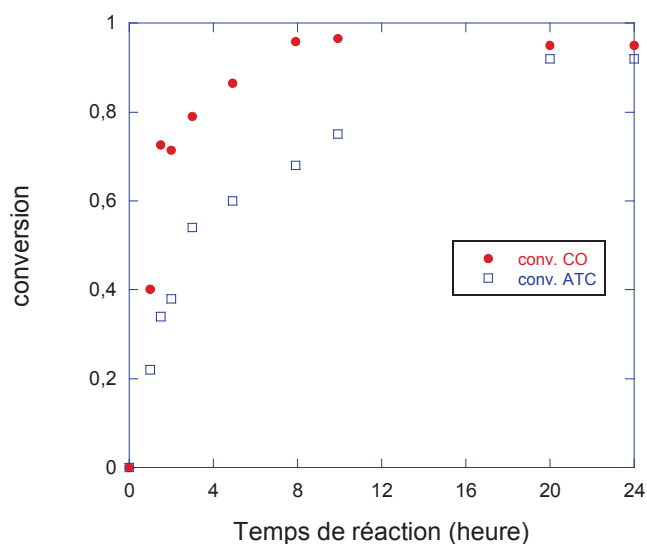


Figure 9 : Evolution de la conversion du CO et de l'ATC au cours du temps

La conversion en CO est plus rapide que celle d'ATC qui n'est totale qu'après vingt quatre heures. Encore une fois, la réactivité du CO est plus importante que celle de l'agent de transfert du fait de la tension de cycle. La courbe obtenue est très similaire à celle observée avec le COD. Ce résultat est logique, les deux cycles (COD et CO) possédant le même

nombre de carbone, l'énergie libre d'ouverture de cycle est plutôt proche comme l'attestent les données du **Paragraphe X** (cf. **Tableau 1**).

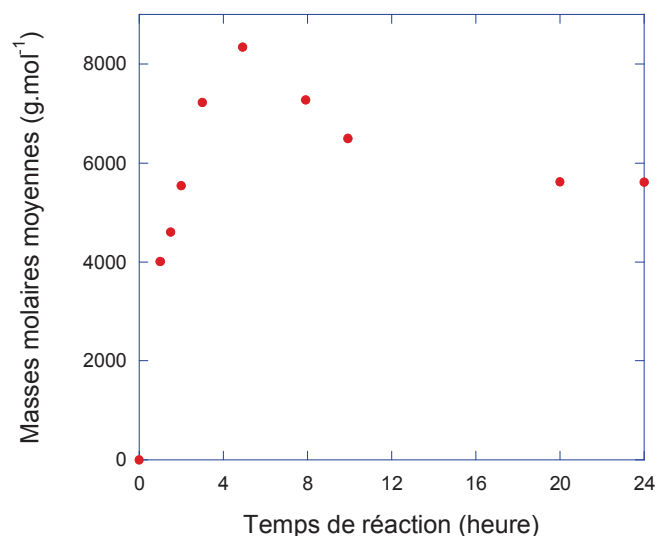


Figure 10 : Evolution des $\overline{Mn}$ du pCO au cours de la ROMP du CO

Le profil d'évolution des masses molaires est comparable à celui observé avec le pCOD. Le cyclooctène est tout d'abord polymérisé de façon très privilégiée ce qui entraîne une augmentation des masses molaires. Dans un second temps lorsque la concentration en CO devient faible, une diminution des masses molaires correspondant à l'insertion de l'ATC dans les chaînes formées est observée.

2.3.3. Proportion de *cis* et *trans*

Le spectre de RMN ^{13}C en mode "inverse gate decoupling" d'un échantillon de pCO est représenté à la Figure XX. Cette technique de RMN rend les valeurs des intégrations valables.

Les déplacements chimiques ^{13}C observés **Figure 11** en mode "inverse gate decoupling" permet une mesure quantitative des valeurs des intégrations. Ces valeurs sont en accord avec les résultats de l'étude de P. Dounis³ sur la polymérisation de cyclooléfinés par des catalyseurs de type Schrock.

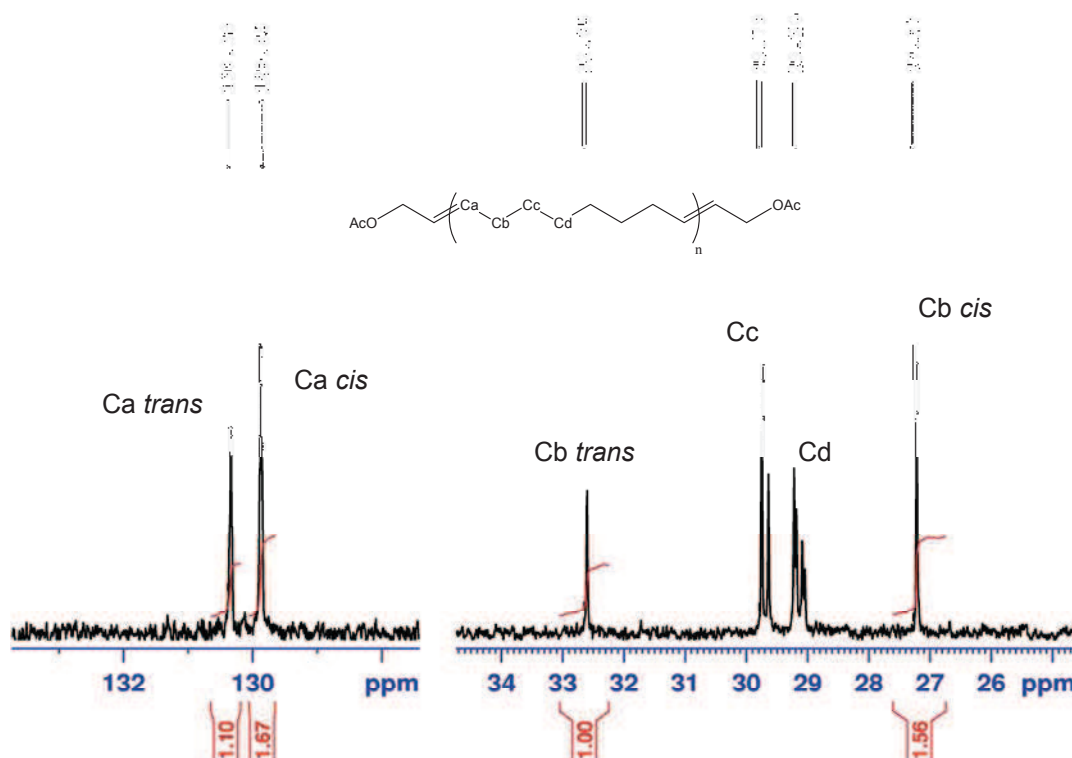


Figure 11 : Spectre du carbone d'un pCO détails

La multiplicité des pics relatifs aux carbones sp^3 s'explique par l'influence des insaturations *cis* et *trans* sur les carbones voisins. Dans le cas du pCO, cette influence est visible jusqu'au carbone en gamma.

Tableau 6 : Valeurs d'intégration et calculs de pourcentage *cis/trans* tirés du spectre Figure 11.

Carbone	Intégration		Pourcentage (%)	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
Ca	1,67	1,10	60	40
Cb	1,56	1,00	61	39

Comme pour le pCO HT, les pics correspondant aux carbones sp^2 *trans* et *cis* sont suffisamment distincts pour que l'on puisse les intégrer et en déduire la proportion de chacun des isomères. Le taux de doubles liaisons *trans* est calculé en comparant les intégrations des pics *cis* et *trans* relatifs aux carbones sp^2 et sp^3 . Ce calcul est présenté sur le **Tableau 6** et est similaire à celui présenté **Paragraphe 2.2.3.**, indique que le taux d'insaturation *trans* mesuré par RMN après une heure de ROMP pour le pCO est d'environ 40%. En utilisant la même

méthode, on peut déterminer le taux d'insaturations *trans* au sein du pCO en fin de ROMP qui s'élève à environ 66%.

Comme l'indique le suivi cinétique présenté ci-dessous, la proportion d'insaturations *trans* augmente au cours de la ROMP du cyclooctène. L'interprétation de ce résultat est similaire à celle proposée dans le cas du pCOD. L'observation de ce taux élevé repose sur la formation favorisée, au cours des réactions de redistribution, d'insaturations *trans* au profit des insaturations *cis* et ce vraisemblablement en raison de facteurs stériques.

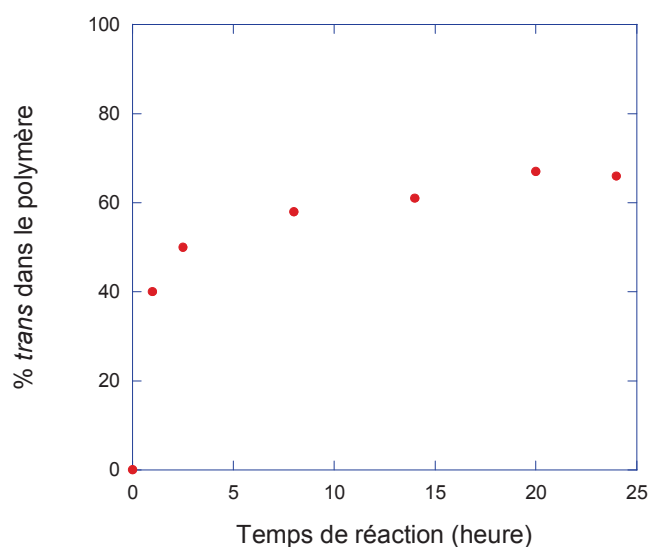


Figure 12 : Proportion d'insaturations *trans* du pCO au cours de la ROMP

Dans les premiers temps de réaction, le pCO présente plus de liaisons *trans* que le pCOD pour des temps de réaction équivalents. Cette tendance est attribuée au fait que le COD possède deux insaturations *cis*. Après ouverture du COD le polymère formé possède au minimum 50% de doubles liaisons *cis* (n'ayant pas été concernées par l'ouverture de cycles) ce qui n'est pas le cas pour le CO qui ne possède qu'une seule insaturation.

2.3.4. Fonctionnalité hydroxyle après déprotection

La présence des groupes acétate en bouts de chaînes a été confirmée par les pics relatifs aux CH₂ en α des acétates de méthyle sur le spectre RMN ¹H. La formation d'oligomères hydroxytéléchéliques a été effectuée par hydrolyse des fonctions acétate terminales par le méthanoate de sodium dans un mélange THF/méthanol dans des conditions similaires à celles présentées dans le cas du pCOD.

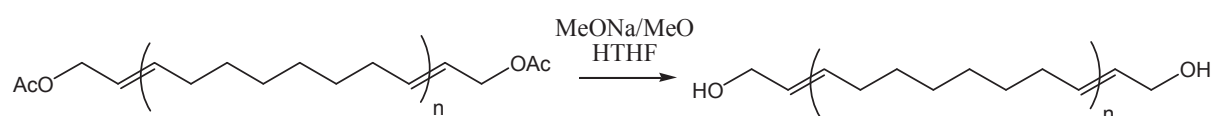


Schéma 7 : Synthèse d'un pCO diOH par déprotection d'un pCO diacétate

Après trois heures de réaction, on observe la disparition des protons caractéristiques du groupement acétate et l'apparition des pics correspondant aux CH₂ en α des alcools terminaux.

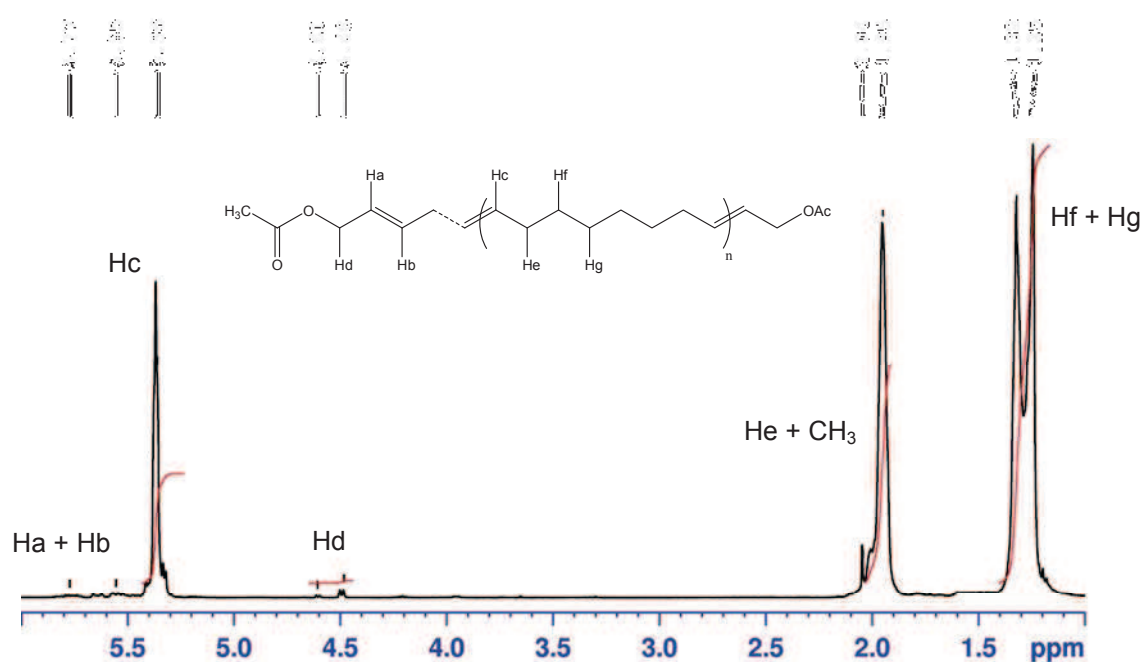


Figure 13 : Spectre RMN ¹H d'un pCO diacétoxytéléchélique après ROMP

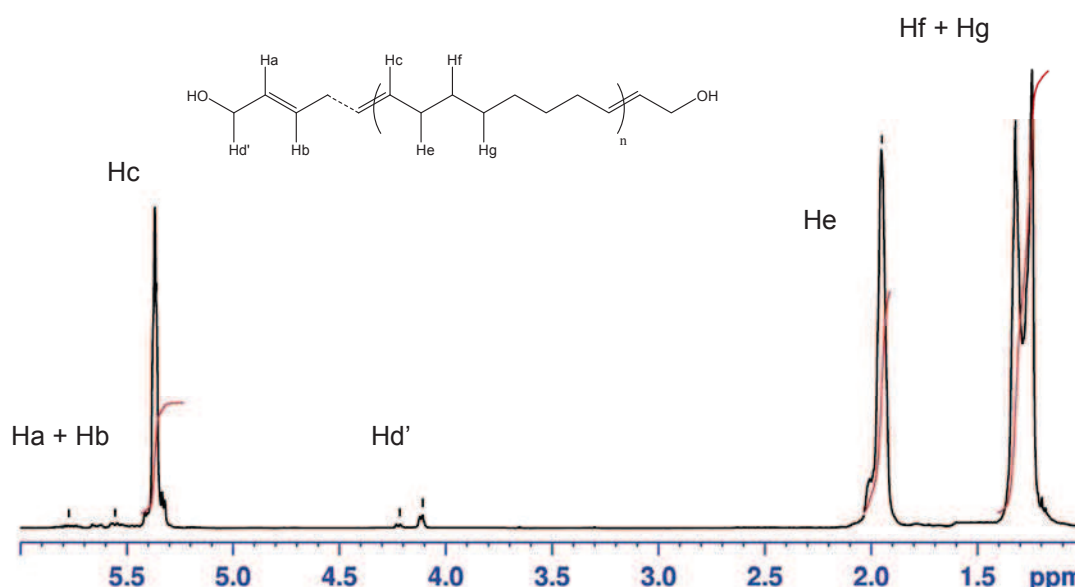


Figure 14 : Spectre RMN ^1H d'un pCOD dihydroxytéléchélique après déprotection

La méthode utilisée pour calculer la fonctionnalité des chaînes à partir des données de chromatographie d'exclusion stérique et des intégrations des pics des spectres RMN ^1H est identique à celle présentée dans le cas du pCOD. Les résultats obtenus indiquent à nouveau une fonctionnalité moyenne très proche de 2 ce qui confirme la synthèse de pCO dihydroxytéléchéliques.

2.4. Etude des propriétés physiques des homopolymères

Nous avons vu précédemment que les ROMP du COD et du CO en présence du catalyseur de Grubbs et de butène diacétate sont chimiquement très similaires si ce n'est par la différence dans le pourcentage d'insaturations. Néanmoins d'un point de vue physique les deux polymères obtenus sont très différents. En effet, alors que le pCOD est à température ambiante un élastomère de très faible viscosité, le pCO est quant à lui un solide blanc friable.

2.4.1. Etude par Analyse Enthalpique Différentielle (AED) des polymères

Les caractéristiques thermomécaniques de trois homopolycénamères ont été étudiées en AED. Il s'agit du pCOD (50% de carbones sp^2) et du pCO (25% de carbones sp^2) présentés précédemment et du polycyclododecène (noté pCDD et comportant 16,8% de carbones sp^2) dont la synthèse reposant sur la ROMP du cyclododecène (CDD) n'a pas été étudiée en détail dans ce manuscrit. A température ambiante, le pCDD est également un solide blanc friable.

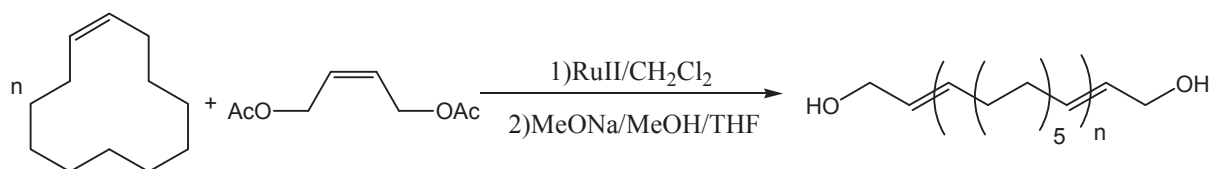


Schéma 8 : Synthèse d'un pCDD par ROMP

Afin de s'affranchir des variations liées à la présence des extrémités de chaîne et des groupes terminaux, des polymères de masse molaire voisine de 20 000 g.mol⁻¹ ont été préparés et utilisés pour cette étude.

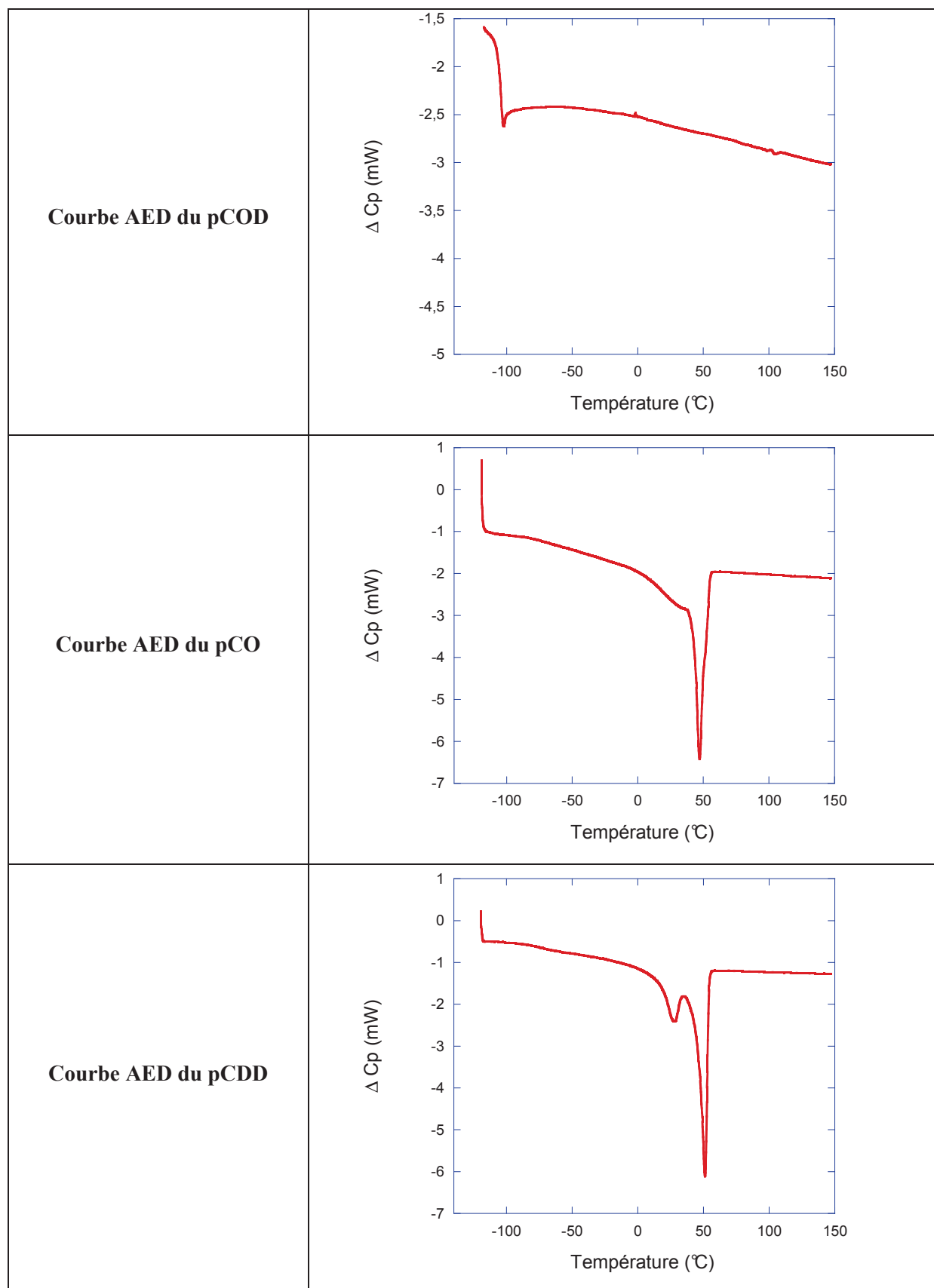
Tableau 7 : Caractéristiques des homopolyalcénamères étudiés par AED

Polyalcénamère	% Csp ²	$\overline{Mn}^a$ (g.mol ⁻¹)	I ^a	% trans ^b (%)	Apparence
25	50,0	22 000	1,9	68	Liquide visqueux
50	25,0	24 000	1,9	73	solide
75	16,8	17 000	2,1	64	solide

^a Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

^b Déterminée par RMN ¹³C

Figure 15 : Courbes AED de polyalcénamères présentant des taux d'insaturations différents



Les données tirées des thermogrammes pour les trois polymères sont données dans le **Tableau 8**.

Tableau 8 : Caractéristiques thermodynamiques déterminées par AED des homopolymères

Polyalcénamère	% Csp ² (%)	Tg ^a (°C)	Cristallinité ^a (%)	Tm ^a (°C)
pCOD	50	-102	0	
pCOE	25	-90	16	43
pCDD	16.8	-53	35	55

^a Déterminée par AED

Alors que les températures de transition vitreuse du pCOD et du pCOE sont comparables, le pCDD présente lui une Tg supérieure. En reportant la température de transition vitreuse en fonction du nombre de carbones sp² dans la chaîne du polyalcénamère (cf. **Figure 16**), on s'aperçoit que la Tg diminue quand la quantité de doubles liaisons au sein de la chaîne augmente.

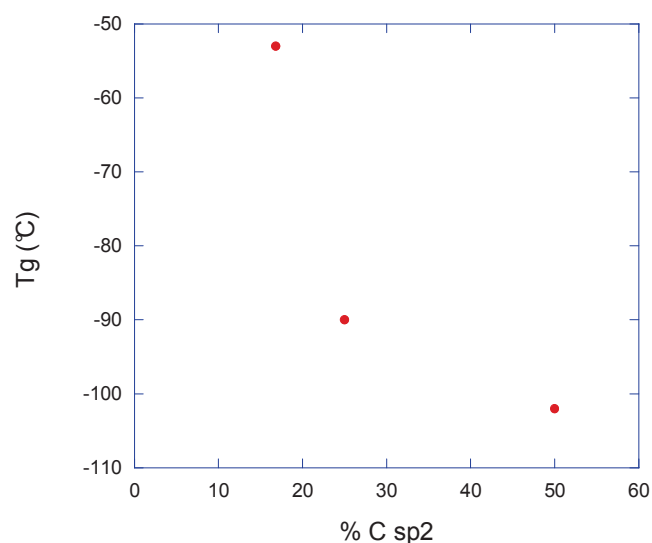


Figure 16 : Tg des polyalcénamères en fonction de la proportion C sp²

Ce résultat est en accord avec les travaux de McEven et Cowie⁹ qui ont mesuré l'évolution de la température de transition vitreuse d'un polybutadiène 1,4 *cis* lors de son hydrogénation partielle.

Les observations effectuées sur la température de transition vitreuse des polyalcénamères confirment le rôle important joué par les doubles liaisons qui apportent de la mobilité et la souplesse aux chaînes de polymères.

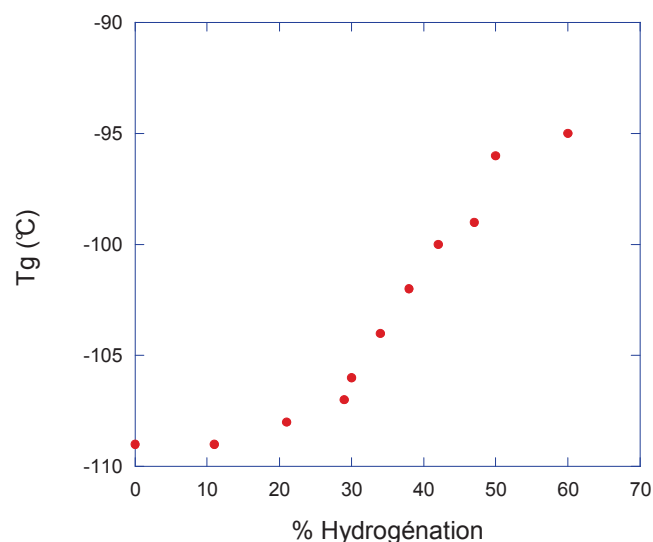


Figure 17 : Évolution de la Tg lors de l'hydrogénation partielle d'un polybutadiène 1,4 cis

Sur les thermogrammes AED, la présence de pics dus à des transitions endothermiques correspond à la fusion des parties cristallines des polyalcénamères. Alors que le pCOD est entièrement amorphe, le pCO et le pCDD présentent quant à eux un caractère cristallin. Les valeurs des enthalpies de fusion de ces deux polymères ont été calculées et mesurées par G. Dall'Asta¹⁰, ce qui permet de calculer le taux de cristallinité au sein des deux échantillons. Ces valeurs sont respectivement de $216,19 \text{ J.g}^{-1}$ pour le pCO et $248,18 \text{ J.g}^{-1}$ pour le pCDD.

La cristallinité et les températures de fusion augmentent avec la diminution du pourcentage de carbones sp^2 au sein du polymère. Ce résultat démontre le rôle de la présence des séquences de carbones méthyléniques $-\text{CH}_2-$ qui sont à l'origine des phénomènes de cristallisation. L'augmentation de la proportion de carbones sp^3 dans le polyalcénamère entraîne ainsi une augmentation du caractère cristallin du polymère. Inversement, la présence en plus grand nombre de doubles liaisons au sein du pCOD permet de briser la cristallinité en empêchant les séquences $-\text{CH}_2-$ de s'organiser. La cristallinité des polyalcénamères est également liée à la proportion d'insaturations de configuration *trans* qu'ils contiennent (cf. **Tableau 9**). Selon les travaux de N. Calderon et M. C. Morris, le point de fusion (T_m) et la valeur de cristallinité dépendent linéairement du pourcentage de *trans*¹¹. Des conclusions similaires avaient été trouvées par G. Natta et al. Ces études montraient l'existence de zones cristallines dans les polyalcénamères possédant plus de 75% d'insaturations *trans*. Pour des proportions en *trans* dépassant 85%, les polymères sont fortement cristallins¹²⁻¹⁵.

Tableau 9 : Taux de cristallinité du pCO et du pCDD

	<i>trans</i> (%)	cristallinité (%)	Tm (°C)
pCO	81	25,5	60
	80	30	54
	60	10	36
pCDD	96	50	82
	75	30	69

Afin de limiter de l'effet de la stéréochimie des doubles liaisons sur les phénomènes observés. Pour comparaison, les trois polyalcénamères retenus ont été choisis avec un même taux d'insaturations *trans* dans leur structure. Pour ce faire, les ROMP ont été stoppées après vingt quatre heures de réaction c'est-à-dire pour des temps de réaction longs correspondant à des proportions de liaisons *trans* proches de 70%. L'influence du taux de *trans* sur les propriétés de cristallisation de polyalcénamères sera examinée plus en détails dans ce manuscrit (cf. **Paragraphe 2.4.2**).

2.4.2. Microscopie optique

La présence de cristallinité au sein des polyalcénamères a permis l'étude des échantillons par microscopie optique. L'organisation des phases cristallines entraîne l'apparition de propriétés de biréfringence au sein du matériau ce qui les rend visibles entre un polariseur et un analyseur croisés¹⁶⁻¹⁸.

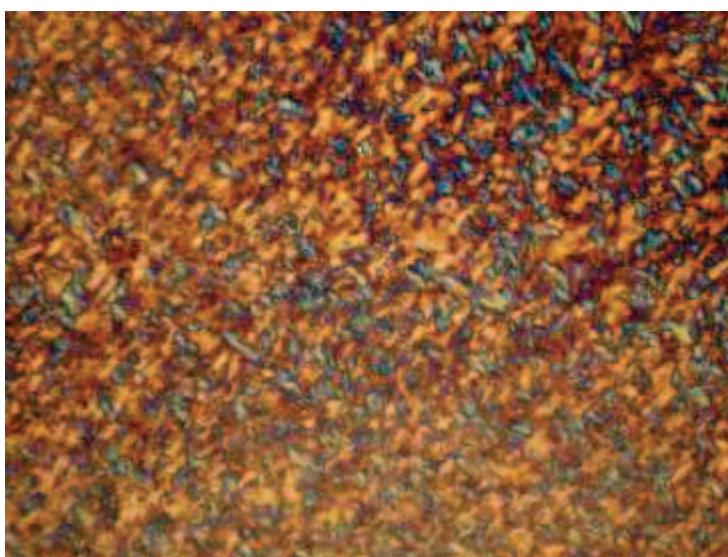


Figure 18 : Cliché par microscopie optique du pCO

Dans le cas du pCO, le caractère biréfringent du matériau est incontestable comme l'atteste la présence de plusieurs couleurs. Pour des grossissements maximaux (x 100), la figure en croix de Malte spécifique de la présence de sphérolites n'est pas visualisée. L'étude du pCO par diffusion de lumière aux petits angles montre la présence d'une figure en trèfle à quatre feuilles. Les phases cristallines s'organisent donc bien en sphérolites mais ces dernières sont trop petites pour être clairement visualisées par microscopie optique.

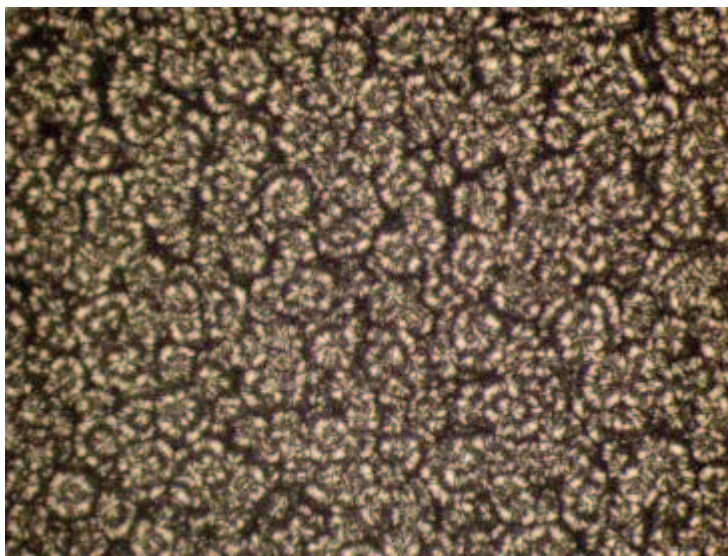


Figure 19 : Cliché par microscopie optique du pCDD

Le cliché du pCDD correspond quant à lui à la présence de « sphérolites contraintes » ce type de figure est typique des polymères semi-cristallins comportant une grande proportion de phase amorphe¹⁶⁻²². Lors de la croissance des sphérolites le polymère s'appauvrit localement en phase cristalline. La phase amorphe étant alors prédominante le polymère ne cristallise plus et l'organisation des sphérolites est perturbée. On observe alors au lieu de la figure en croix de Malte une figure zébrée comme sur le cliché présenté **Figure 19**.

2.4.3. Conclusion

Le pCOD équivaut à un polybutadiène ne comportant pas d'insaturations 1,2 et donc potentiellement plus stable par rapport au phénomène d'oxydation (cf. **Chapitre V**). La synthèse de pCO et de pCDD permet d'accéder à des polymères présentant une diminution du nombre total de doubles liaisons au sein de la chaîne (ces derniers étant les zones sensibles au vieillissement). Cependant, la réduction du nombre d'insaturation entraîne l'apparition de phases cristallines. L'obtention de copolyalcénamères statistiques (répartition aléatoire des

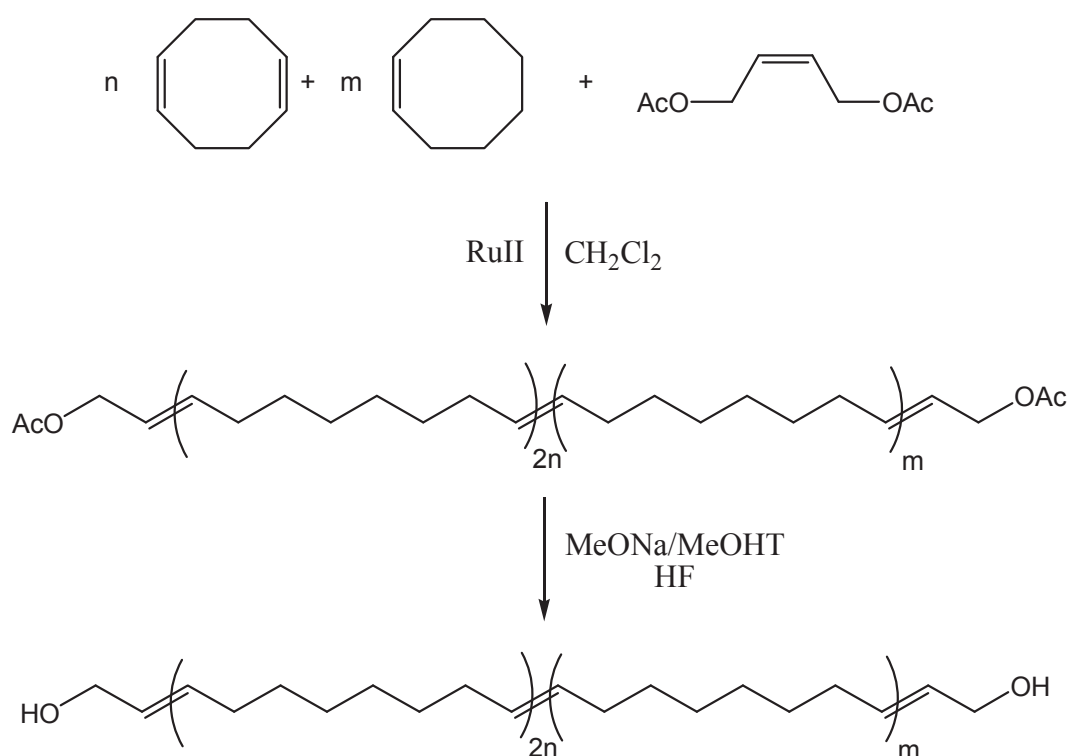
unités monomères au sein du polymère²³) apparaît comme une technique permettant de contrôler le taux de doubles liaisons 1,4 et d'introduire du désordre par rapport aux homopolyalcénamères où les séquences méthyléniques sont de longueur identique et régulièrement réparties dans la chaîne.

2.5. Synthèse de copolyalcénamères dihydroxytéléchéliques par ROMP

En polymérisations radicalaire, anionique et cationique, la structure des copolymères est déterminée par les rapports de réactivité des monomères²⁴. Dans le cas des ROMP les réactions de redistribution entraînent un réarrangement des unités monomères au sein des chaînes. La position des unités n'est donc pas figée comme dans les autres polymérisations classiques où l'insertion d'un monomère détermine la structure finale du copolymère. Les réactions de redistribution sont particulièrement importantes dans le cas des oléfines cycliques peu contraintes et peu encombrées comme celles utilisées dans cette étude. Nous pouvons donc espérer mettre à profit ces réactions pour limiter au maximum la régularité au sein des chaînes de copolyalcénamères.

2.5.1. Résultats expérimentaux en copolymérisation.

Des copolymères dihydroxytéléchéliques ont été synthétisés dans des conditions similaires à celles employées dans le cas du pCOD HT et du pCO HT. La copolymérisation d'un mélange COD/CO a été catalysée par le catalyseur au ruthénium de Grubbs de première génération et réalisée en présence de butène diacétate, dans le dichlorométhane, à température ambiante.



Les caractéristiques des copolyalcénamères obtenus par ROMP sont présentées dans le **Tableau 10** ci-dessous.

Tableau 10 : Caractéristiques des p(COD-CO) obtenus par ROMP (T. amb., CH₂Cl₂, [COD+CO]= 2,5 mol/L, [Ru]/[COD+CO]= 5.10³)

% COD ₀	[COD+CO]/[ATC]	$\overline{Mn}_{th}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{Mn}_{exp}^a$ (g.mol ⁻¹)	I ^a	Conversion ^b (%)	% COD copolymère ^c
25	200	25 000	19 000	2.0	>90	26
50	200	25 000	25 000	2.3	>90	47
75	200	25 000	23 000	2.2	>90	77

^a Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

^b Déterminée par CPV

^c Déterminée par RMN ¹H

Après vingt quatre heures de réaction, une bonne corrélation entre les masses molaires visées et les masses molaires expérimentales est observée. Les monomères sont totalement consommés ce qui permet un bon contrôle de la composition globale des copolymères. Par

ailleurs, la fonctionnalité en acétate déterminée par RMN ^1H reste très proche de 2. L'indice de polymolécularité est environ de 2,0.

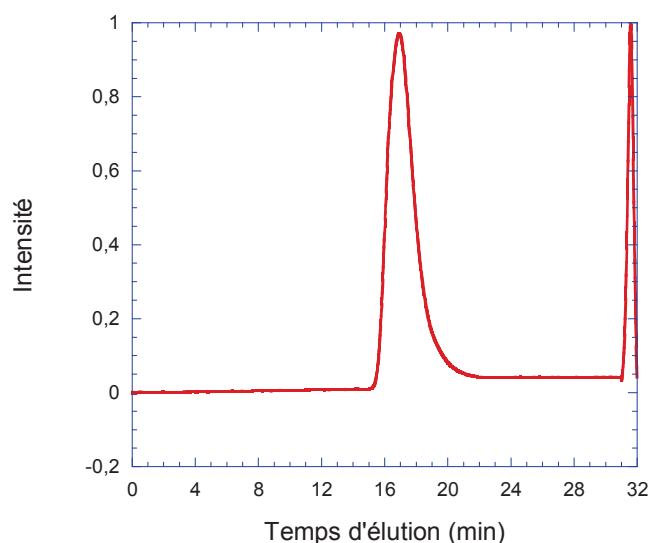


Figure 20 : Chromatogramme SEC d'un p(COD-CO) $\overline{M}_n = 19000$, $I=1,8$ (détection RI, solvant THF, étalon PS)

2.5.2. Cinétique de copolymérisation

Comme l'illustre les données de la **Figure 21**, la réactivité des deux monomères est comparable puisque la composition en chacun des monomères au sein du copolymère au cours de la polymérisation est constante et proche de la composition initiale du mélange.

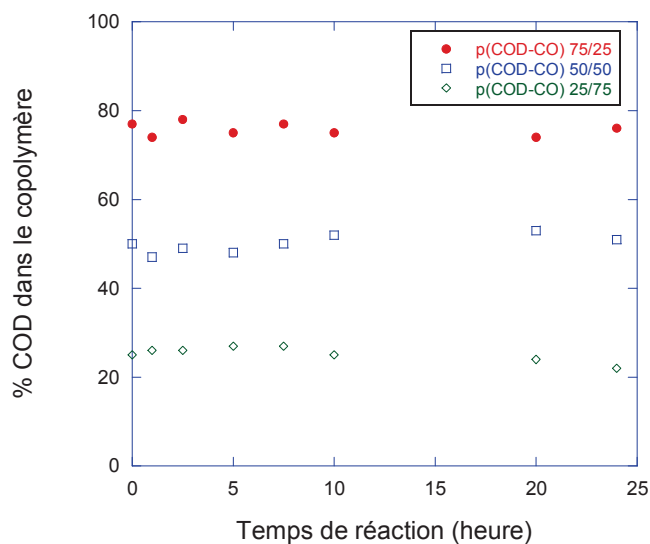


Figure 21 : Evolution de la proportion de COD au sein du copolymère en fonction de l'avancement de la ROMP. Valeurs déterminées par RMN ^1H .

Le COD et le CO présentent la même réactivité en ROMP ce qui est en accord avec la faible différence de la valeur d'énergie libre associée à leur ouverture.

Les données du dernier graphique sont obtenues en mesurant la proportion de chaque monomère au sein du copolymère par spectroscopie RMN du proton. Le calcul s'effectue en comparant l'aire du pic des protons en beta de l'insaturation des motifs CO soit avec l'aire du pic des protons sur les carbones sp^3 des insaturations des motifs CO et COD soit avec l'aire du pic des protons en alpha de l'insaturation des motifs CO et COD.

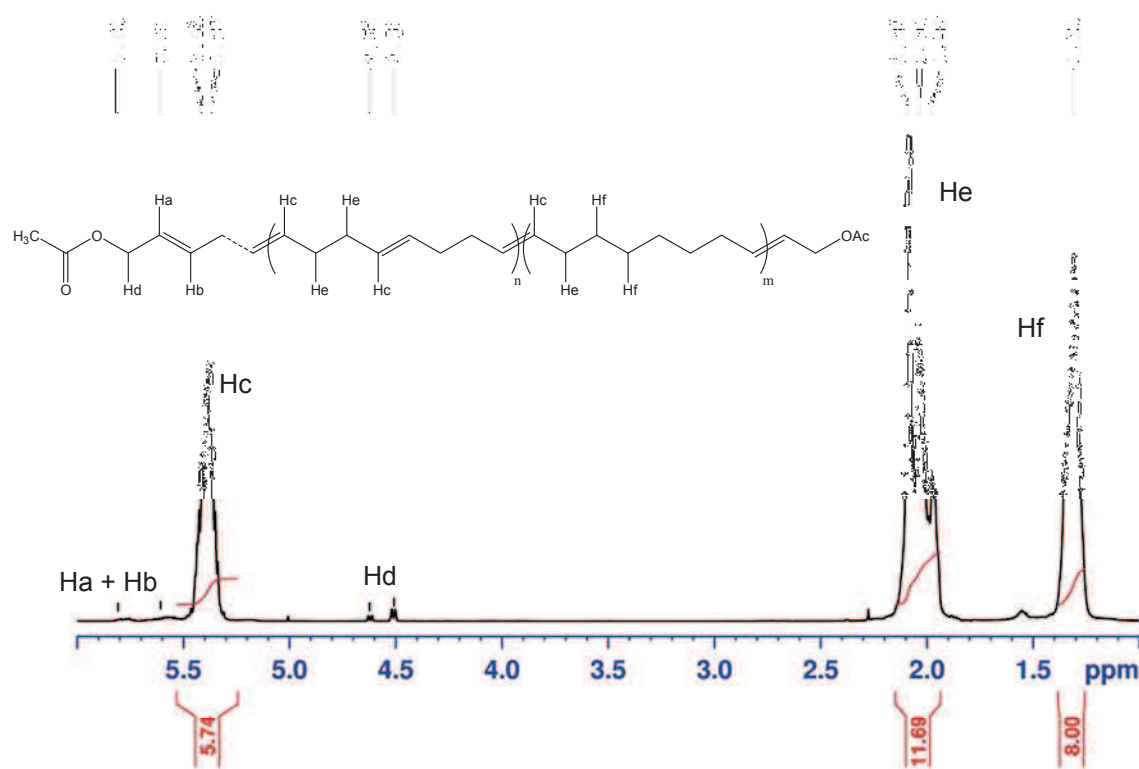


Figure 22 : Spectre RMN du proton en fin de ROMP du mélange COD/CO (50/50) (T. amb., CH_2Cl_2 , $[\text{COD}+\text{CO}] = 2,5 \text{ mol/L}$, $[\text{Ru}]/[\text{COD}+\text{CO}] = 5.10^3$)

Tableau 11 : Valeurs d'intégration et calcul de la proportion en unités COD tirés du spectre Figure 22.

Proton	Nombre de proton	Intégration	n	m	% COD
Hc	4n + 2m	5,74			
Hf	8m	8,00	0,94	1,00	48
He	8n + 4m	11,69			
Hf	8m	8,00	0,96	1,00	49

2.6. Etude des propriétés physiques des copolymères

L'influence des masses molaires, du taux de carbones sp^2 et du taux d'insaturations *trans* dans les copolymères d'une part sur la température de transition et d'autre part sur les phénomènes de cristallisation des différents copolymères a été étudiée. Afin de faire varier différents paramètres dans les chaînes, les conditions opératoires de préparation des copolymères par ROMP ont été adaptées.

- En raison de l'isoréactivité du cyclooctadiène et du cyclooctène la proportion de carbone sp^2 est contrôlée directement par la proportion initiale des deux comonomères.

- Les masses molaires sont elles contrôlées par le rapport initial entre agent de transfert de chaîne et monomère.

- L'obtention de copolymères possédant un plus faible taux de *trans* nécessite d'arrêter la réaction de ROMP à de faibles temps de réaction, c'est-à-dire avant que les réactions de redistribution entraînent l'isomérisation des insaturations *cis* en *trans*.

Il est à noter que les copolymères sont précipités plusieurs fois afin de minimiser au maximum la présence de monomères résiduels pouvant jouer le rôle de plastifiant. L'absence de ces monomères est vérifiée par chromatographie en phase vapeur.

2.4.1. Température de transition vitreuse

Dans le cas des homopolymères, la température de transition vitreuse des polymères augmente avec le pourcentage de carbones saturés $-CH_2-$. On remarque un phénomène semblable dans le cas des copolymères : plus le copolymère comporte de CO (et donc moins il contient de carbones sp^2) plus la T_g est élevée. Cependant, pour des taux de carbones sp^2 plus importants les copolyalcenamères possèdent une température de transition vitreuse proche de celle d'un pCOD. Ce résultat a été attribué au désordre engendré par les réactions

de redistribution ayant lieu pendant la ROMP. Cette perte d'ordre diminue les possibilités d'organisation des séquences -CH₂- ce qui entraînerait une diminution de la Tg.

Tableau 12 : Evolution de la Tg des copolymères et des homopolymères avec le taux de sp²

Polyalcénamère	% C sp ² (%)	$\overline{Mn}^a$ (g.mol ⁻¹)	I ^a	Tg ^b (°C)
pCOD	50.00	22 000	1.9	-103
pCOD-COE 75-25	43.75	19 000	2.0	-104
pCOD-COE 50-50	37.50	25 000	2.3	-102
pCOD-COE 25-75	31,25	23 000	2.2	-100
pCOE	25.00	24 000	1,9	-90

^a Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

^b Déterminée par AED

Il ressort également de cette étude que dans le cas des copolymères le taux de liaisons *trans* et la valeur des masses molaires ont une influence limitée sur la température de transition vitreuse des matériaux (cf. **Tableau 13**).

Tableau 13 : Evolution de la Tg des copolymères et des homopolymères avec le taux de *trans* et la masse molaire

Polyalcénamère	% C sp ² (%)	$\overline{Mn}^a$ (g.mol ⁻¹)	I ^a	% <i>trans</i> ^b (%)	Tg ^c (°C)
pCOD-COE 50-50	37.50	5 000	2.1	65	-100
pCOD-COE 50-50	37.50	25 000	2.3	68	-102
pCOD-COE 50-50	37.50	50 000	2.3	67	-100
pCOD-COE 50-50	37.50	31 000	1,8	35	-101

^a Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

^b Déterminée par RMN ¹³C

^c Déterminée par AED

2.4.2. Cristallinité des copolymères

L'impact de la structure des copolymères sur la cristallisation, phénomène que nous essayons ici de minimiser pour l'application visée est bien plus prononcé. Ainsi pour des masses molaires et un taux de doubles liaisons *trans* constants, la diminution de taux de CO dans le

copolymère et donc l'augmentation du taux de carbones sp^2 entraîne une diminution de la cristallinité et la valeur de la température de fusion. Ce résultat est cohérent avec le fait que l'arrangement des carbones saturés soit responsable du phénomène de cristallinité. Pour un taux de CO de 25% le copolymère ne présente plus de point de fusion, il est totalement amorphe.

Tableau 14 : Evolution des paramètres de cristallinité avec le taux de CO dans le copolymère

Polyalcénamère	% C sp^2 (%)	$\overline{Mn}^a$ (g.mol ⁻¹)	I ^a	Tm ^b (°C)	Cristallinité ^b (%)	% trans ^c (%)
pCOD	50,00	22 000	1,9	-	0	72
pCOD-COE 75-25	43,75	19 000	2,0	-	0	69
pCOD-COE 50-50	37,50	25 000	2,3	-18	5,3	68
pCOD-COE 25-75	31,25	23 000	2,2	5	8	70
pCOE	25,00	24 000	1,9	38	14	72

^a Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

^b Déterminée par AED

^c Déterminée par RMN ¹³C

Inversement pour un taux de carbones sp^2 et un taux de doubles liaisons *trans* constants, on observe une forte augmentation de la température de fusion et de la cristallinité avec la diminution des masses molaires. L'augmentation de la mobilité des chaînes due à la réduction de taille semble faciliter l'organisation des séquences méthyléniques et donc exacerbe le caractère cristallin du copolymère.

Tableau 15 : Evolution du taux de cristallinité avec la masse molaire des copolymères

Polyalcénamère	% C sp^2 (%)	$\overline{Mn}^a$ (g.mol ⁻¹)	I ^a	Tm ^b (°C)	Cristallinité ^b (%)	% trans ^c (%)
pCOD-COE 50-50	37,50	5 000	2,1	-18	7,6	65
pCOD-COE 50-50	37,50	25 000	2,3	-24	5,3	68
pCOD-COE 50-50	37,50	50 000	2,3	-41	0,5	67

^a Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

^b Déterminée par AED

^c Déterminée par RMN ¹³C

Enfin pour un taux de carbones sp^2 et des valeurs de masses molaires constants, on observe une augmentation de la cristallinité avec le taux de doubles liaisons *trans* (cf. **Tableau 16**). Ce résultat en accord avec les résultats de Calderon et Morris¹¹ démontre que les insaturations *trans* ont une tendance plus importante que les insaturations *cis* à conduire à la cristallisation.

Tableau 16 : Evolution des paramètres de cristallinité avec le taux d'insaturations *trans* dans les copolymères

Polyalcénamère	% C sp^2 (%)	$\overline{Mn}^a$ (g.mol ⁻¹)	I ^a	Tm ^b (°C)	Cristallinité ^b (%)	% trans ^c (%)
pCOD-COE 50-50	37,50	25 000	2,3	-24	5,3	68
pCOD-COE 50-50	37,50	31 000	1,8	-25	3,1	35

^a Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

^b Déterminée par AED

^c Déterminée par RMN ¹³C

Afin d'illustrer le désordre engendré par les réactions de redistribution, la cristallinité des copolymères p(COD-CO) et un mélange des homopolymères pCOD et pCO conduisant à une même composition moyenne a été comparée (cf. **Tableau 17**). Dans le but de s'affranchir de l'influence de la taille des chaînes et de l'isomérisation des doubles liaisons, les homopolymères et les copolymères choisis possèdent pour une même masse molaire d'environ 25 000 g.mol⁻¹ et un taux d'insaturations *trans* d'environ 70%.

Tableau 17 : Comparaison des taux de cristallinité d'un copolymère p(COD-CO) et d'un mélange d'homopolymères pCOD-pCO équivalent

Polyalcénamère	% C sp^2 (%)	Tm ^a (°C)	cristallinité ^a (%)
pCOD-pCO 75-25	43,75	38	2
p(COD-CO) 75-25	43,75	-	-
pCOD-pCO 50-50	37,50	40	9
p(COD-CO) 50-50	37,50	-18	5,3
pCOD-pCO 25-75	31,25	42	12
p(COD-CO) 25-75	31,25	5	8

^a Déterminée par AED

Dans le cas où les copolymères présentent une phase cristalline, il apparaît que les valeurs de cristallinité sont très inférieures à celles relevées pour le mélange des deux homopolymères. On note également que la température de cristallisation du mélange des deux homopolymères est égale à celle du pCO c'est-à-dire environ 40°C alors que la température de cristallisation des copolymères est plus faible. En outre, alors que le copolymère comprenant 25% de CO est totalement amorphe, le mélange de pCOD et de pCO dans des proportions similaires présente une phase cristalline.

D'une manière générale, le mélange d'homopolyalcénamères a une plus forte tendance à cristalliser que le copolymère correspondant. Ce résultat est attribué à la diminution de l'ordre au sein de la chaîne entraînée par les réactions de redistributions ayant lieu pendant la ROMP des cyclooléfines.

2.7 Conclusion sur les polyalcénamères

La synthèse d'homopolyalcénamères dihydroxytélechéliques par métathèse est une méthode qui permet la synthèse de polymères insaturés ne comportant pas de doubles liaisons pendantes et permet également d'abaisser le nombre d'insaturations par rapport au polybutadiène. Cependant, la diminution de ce nombre d'insaturations dans la chaîne se heurte au phénomène de cristallisation des chaînes,

La répartition aléatoire des monomères au sein du copolymère, par copolymérisation de cyclooléfines par ROMP permet d'améliorer certaines caractéristiques thermomécaniques. Cette approche permet d'abaisser la température de transition vitreuse jusqu'à des valeurs extrêmement faibles (<100°C) et de réduire la cristallinité. Cependant il est difficile de synthétiser des copolymères totalement amorphes possédant moins de 43,75% de carbones sp^2 . En outre notre objectif est la synthèse d'oligomères télechéliques c'est-à-dire de polymères difonctionnels de faible masse molaire. L'étude des propriétés thermomécaniques en fonction de la masse molaire semble indiquer que les polymères de faible masse molaire cristallisent plus facilement. D'un point de vue synthèse, la production d'oligomères nécessite des temps de réaction longs pour pouvoir insérer de façon quantitative l'agent de transfert de chaîne. Or ceci favorise la présence de doubles liaisons *trans* et par conséquent la cristallisation des copolymères.

Pour résumer, les homopolyalcènammères et les cooligoalcènammères dihydroxytéléchéliques ont une forte tendance à cristalliser ce qui n'est pas favorable à notre objectif d'obtenir de purs élastomères. Ces produits n'offrent pas une réponse optimale à la problématique de la thèse, même s'ils possèdent une stabilité accrue (cf. **Chapitre V**) et présentent une température de transition vitreuse très basse. Pour éviter la formation majoritaire de doubles liaisons *trans*, l'utilisation de catalyseur de métathèse favorisant la formation d'insaturations *cis*^{25, 26} pourrait être envisagée. Il semble toutefois que cela ne soit pas suffisant pour supprimer totalement la cristallisation qui apparaît rapidement avec l'augmentation du taux de CO dans le copolymère. Ceci nous a conduit à envisager d'autres pistes pour répondre à notre problématique.

2.8. Bibliographie

1. Hillmyer, M. A.; Grubbs, R. H., *Macromolecules* **1993**, 26, (4), 872-874.
2. Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3975.
3. Dounis, P.; Feast, W. J.; Kenwright, A. M., *Polymer* **1995**, 36, 2787-2796.
4. Bielawski, C. W.; Scherman, O. A.; Grubbs, R. H., *Polymer* **2001**, 42, (11), 4939-4945.
5. Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H., *Angewandte Chemie - International Edition* **2000**, 39, (16), 2903-2906.
6. Bilhou, J. L.; Basset, J. M.; Mutin, R.; Graydon, W. F., *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99, (12), 4083-4090.
7. Ivin, K. J.; Saegusa, T., *Olefin Metathesis*. Elsevier Applied Science 1984.
8. Hillmyer, M. A.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H., *Macromolecules* **1997**, 30, (4), 718-721.
9. Cowie, J. M. G.; McEwen, I. J., *Macromolecules* **1977**, 10, (5), 1124-1128.
10. Dall'Asta, G., *Rubber Chemistry and Technology* **1974**, 47, (3), 511-596.
11. Calderon, N.; Morris, M. C., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1967**, 5, 1283-1292.
12. Natta, G.; Bassi, I. W., *European Polymer Journal* **1967**, 3, (1), 43-55.
13. Natta, G.; Bassi, I. W., *European Polymer Journal* **1967**, 3, (1), 33-42.
14. Natta, G.; Bassi, I. W.; Fagherazzi, G., *European Polymer Journal* **1967**, 3, (3), 339-352.
15. Natta, G.; Bassi, I. W.; Fagherazzi, G., *European Polymer Journal* **1969**, 5, (1), 239-260.
16. Fischer, E. W., *Z. Naturforsch.* **1957**, 12 A, 753-754.
17. Keller, A., *Nature* **1952**, 169, (4309), 913-914.
18. Khoury, F.; Passaglia, E., *Treatise on Solid State Chemistry* **1976**, 3, 335-496.
19. Wang, Y.; Chan, C. M.; Li, L.; Ng, K. M., *Langmuir* **2006**, 22, (17), 7384-7390.
20. Chuang, W. T.; Hong, P. D.; Chuah, H. H., *Polymer* **2004**, 45, (7), 2413-2425.
21. Jiang, S.; He, C.; An, L.; Chen, X.; Jiang, B., *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, 205, (16), 2229-2234.
22. Waig, C.; Ttiomarm, R.; Kressler, J.; Thomantf, Y.; Cramer, K.; Stiihn, B.; Svoboda, P.; Fnoue, T., *Acta Polymerica* **1997**, 48, (9), 354-362.
23. Gascon, C., *These* **2005**, Université Bordeaux I.
24. Odian, G., *Principles of Polymerization*, 3rd Ed. **1991**.
25. Schrock, R. R.; Lee, J. K.; O'Dell, R.; Oskam, J. H., *Macromolecules* **1995**, 28, (17), 5933-5940.
26. Grubbs, R. H., *Handbook of Olefin Metathesis* **2003**.

3. Etude bibliographique : Dépolymérisation **(fragmentation) fonctionnalisante par métathèse**

Nous nous proposons dans ce chapitre d'effectuer un inventaire des connaissances sur la fragmentation des chaînes polymères par réaction de métathèse. Différents noms sont utilisés pour désigner cette voie de synthèse, parmi les plus rencontrés on retrouve les termes dépolymérisation, dégradation ou rétro-ADMET. Le terme fragmentation a été préféré dans ce manuscrit à celui de dépolymérisation étant donné que les produits finaux de la réaction sont des oligomères et non pas le monomère. Par défaut le terme dépolymérisation sera employé mais dans le sens d'une réduction de la taille des chaînes. La fragmentation de polymères insaturés via des réactions de métathèse intervient à la fois par des procédés intramoléculaires et inter-moléculaires. Alors que le premier processus est basé sur la réactivité de deux insaturations de la même chaîne polymère et conduit à la formation d'espèces cycliques. La fragmentation nécessite dans le second cas l'addition d'une oléfine jouant le rôle d'agent de coupure de chaîne. Ces processus sont souvent en compétition au sein du milieu réactionnel et peuvent être plus ou moins contrôlés selon les conditions opératoires.

3.1. Fragmentation par réaction intramoléculaire

3.2.1. Réaction de rétroscission

Les réactions de rétroscission sont des réactions secondaires rencontrées lors des polymérisations par ouverture de cycle des cyclooléfines ou des monomères hétérocycliques ainsi que plus généralement dans le cas de chaînes macromoléculaires portant des fonctions réactives (polyesters...). Comme dans le cas de la synthèse par ROMP des polyalcénamères, ce mécanisme met en jeu une réaction intramoléculaire entre une double liaison de la chaîne et son extrémité le centre actif métallacarbénique pour conduire à un macrocycle et un fragment de chaîne actif.

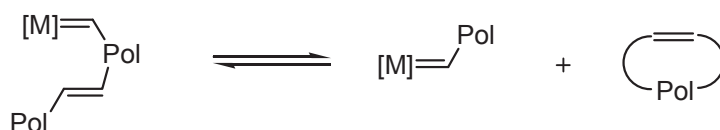


Schéma 1 : Mécanisme de fragmentation par formation de macrocycles

3.2.1.1. Réaction de rétroscission durant les ROMP

Dans cette première partie nous examinons les réactions de fragmentation qui ont lieu durant la ROMP des cyclooléfines. Il sera discuté ultérieurement des réactions de fragmentation de polymères déjà formés.

Lors de la ROMP, l'équilibre qui s'établit entre monomère, macrocycles et polymères linéaires dépend du catalyseur, de la nature du monomère et de sa concentration dans le milieu. Ces différents paramètres déterminent le rapport entre les vitesses de propagation et de rétroscission. Alors que la propagation est une réaction d'ordre deux $v_p = k_p[M][M^*]$, la formation d'oligomères cycliques est une réaction du premier ordre $v_c = k_c[M^*]$. La formation d'oligomères cycliques est donc favorisée en milieu dilué tandis que l'obtention de polymères linéaires l'est en milieu concentré. De ce fait, pour chaque type de monomère il existe une concentration limite au dessous de laquelle un polymère linéaire ne peut être formé, le produit de la ROMP est alors un mélange de macrocycles de faible masse molaire. A titre d'exemple la concentration limite en double liaison (monomère + polymère) est égale à $0,65 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le cas du cyclooctadiène dans le chlorobenzène à 30°C ¹. En deçà de cette limite la formation de macrocycles l'emporte sur la propagation.

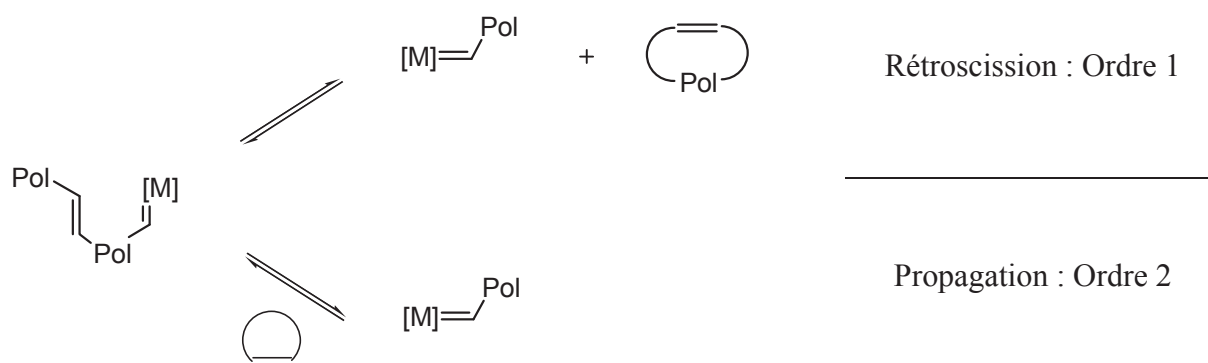


Schéma 2 : Réactions en compétitions lors d'une ROMP

Chauvin^{2, 3} a établi les compositions relatives en monomère (COD), en polymère linéaire et en macrocycles (pCOD) dans le cas de réactions de métathèse dans lesquelles varie la composition initiale du milieu. Les expériences ont été réalisées à 30°C , avec des concentrations de $2,7 \text{ mol.L}^{-1}$ en liaisons doubles (monomère + polymères) dans le dichlorobenzène (et le benzène) en utilisant $\text{Ph}(\text{MeO})\text{C}=\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)/\text{TiCl}_4$ comme système catalytique.

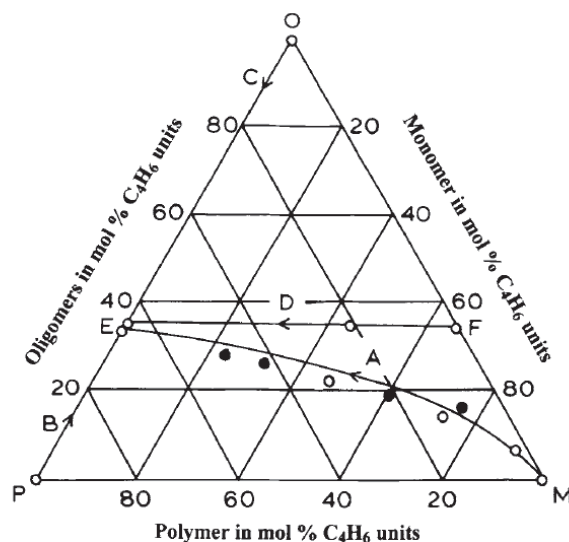


Figure 1 : Diagramme ternaire de la composition du milieu réactionnel lors de polymérisations par métathèse du cyclooctadiène et de ses dérivés. • Benzène. o Dichlobenzène

Expérience 1 : 100% molaire de monomère – point M

Expérience 2 : 100% molaire de polymère linéaire de forte masse – point P

Expérience 3 : 100% molaire de macrocycles – point O

Expérience 4 : 38% molaire de macrocycles et 62% molaire de monomère – point F

Dans les conditions étudiées et quelle que soit la composition initiale, le milieu réactionnel est au final composé à 62% molaire de pCOD linéaire et 38% de macrocycles (Point E). Chauvin a ainsi démontré que pour un même catalyseur et un même monomère, la proportion finale en monomère, macrocycles et polymère linéaire ne dépend uniquement que de la concentration en double liaison en solution.

3.2.1.2. Cinétique des réactions de rétroscission en ROMP

Lors d'une ROMP il y a compétition entre la croissance de la chaîne par incorporation d'une oléfine cyclique et les réactions de rétroscission. La cinétique de ces deux processus a été étudiée par Witte⁴ dans le cas du cyclopentène en présence de $WCl_{4,2}(OCH_2CH_2Cl)_{1,8}$ et d'un cocatalyseur, dans le toluène à $-20^\circ C$, et pour trois différentes concentrations initiales en cyclopentène. Les conditions expérimentales sont présentées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude par CES de la ROMP du cyclopentène (Chromatogrammes correspondant Figure 2).

Référence	[monomère] (% massique)	Temps de réaction (min)	Temps de réaction (min)
		Tracé linéaire	Tracé pointillé
A	3,3	60	300
B	5	60	300
C	15	60	1350

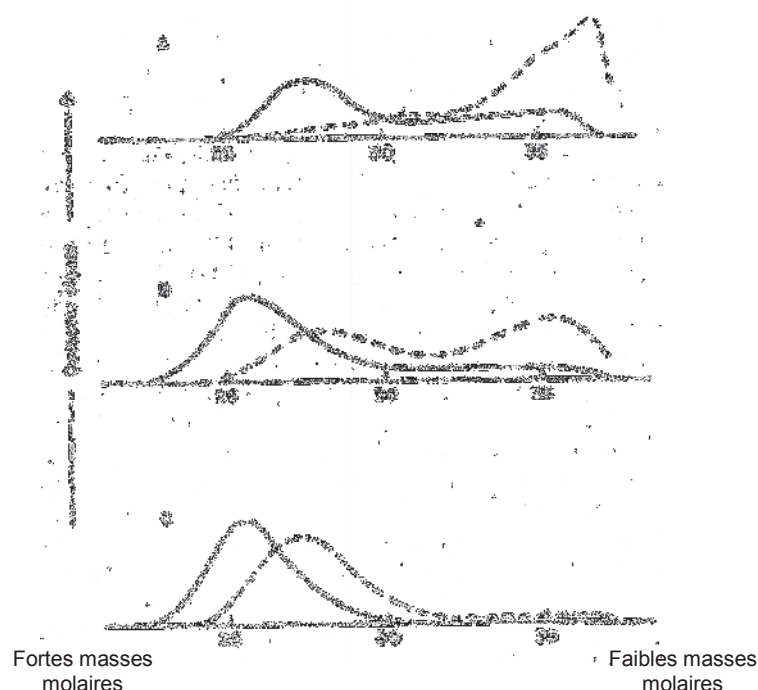


Figure 2 : Chromatogrammes CES des expériences de ROMP du cyclopentène. (cf Tableau 1 pour conditions expérimentales)

Pour des temps de réactions courts, Witte observe la formation de polymère de forte masse molaire pour les trois concentrations en cyclopentène. Dans les premiers instants l'ouverture du monomère est favorisée en raison de la tension de cycle, ce qui conduit à une rapide augmentation des masses molaires quelle que soit la concentration en monomère du milieu. Au fur et à mesure de la réaction la concentration en monomère diminue et la réaction de rétroscission du premier ordre prédomine alors au détriment de la propagation, conduisant à une diminution des masses molaires. Conformément aux résultats de Chauvin la composition en fin de réaction dépend uniquement de la concentration initiale en monomère.

Dans le cas de la solution la moins concentrée (A), les polymères de forte masse molaire sont

complètement fragmentés pour donner des cycles de faible masse molaire alors pour la solution la plus concentrée (C), la diminution des masses molaires est moins prononcée et peu de cycles sont présents en fin de réaction. Pour une concentration intermédiaire (B) le milieu réactionnel est constitué d'un mélange de polymères de masse molaire intermédiaire et de macrocycles.

Les résultats de cette étude ont été confirmés par des mesures de viscosité au cours de la polymérisation par ouverture de cycle du cyclopentène, du cyclooctène et du cyclododécène par Dolgoplosk⁵. Les courbes obtenues présentent un maximum pour des temps de réaction courts ce qui est caractéristique de la formation rapide de polymères de forte masse molaire suivie par une diminution de leur masse molaire par formation de cycles.

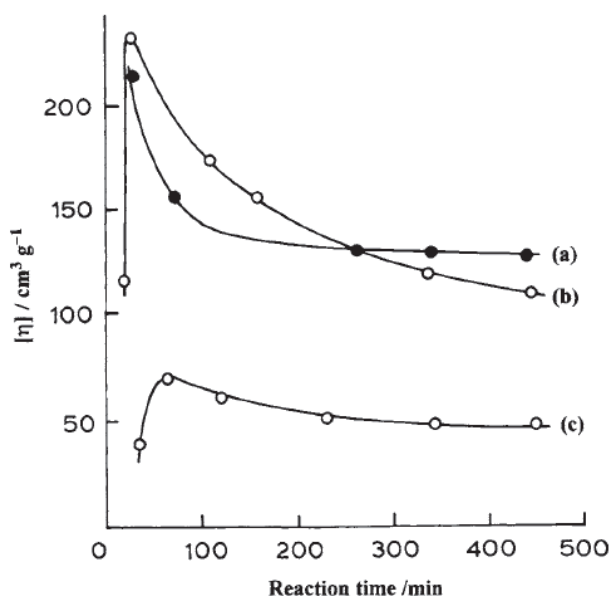


Figure 3 : Evolution de la viscosité lors des ROMP de a) cyclopentène b) cyclooctène c) cyclododécène. Catalyseur $\text{WCl}_6/\text{iBu}_2\text{AlCl}$ (1 :5) dans le benzène à 25°C.

3.2.1.2. Fragmentation de polymères par rétroscission

Les réactions de rétroscission sont des réactions secondaires qui interviennent durant les ROMP. Dans le cas d'un polymère insaturé « mort » il est également possible de réaliser sa fragmentation par « back-biting » en le mettant en contact avec un catalyseur de métathèse. L'efficacité de la fragmentation dépendra notamment de sa concentration et du nombre d'insaturations en solution. Dans le cas où sa concentration est très faible le polymère peut être totalement converti en macrocycles.

Le tableau suivant rassemble les articles concernant la fragmentation de polymères insaturés par rétroscission.

Polymère	Catalyseur	Référence
Polycyclooctènamère	WCl ₆ /EtAlCl ₂ /EtOH	6
	WCl ₆ /EtAlCl ₂	7
	(π -C ₄ H ₇) ₄ W/EtAlCl ₂	7
	(π -C ₄ H ₇) ₄ Mo/EtAlCl ₂	7
	WCl ₄ [OCH(CH ₂ Cl) ₂] ₂ / EtAlCl ₂	8, 9
	Ph(EtO)C=W(CO) ₅ /TiCl ₄ /h ν	3
	Ph(MeO)C=W(CO) ₄ (PPh ₃)/TiCl ₄	3
	WCl ₆ + irradiation	10
Polycyclopentène	WCl _{4,2} (OCH ₂ CH ₂ Cl) _{1,8} /cocatalyseur	4
	WCl ₆ /Me ₂ SiCH ₂ SiMe ₂ CH ₂	11
Polyisoprène	WCl ₄ [OCH(CH ₂ Cl) ₂] ₂ /EtAlCl ₂ /anisole	12
Poly(butadiene- <i>alt</i> -propene)	WCl ₄ [OCH(CH ₂ Cl) ₂] ₂ /EtAlCl ₂	9

La fragmentation du polyisoprène est compliquée par la présence du groupe méthyle sur le carbone sp² de la double liaison qui tend à abaisser la réactivité de celle-ci. Les premiers essais de fragmentation par Ast¹³ et Pampus¹⁴ se sont montrés infructueux du fait de la trop faible stabilité des catalyseurs utilisés. L'utilisation du complexe catalytique WCl₄[OCH(CH₂Cl)₂]₂/EtAlCl₂/anisole (1/5/5) par Korshak¹² marque dans ce sens une première avancée. Ce complexe extrêmement stable permet d'obtenir une importante diminution des masses molaires de 1 000 000 à 20 000 g.mol⁻¹ après dix jours de réaction.

Le même auteur a montré que la dépolymérisation de copolymère poly(butadiene-*alt*-propene) en présence WCl₄[OCH(CH₂Cl)₂]₂/ EtAlCl₂ résulte en une consommation de diades butadiène-propène dans un processus de rétroscission⁹.

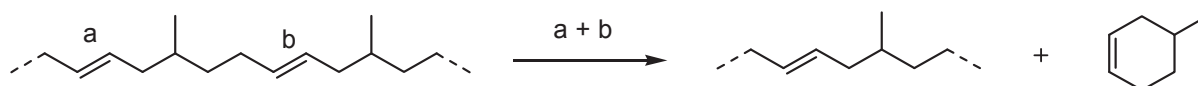


Schéma 3 : Production de méthylcyclohexène par consommation de diades butadiène-propylène

Du 4-méthylcyclohexène est alors formé en grande quantité, en accord avec l'impossibilité cyclohexène et de ses dérivés à se polymériser par ouverture de cycles en raison d'un facteur thermodynamique défavorable (stabilité du cycle à six).

3.2.2. Réactivité des fonctions vinyliques pendantes : cas du polybutadiène

Abendroth¹⁵ et plus tard Wagener^{16, 17} ont démontré qu'un polybutadiène possédant des motifs 1,2 peut subir une fragmentation par un processus associant à la rétroscission un second mécanisme baptisé « intramolecular chain limitation » par Wagener. Ce mécanisme de dépolymérisation est basé sur la réaction de métathèse entre deux motifs butadiène en 1,4 entourant un motif butadiène en 1,2 (triade 1,4-1,2-1,4) d'un polybutadiène. Cette réaction induit la formation d'une molécule de 4-vinyl-1-cyclohexène. L'insaturation du cycle substitué joue alors le rôle d'agent de transfert dans le milieu réactionnel.

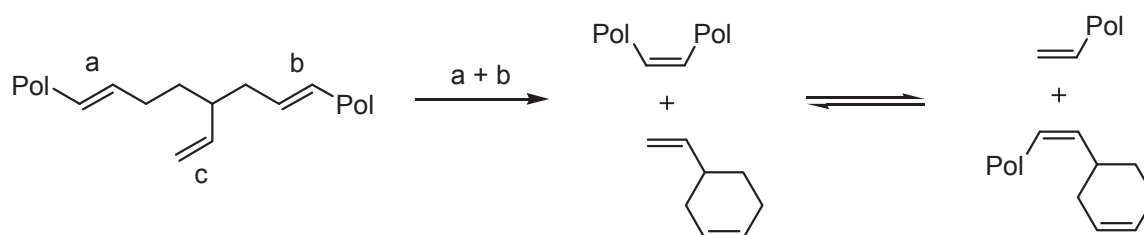


Schéma 4 : Mécanisme de fragmentation du polybutadiène par formation in-situ d'agent de transfert

Dans la même étude, les auteurs ont proposé que la fragmentation du polybutadiène puisse également avoir lieu par la réaction de métathèse croisée entre les doubles liaisons de diades 1,4-1,2.

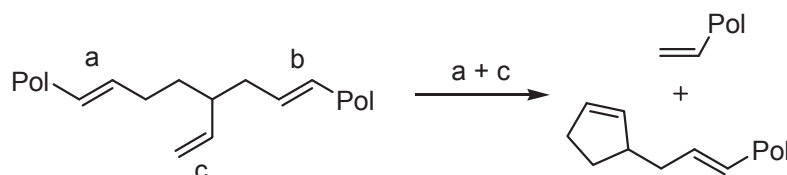


Schéma 5 : Mécanisme de fragmentation du polybutadiène par réaction de métathèse d'une diade butadiène 1,2- butadiène 1,4.

Ces deux fragmentations qui mettent en jeu des motifs 1,2 entraînent la présence de cycles à cinq et six carbones en bout de chaîne. La validité des mécanismes proposés a été démontrée par la présence des pics relatifs aux cycles pentène et cyclohexène sur les spectres de RMN du ¹³C des polymères, après dégradation.

L'élucidation de ce mécanisme a été possible en effectuant les réactions de fragmentation en masse pour s'affranchir des autres réactions de rétroscission alors négligeables. Le protocole

opératoire est extrêmement simple puisqu'il s'agit de « parsemer » le polymère de catalyseur de Grubbs de première génération en atmosphère inerte.

Deux polybutadiènes de forte masse molaire comportant respectivement moins de 1% et 9% de motifs 1,2 ont été étudiés. En accord avec le mécanisme proposé, les oligomères obtenus après fragmentation du polymère ayant le plus d'insaturations pendantes possèdent les masses molaires les plus faibles.

Dans les mêmes conditions, contrairement au catalyseur de Grubbs de première génération, l'utilisation du catalyseur de Schrock ne permet pas de fragmentation quantitative du polybutadiène. Les auteurs n'attribuent pas cette observation à un manque de réactivité puisqu'ils constatent en début de réaction une liquéfaction de l'échantillon en surface. Après une heure de réaction les spectres IR des polybutadiènes en présence des catalyseurs de Grubbs et Schrock montrent une différence significative au niveau de la structure des doubles liaisons.

Alors que le polybutadiène contient initialement 98% de motifs *cis*-1,4, une forte augmentation de la proportion de liaisons *trans*-1,4 est observée. Ce phénomène d'isomérisation est identique à celui présenté **Paragraphe 2.2.3.** Le catalyseur au molybdène convertit quantitativement les doubles liaisons *cis* en doubles liaisons *trans* ce qui au final augmente la cristallinité du polybutadiène et empêche la diffusion de catalyseur au sein de l'échantillon. L'efficacité de la fragmentation du polybutadiène par le processus d'« intramolecular chain limitation »¹⁷ s'en trouve alors fortement diminuée.

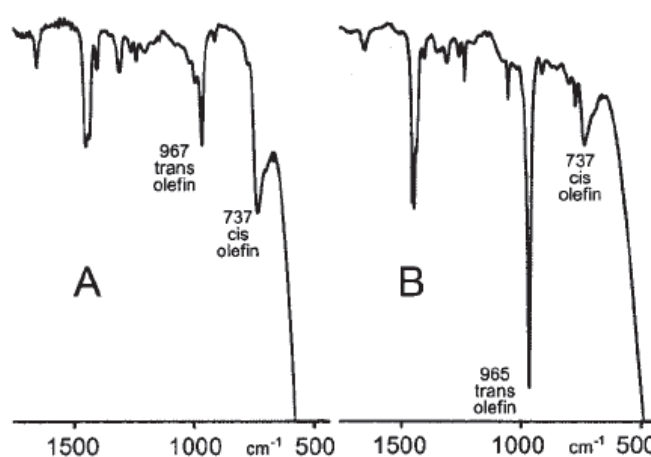


Figure 4 : Spectres infrarouge du polybutadiène récupéré après une heure de fragmentation en présence (A) du catalyseur de Grubbs et (B) du catalyseur de Schrock¹⁷.

3.2. Fragmentation par réaction intermoléculaire avec une oléfine

3.2.1. Généralité

La plupart des études portant sur la dépolymérisation sont basées sur les réactions de métathèse croisée entre les insaturations de chaînes polymères à dépolymériser et une oléfine introduite comme agent de transfert de chaîne.

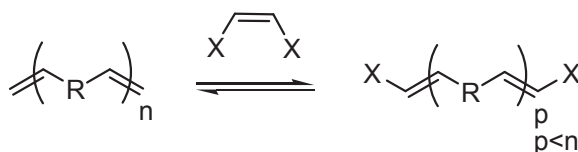


Schéma 6 : Fragmentation d'un polymère insaturé par addition d'une oléfine comme agent de transfert de chaîne

Si une oléfine linéaire mono ou difonctionnelle est utilisée comme agent de transfert, il se produit à chaque coupure une fonctionnalisation de la chaîne au niveau d'une insaturation. La synthèse de polymères fonctionnels est donc accessible via cette stratégie. Il est cependant important de souligner que ces réactions de métathèse croisée sont en compétition avec les réactions de backbiting présentées précédemment.

Si l'on considère l'absence de réactions secondaires (formation de cycles) et la réaction de toutes les molécules d'agent de transfert de chaîne introduite, il est possible de prévoir la fonctionnalité théorique et la masse molaire des oligomères obtenus en fin de réaction.

$$f = \frac{4b}{2n + x + 2b}$$

$$\overline{M}_n^{\text{finale}} \frac{2n}{2n + x + 2b} \overline{M}_n^{\text{initiale}},$$

avec n le nombre initial de molécules de copolymère

x le nombre de molécules de catalyseur

b le nombre de molécules d'agent de transfert de chaîne

Les formules présentées ci-dessus tiennent compte de la présence des bouts de chaînes non fonctionnels du copolymère initial (cf. **Schéma 7**) et de l'insertion du carbène du catalyseur de métathèse dans la chaîne (cf. **Schéma 8**).

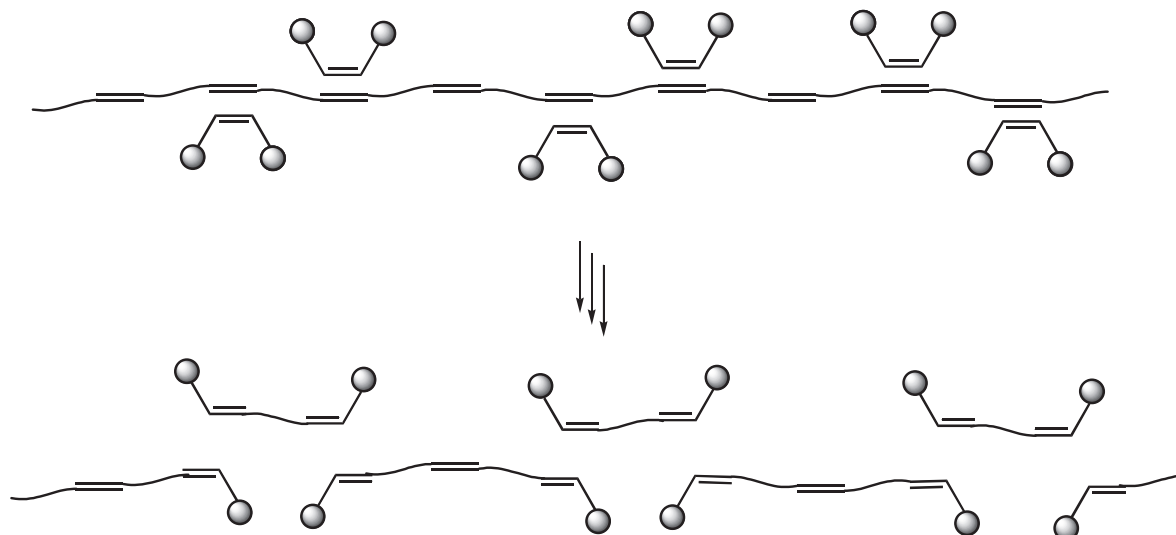


Schéma 7 : Mise en évidence de bouts de chaînes non fonctionnels après fragmentation

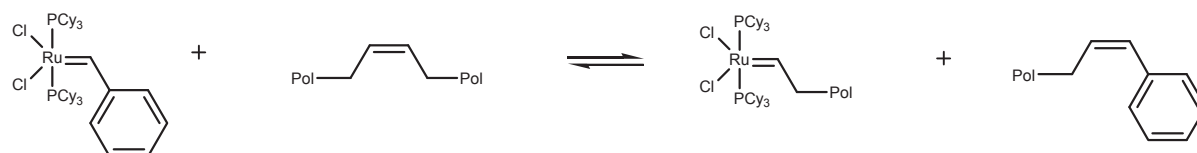


Schéma 8 : Equation bilan de la fragmentation par insertion du carbène (exemple du catalyseur de Grubbs).

Le graphique suivant illustre l'application numérique des formules présentées **Page 86** dans le cas théorique de l'étude de la dépolymérisation d'un polymère de masse $50\,000\text{ g.mol}^{-1}$.

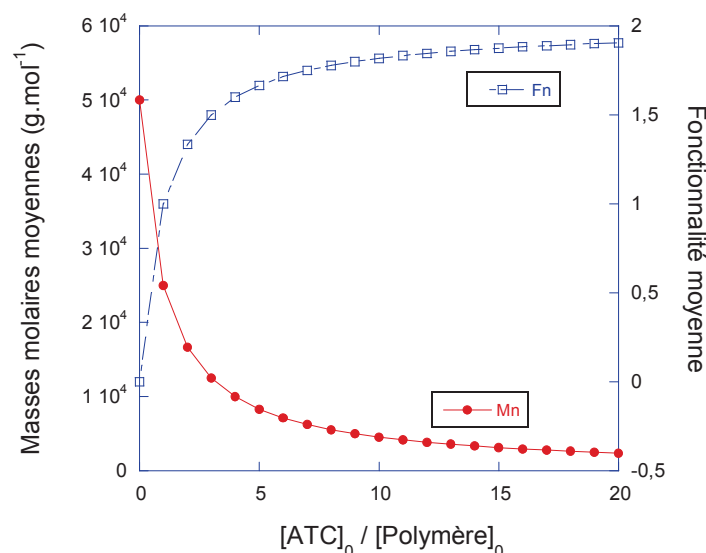


Figure 5 : Evolution de la fonctionnalité et de la masse molaire moyenne en fonction du rapport initial entre molécule d'agent de transfert et chaîne de polymère introduits selon les équations présentées page 86.

D'après ce graphique, il apparaît que pour tendre vers des oligomères téléchéliques ($f=2$), il est primordial d'effectuer un nombre important de coupures de chaîne. En d'autres mots, le rapport initial entre agent de transfert de chaîne et polymère ainsi que la masse molaire initiale du polymère doivent être le plus grand possible. De même que dans le cas de la ROMP (cf. **Paragraphe 1.3.4.**) la quantité de catalyseur introduite doit être la plus faible possible pour minimiser la proportion d'extrémités non fonctionnelles issues du carbène.

Dans les travaux présentés ci-après, l'agent de transfert de chaîne est dans la plupart des cas ajouté en excès (nombre de molécules d'ATC supérieur à celui de doubles liaisons présentes en solution) ceci afin de favoriser son action. Il est néanmoins important de garder cet aspect en mémoire car cela nous permettra par la suite de pouvoir comparer nos résultats expérimentaux avec les données de la bibliographie.

La bibliographie concernant la fragmentation de polymères insaturés en présence d'une oléfine par réaction de métathèse croisée peut être divisée en plusieurs parties selon la nature de l'agent de transfert additionné. Le cas particulier de l'éthylène, l'ajout d'alpha-oléfine seront d'abord exposés. Enfin l'utilisation d'agents de transfert fonctionnels sera abordée plus en détail.

3.2.2. Ethylène comme agent de transfert

L'utilisation d'éthylène pour la fragmentation d'une chaîne entraîne la formation d'oligomères α - ω vinyltéléchéliques. On parle alors d'éthénolyse ou ethenolysis en anglais¹⁸. Dans le cas où l'on admet une dépolymérisation totale (toutes les doubles liaisons réagissent avec une molécule d'éthylène) le produit final de la réaction est le monomère qui après réaction d'ADMET peut en principe reconduire au polymère initial.

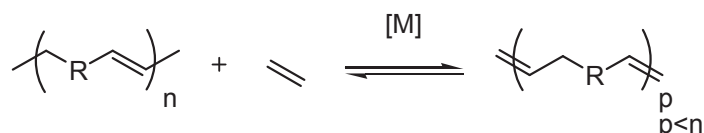


Schéma 9 : Fragmentation d'un polymère insaturé en présence d'éthylène

3.2.2.1. Polybutadiène

Le produit final de la dépolymérisation totale d'un polybutadiène 1,4 est le 1,5-hexadiène. L'étude « théorique » de l'éthénolyse de polybutadiènes *trans* et *cis* par Tlenkopatchev^{19, 20} montre que la proportion de cycles obtenus est faible et que l'équilibre de la réaction est déplacé vers la formation de 1,5-hexadiène.

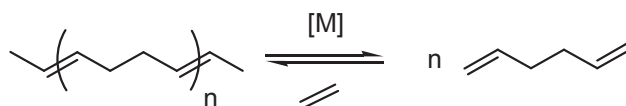


Schéma 10 : Ethénolyse complète d'un polybutadiène

Un des freins à l'observation d'une dépolymérisation complète est l'utilisation de systèmes catalytiques de métathèse nécessitant l'utilisation d'un acide de Lewis^{21, 22}. Ce dernier en plus d'activer le système catalytique a tendance à s'additionner sur les insaturations conduisant à une diminution notable de la proportion des carbones sp^2 par rapport aux carbones sp^3 .

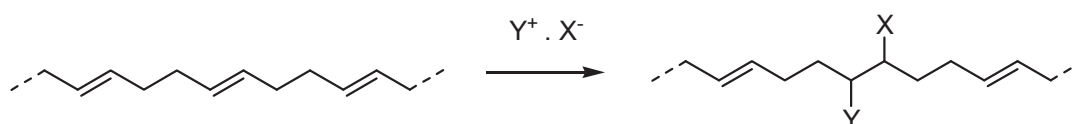


Schéma 11 : Réaction secondaire d'addition de l'acide d'un catalyseur bicomposant sur une chaîne de polybutadiène

L'élaboration de catalyseurs de métathèse moléculaires permettant de s'affranchir de l'addition d'un acide de Lewis a permis l'étude dans le détail des réactions de fragmentation par métathèse. Wagener fut le premier à réaliser la fragmentation de polybutadiène par utilisation de catalyseurs de types Schrock ^{23 24} et Grubbs ^{16, 25} par simple bullage d'éthylène dans une solution de polymère contenant le catalyseur. Des oligomères de masse molaire inférieure à 2 000 g.mol⁻¹ sont ainsi synthétisés. Avec le catalyseur de Schrock, le 1,5-hexadiène ne représente qu'une partie des oligomères obtenus après dépolymérisation. A l'inverse, l'emploi du catalyseur de Grubbs dans de bonnes conditions (cf. **Tableau 2**) permet la synthèse d'un mélange d'oligomères dans lequel le 1,5-hexadiène est présent à hauteur de 82 % molaire¹⁶.

Cette plus faible réactivité du catalyseur de Schrock par rapport au catalyseur de Grubbs est mise en évidence lors d'éthénolyse de copolymères triblocs Styrène-*b*-Butadiène-*b*-Styrène (SBS) réalisée par Coughlin ²⁶ et son équipe.

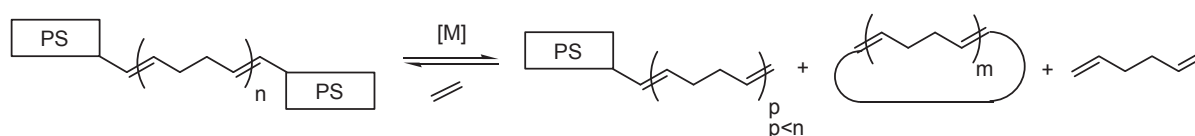


Schéma 12 : Ethénolyse d'un tribloc SBS

L'efficacité de la fragmentation est évaluée en mesurant le nombre moyen de motifs butadiène encore reliés aux blocs polystyrène (non réactif en métathèse) au cours de la réaction.

Tableau 2 : Evolution du nombre de motifs butadiène reliés à un bloc PS au cours de l'éthénolyse d'un copolymère tribloc SBS, en présence de différents catalyseurs de métathèse.

Temps de réaction (h)	Nombre de motifs butadiène reliés au bloc PS (p sur le schéma 12) ^a		
	Schrock	Grubbs 1 ^{ère} génération	Grubbs 2 ^{ème} génération
0	550	550	550
1	391	9	29
2	359	7	5
3	297	14	3
4	223	9	2
6	196	8	1
8	169	8	
20	118	8	1
48	93		
72	63		
96	64		

^a déterminé par RMN du proton

Il apparait clairement que les catalyseurs au ruthénium sont plus actifs que les complexes de Schrock. On remarque également que le catalyseur de Grubbs de première génération (RuII) est plus actif pour les temps de réaction courts alors que celui de deuxième génération (RuIII) permet une fragmentation plus productive à des temps beaucoup plus longs.

Ces deux observations sont explicables par la formation de méthylidène dans le cas des catalyseurs de Grubbs. Ce composé est formé par insertion d'éthylène dans la liaison métallacarbène (cf. **Schéma 13**). Lorsque la concentration en éthylène est élevée c'est l'espèce catalytique qui est majoritairement présente en solution.

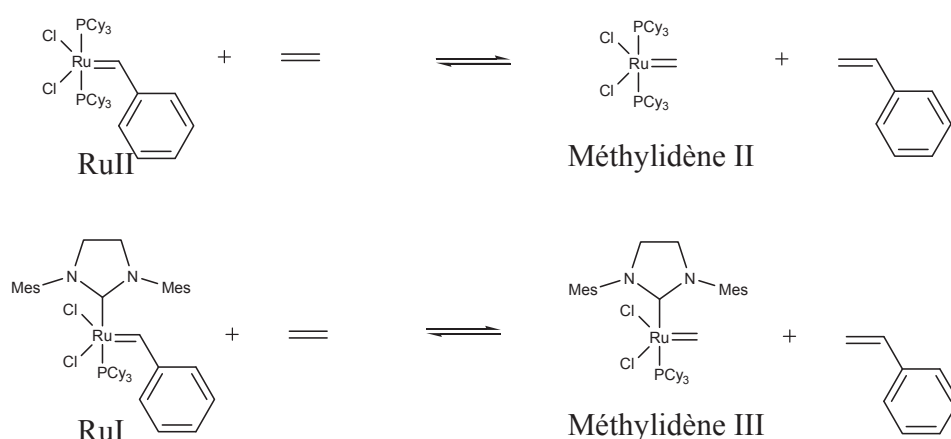


Schéma 13 : Création de structures méthylidènes par réaction entre les catalyseurs de Grubbs et l'éthylène

La différence de comportement entre les deux catalyseurs est expliquée par les études de Grubbs qui démontrent que la constante d'amorçage du méthylidène II est supérieure à celle du méthylidène III²⁷ alors que la durée de vie des deux composés présente une tendance inverse²⁸.

L'utilisation d'un autoclave a permis d'étudier l'influence de la pression en éthylène sur la réaction de fragmentation dans le cas de l'utilisation d'un catalyseur de Grubbs de première génération. Les résultats sont rassemblés **Tableau 3**¹⁶.

Tableau 3 : Caractéristiques des produits de réaction de fragmentation du polybutadiène.

Pression d'éthylène (bar)	$\overline{Mn}$ des oligobutadiènes (g.mol ⁻¹)		% molaire en 1,5-hexadiène
	VPO	RMN	
2	135	133	43
7	106	114	68
17	99	104	74
28	93	96	82
41	118	128	52
55	122	134	47

Polybutadiène 98% *cis*-1,4 ; Mw (PBut) = 2x10⁶ g.mol⁻¹

400 équivalents de motifs butadiène par rapport au catalyseur.

Lorsque la pression en éthylène varie de 2 bars à 28 bars une augmentation de la conversion du polybutadiène en hexadiène est observée. Ceci s'explique par l'augmentation de la concentration en éthylène qui favorise la réaction d'éthénolyse par rapport aux réactions de métathèse croisée entre chaînes de polymères. La modélisation de l'éthénolyse à 2 bars d'un polybutadiène *cis* par Tlenkopatchev¹⁹ trouve par le calcul un taux d'hexadiène résiduel de 46% molaire ce qui est tout à fait comparable à la valeur observée expérimentalement.

Au dessus de 28 bars la proportion d'hexadiène dans le produit de réaction décroît. Cette baisse est attribuée à deux processus distincts :

- a) La désactivation du catalyseur de Grubbs dont la réaction avec de l'éthylène produit un métallaalkylidène (cf. **Schéma 14**) instable (décomposition en 48H sous 2 bars d'éthylène)²⁹.
- b) La réaction de métathèse croisée entre le catalyseur sous forme méthylidène et une autre molécule d'éthylène au détriment de la fragmentation du polymère.

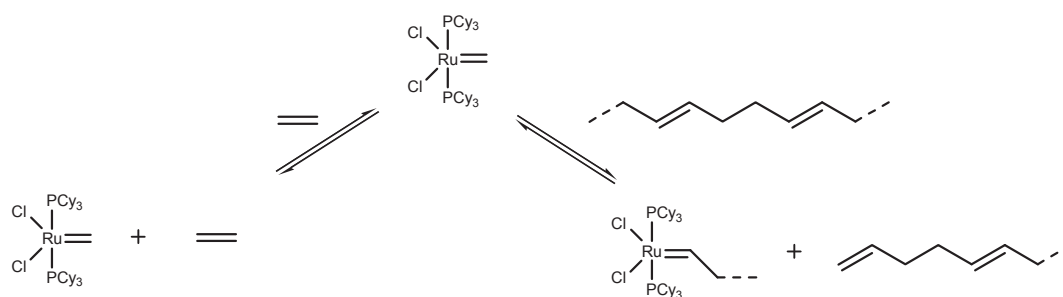


Schéma 14 : Compétition entre fragmentation et métathèse croisée

La présence dans ces systèmes de traces de cycles (à hauteur de 1%) a été démontrée par Wagener et s'avère en accord avec les simulations de Tlenkopatchev. Ceci est expliqué par la compétition entre réactions de back-biting et d'insertion d'éthylène qui est déplacée vers la réaction bimoléculaire en raison de l'excès d'éthylène dans le milieu. Notons cependant que la fragmentation d'un polybutadiène par réaction de back-biting en absence d'éthylène a été observée en présence du catalyseur de Grubbs de première génération.

3.2.2.2. Polyisoprène

En raison de la présence d'un groupe méthyle sur un carbone sp² de la chaîne principale, le polyisoprène présente une faible réactivité en métathèse²². La fragmentation du polyisoprène nécessite de ce fait l'utilisation de complexes catalytiques très stables.

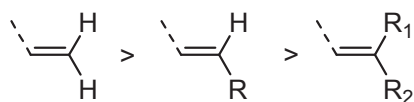


Schéma 15 : Echelle de réactivité des carbones sp² en métathèse

Le produit final de la fragmentation d'un polyisoprène en présence d'éthylène est le 2-méthyl-1,5-hexadiène ainsi que l'a vérifié Wagener²³ en utilisant le catalyseur de Schrock.

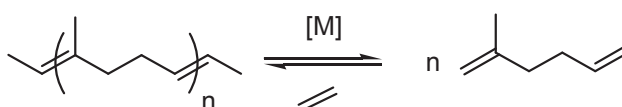


Schéma 16 : Equation bilan de l'éthénolyse totale d'un polyisoprène

Pour réaliser une dépolymérisation quantitative du polyisoprène par un catalyseur de type Schrock, des fortes pressions (5-6 atm) en éthylène et une température de 50°C sont nécessaires. Le produit de la réaction est alors composé d'oligomères et de 2-méthyl-1,5-hexadiène.

La modélisation de l'éthénolyse d'un polyisoprène par Tlenkopatchev²⁰ sous 2 bars d'éthylène prévoit la formation d'une faible proportion d'oligomères dans le mélange final composé à 90% molaire de 2-méthyl-1,5-hexadiène, résultat qui diverge de la valeur trouvée expérimentalement (très inférieure à 90%). Cette différence est attribuée à la désactivation du catalyseur avant la fin de la réaction ; l'équilibre thermodynamique n'est alors pas atteint.

La dépolymérisation du polyisoprène a été très peu étudiée en raison d'une part de la faible réactivité des insaturations et d'autre part de la présence des réactions secondaires. Comme il a été présenté précédemment, l'addition de l'acide de Lewis utilisé dans les systèmes catalytiques de type multi-composés est observée (cf. **Schéma 11**) et l'on constate alors une diminution de la proportion relative en carbone sp². La formation de cycles au sein de la chaîne attribuée à un processus cationique est également décrite^{13, 21, 30}.

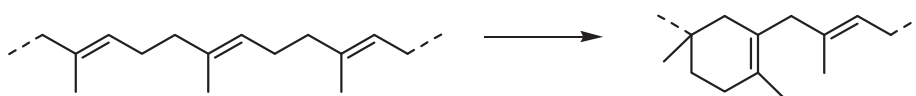


Schéma 17 : Cyclisation intra-chaîne par attaque de l'acide de Lewis du catalyseur de métathèse

L'étude de l'éthénolyse du polyisoprène est restée confinée à l'utilisation du catalyseur de Schrock. Le catalyseur de Grubbs de première génération n'est pas réactif vis-à-vis du polyisoprène alors que son homologue de deuxième génération montre une activité importante³¹. Il serait donc intéressant d'effectuer des expériences d'éthénolyse de polyisoprène en présence du catalyseur de Grubbs de deuxième génération pour confirmer la formation quantitative de 2-méthyl-1,5-hexadiène en fin de réaction.

3.2.3. Alcènes linéaire comme agent de transfert

L'ajout d'alcènes comme agent de transfert de chaîne lors de fragmentation n'entraîne pas la formation de polymères fonctionnels. L'utilisation de ces oléfines a pourtant été primordiale dans l'exploration des mécanismes de la métathèse. L'utilisation d'agents de transfert fonctionnels était bloquée par la faible réactivité et la faible tolérance vis-à-vis des hétérofonctions des catalyseurs utilisés. Dans la plupart de ces études des systèmes bicomposants sont utilisés.

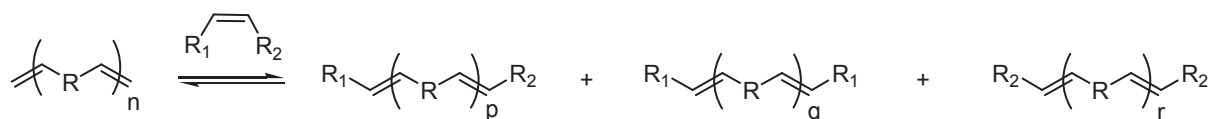


Schéma 18 : Fragmentation d'un polymère insaturé en présence d'une oléfine linéaire difonctionnelle

Lorsque l'oléfine utilisée est asymétrique ($R_1 \neq R_2$) différents oligomères sont obtenus alors que l'ajout d'oléfines symétriques ($R_1 = R_2$) entraîne la formation d'oligomères téléchéliques.

Le tableau suivant rassemble les principaux articles traitant de la fragmentation de polymères insaturés par rétroscission.

Polymère	ATC	Catalyseur	Référence
Polybutadiène	Hex-2-ène	WCl ₆ /EtAlCl ₂	13
	Oct-4-ène	WCl ₆ /SnMe ₄	32
	Oct-4-ène	WCl ₆ /EtAlCl ₂	33
	Tetradec-7-ène	WCl ₆ /EtAlCl ₂	34
	Hex-3-ène	WCl ₆ /SnEt ₄ /EtOH	15 35
	Oct-1-ène	WCl ₆ /EtAlCl ₂	36
	Dodec-6-ene	WCl ₆ /SnMe ₄	37
Polycyclooctadiene	Oct-4-ène	WCl ₆ /SnMe ₄	38
Polyisoprène	Oct-1-ène	WCl ₆ /SnMe ₄	21
	Oct-1-ène	WC16/Et3A12C13	39 40
Polycyclopent-2-ène	Hex-2-ène	WCl ₆ /EtAlCl ₂	13

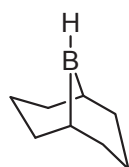
3.2.4. Agents de transfert fonctionnels

Le développement de nouveaux catalyseurs plus tolérants envers les groupes fonctionnels et d'agents de fonctionnalisation protégés a permis, dans un second temps, la synthèse de polymères téléchéliques par fragmentation.

Les agents de transfert fonctionnels utilisés en fragmentation pour chaque grande famille de catalyseurs sont décrits dans le paragraphe suivant.

3.2.4.1. Catalyseurs homogènes

La protection d'agents de transfert par des boranes a permis pour la première fois la synthèse d'oligomères difonctionnels. Les boranes utilisés sont des dérivés du 9-BBN (Schéma 18). Leur développement ne se limite pas à la métathèse et a été exploité en chimie de manière très large ⁴¹.



9-Borabicyclo[3.3.1]nonane

Schéma 19 : Structure chimique du 9-BBN

Chung a tout d'abord utilisé le 1-hexényl-6-(9-BBN)⁴² (alpha-oléfine protégé par une fonction borane) comme agent de transfert. Au cours de la fragmentation, l'éthylène est éliminé du

milieu pour favoriser la synthèse de l'agent de transfert difonctionnel afin de générer des polymères téléchéliques.

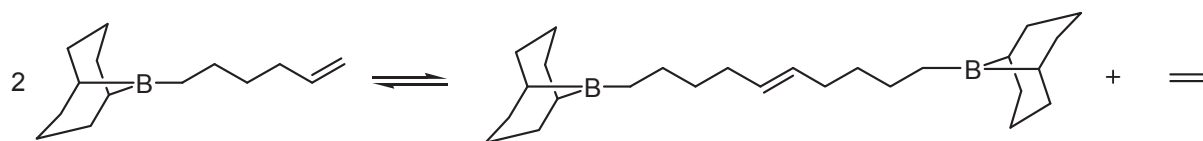


Schéma 20 : Formation d'ATC difonctionnel par métathèse croisée entre deux ATC monofonctionnel

Une approche plus simple consiste à ajouter directement un agent de transfert difonctionnel comme le 1,10-bis(9-BBN)-5-décène^{43, 44}.

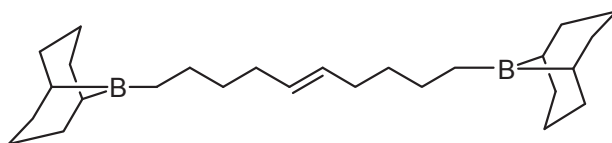


Schéma 21 : Structure chimique du 1,10-bis(9-BBN)-5-décène

Le système catalytique $WCl_6/SnMe_4$ montre une grande tolérance vis-à-vis de ces fonctions. En utilisant les deux agents de transfert précédents, les auteurs rapportent l'obtention d'oligomères de masse molaire environ $1\,000\text{ g.mol}^{-1}$ en une demi-heure à partir d'un polybutadiène de masse molaire $200\,000\text{ g.mol}^{-1}$. Ceci correspond à environ 200 coupures de chaînes. Après transformation de la fonction borane, des polymères dihydroxy- et diiodo-téléchéliques ont été obtenus. Aucune mention de la formation concomitante de macrocycle n'est faite.

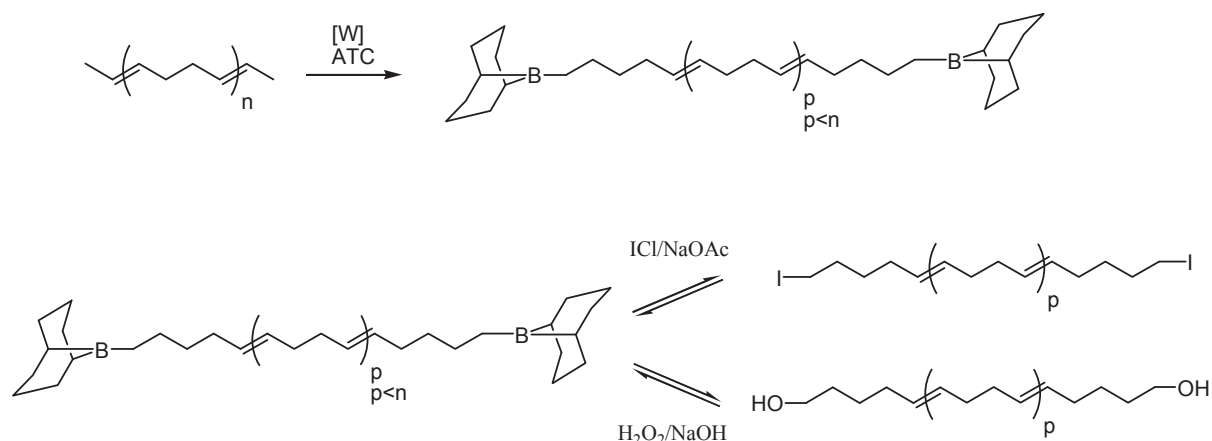


Schéma 22 : Fragmentation d'un polybutadiène en présence de 1,10-bis(9-BBN)-5-décène suivie par une déprotection fonctionnalisante

Notons cependant que la même réaction effectuée sans agent de transfert conduit à une diminution des masses molaires vers $70\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ce qui dénote la présence de réactions de rétroscission dans le milieu.

L'obtention de polymères de fonctionnalité moyenne de 2 en utilisant le 1,10-bis(9-BBN)-5-décène est décrite⁴³. Dans le cas du 1-hexényl-6-(9-BBN), seul 56% des chaînes sont téléchéliques. Les auteurs expliquent ce taux de fonctionnalisation par la présence de bouts de chaîne du polymère initialement présent en solution et également à l'insertion d'un agent de transfert monofonctionnel.

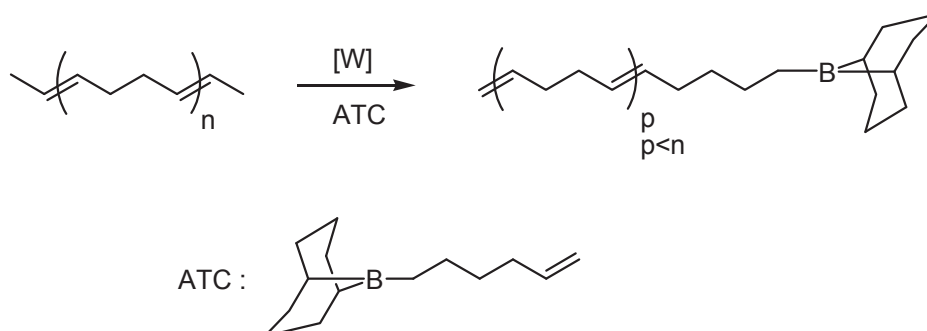
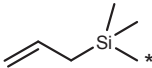
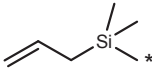
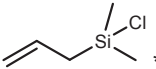
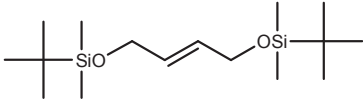
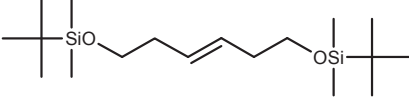
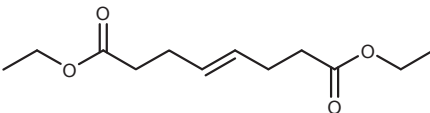
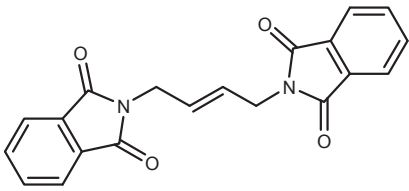
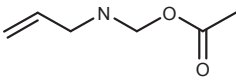


Schéma 23 : Formation de polybutadiène monofonctionnel par insertion de 1-hexényl-6-(9-BBN)

3.2.4.2. Catalyseurs type Schrock

Wagener et Marmo^{45, 46} ont étudié la fragmentation de polybutadiène ($M_n = 87\,000\text{ g.mol}^{-1}$) en présence de différents agents de transfert de chaîne portant notamment une fonction hydroxyle protégée pour produire des oligomères dihydroxytéléchéliques. Dans tous les cas, l'agent de transfert de chaîne est introduit en large excès dans le milieu (2 à 4 équivalents par rapport au nombre de doubles liaisons) ce qui conduit à l'obtention d'oligomères de très faible masse molaire.

Agent de Transfert de Chaîne additionné	Métal du catalyseur type Schrock	Nombre moyen de motifs butadiène par chaîne	
		linéaires	Cycliques
	Mo	1,2	
	W	2,3,4	
	Mo	1	
	Mo	1,2	4,5
	Mo	1,2	
	Mo	1,2	
	Mo	1,2	
	Mo	Pas de fragmentation	

* Afin d'obtenir des polymères téléchéliques l'éthylène est soutiré pendant la réaction

Ces expériences prouvent que le catalyseur de type Schrock (Mo ou W comme métal) est compatible avec les fonctions silyle, phthalimide et ester. Les auteurs ont également démontré qu'en présence de catalyseur seul (sans agent de transfert) et pour de faibles concentrations, le

polybutadiène est complètement dépolymérisé par réaction de rétroscission entraînant la formation de cycles (trimères et tétramères). Il y a donc au cours de la réaction de fragmentation compétition entre formation de cycles et d'oligomères linéaires par insertion d'agents de transfert de chaîne.

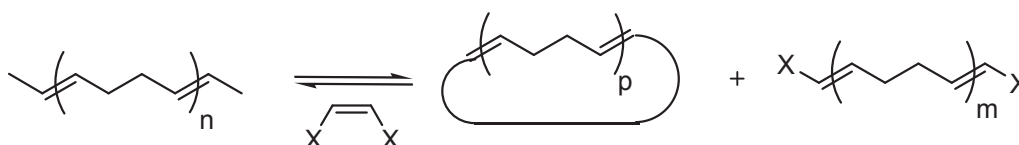


Schéma 24 : Compétition entre insertion d'ATC et rétroscission.

Le catalyseur de Schrock à base de tungstène tend à être moins réactif que son homologue au molybdène. De même, alors que la dégradation du polymère est totale en utilisant un diester, dans le cas du diphtalimide et de certaines oléfines sililées la présence de cycles est observée notamment dans le cas du dérivé du butène diol comme ATC. Ce résultat est attribué à la désactivation du catalyseur par la présence d'un oxygène en bêta de l'alkylidène. L'action du catalyseur est alors stoppée avant conversion totale des cycles en oligomères téléchéliques.

Dans le cas de l'oléfine protégée par une fonction butoxycarbonyl, aucune fragmentation n'est détectée. Le manque de réactivité de cet agent de transfert est expliqué par la coordination de l'azote ou du carbonyle sur le métal ce qui bloque le site catalytique et empêche la complexation des doubles liaisons.

3.2.4.3. Catalyseur de Grubbs

Le couple butène diacétate / catalyseur de Grubbs montre une grande efficacité dans la synthèse d'oligomères fonctionnalisés par des groupes alcool. L'addition de l'agent de transfert de chaîne portant un alcool protégé, si elle est efficace, doit être suivie par une étape de déprotection. Cet agent de transfert a tout d'abord été utilisé en ROMP (cf. **Paragraphe 1.4.3.1.**) mais son utilisation a été ensuite étendue à la fragmentation.

L'efficacité du butène diacétate en tant qu'ATC a été démontrée dans une étude menée par Campistron⁴⁷ sur la fragmentation d'un polyisoprène ($\overline{Mn} = 380\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) en présence du catalyseur de Grubbs de seconde génération.

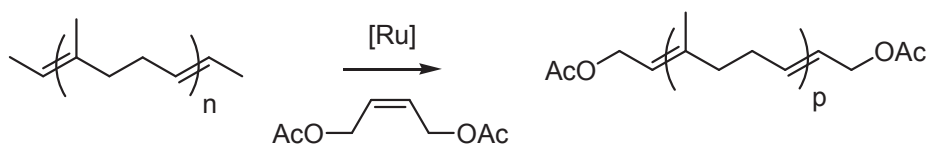


Schéma 25 : Fragmentation d'un polyisoprène par le butène diacétate.

En seulement deux heures, des oligomères de masse molaire inférieure à 3 000 g.mol⁻¹ sont observés. Après 24 heures de réaction, les masses molaires chutent à 850 g.mol⁻¹ (cf. **Tableau 4**). Les spectres RMN des oligomères présentent bien les pics relatifs aux protons en alpha des groupes acétates des bouts de chaînes. On doit cependant souligner que le rendement final (quantité d'oligomères récupérés) de la réaction est faible ce qui peut être expliqué par la perte d'une partie du produit final dans les étapes de récupération et de lavage des oligomères (précipitation). Aucune analyse détaillée concernant la formation de cycles n'est rapportée.

Tableau 4 : Evolution de la masse molaire moyenne du polyisoprène pendant la fragmentation en présence de butène diacétate et du catalyseur de Grubbs de deuxième génération

Temps de réaction (min)	$\overline{M}_n$ (g.mol ⁻¹)	I	Rendement (%)
0	332 500	3,6	
10	21 200	2,2	80
60	8 800	2,6	80
1440	850	2,2	30

200 équivalents de motifs isoprène par rapport à une mole de catalyseur.

Grubbs et son équipe⁴⁸ ont étudié la dépolymérisation d'un polynorbornène ($M_n = 130\,000$ g.mol⁻¹) par le catalyseur de Grubbs de seconde génération en présence de butène diacétate.

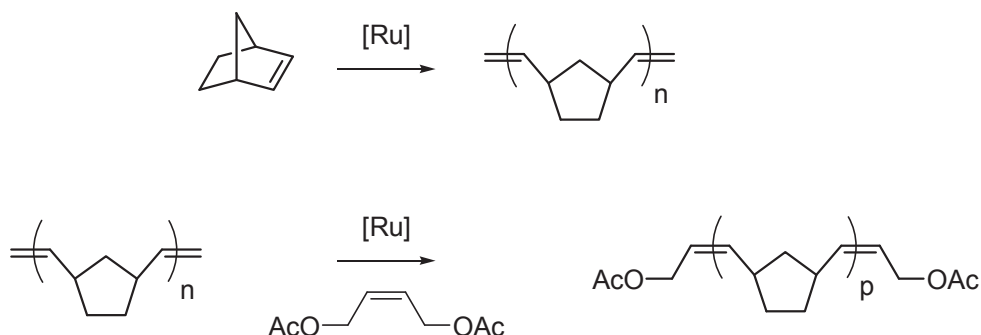


Schéma 26 : Fragmentation d'un polynorbornène par le butène diacétate.

Les masses molaires des oligonorbornènes synthétisés ont été déterminées par CES et par RMN du proton en utilisant les pics relatifs aux protons en alpha des groupes acétates et en supposant une fonctionnalité de deux. Les résultats obtenus avec des masses molaires proches de 2000 g.mol^{-1} démontrent un certain contrôle de la fragmentation. En effet en supposant l'absence de réactions secondaires et une réactivité totale de l'agent de transfert de chaîne, la masse molaire des oligomères donnée par la formule présentée **Page 86** par conduit à une valeur très proche de la valeur expérimentale. Les réactions de rétroscission sont donc négligeables ce qui est conforme au fait que les réactions de back-biting sont très peu présentes lors des ROMP du polynorbornène. Il est à noter que de toutes les études portant sur la fragmentation de polymères insaturés c'est une des seules fois où l'accord entre calcul théorique et données expérimentales est vérifié. Ceci est à relier à la faible proportion des réactions de rétroscission dans le cas du norbornène. Durant la ROMP du norbornène alors que la réaction de propagation est favorisée par la très grande réactivité du cycle norbornène (forte tension de cycle), la réaction de back-biting est ralentie par la rigidité de la chaîne polynorbornène qui empêche le repliement de la chaîne sur elle-même.

3.3. Synthèse de polymères téléchéliques ayant une chaîne hydrocarbonée « saturée »

Une autre approche pour accéder à des oligomères téléchéliques consiste à synthétiser des copolymères partiellement saturés téléchéliques en dépolymérisant un copolymère constitué par incorporation de motifs saturés et insaturés, notamment à partir de diènes, ces derniers étant réactifs en métathèse. Cette voie permet la synthèse de polymères difonctionnels peu ou pas accessibles par une autre voie.

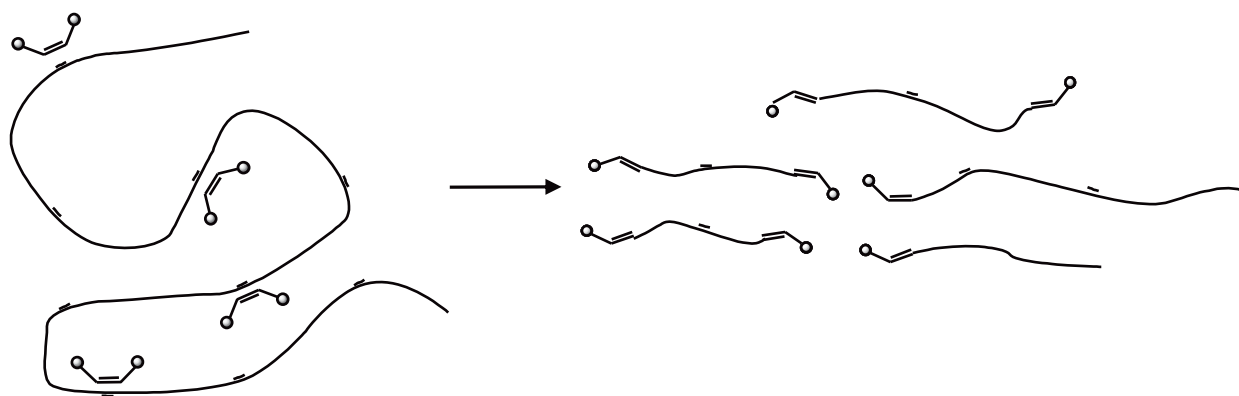


Schéma 27 : Fragmentation fonctionnalisante d'un copolymère contenant des motifs insaturés

3.3.1. Polyisobutylène téléchélique

En se basant sur la bonne réactivité du couple $\text{WCl}_6/\text{SnMe}_4$ lors de la dépolymérisation du polybutadiène en présence des dérivés du 9-BBN, Chung et Chasmalawa⁴⁹ ont utilisé ce système catalytique pour réaliser la fragmentation d'un copolymère statistique isobutylène-butadiène à faible teneur en butadiène afin d'obtenir un polyisobutylène téléchélique.

La première étape du processus consiste à copolymériser l'isobutylène et le butadiène par voie cationique en utilisant EtAlCl_2 pour amorcer la réaction. Un copolymère de masse molaire $140\,000\text{ g.mol}^{-1}$ contenant 3,6% molaire de butadiène est ainsi obtenu. Le copolymère est alors dégradé dans une seconde étape par réaction de métathèse croisée avec du 1,10-bis(9-BBN)-5-décène en présence d'un catalyseur de type Schrock.

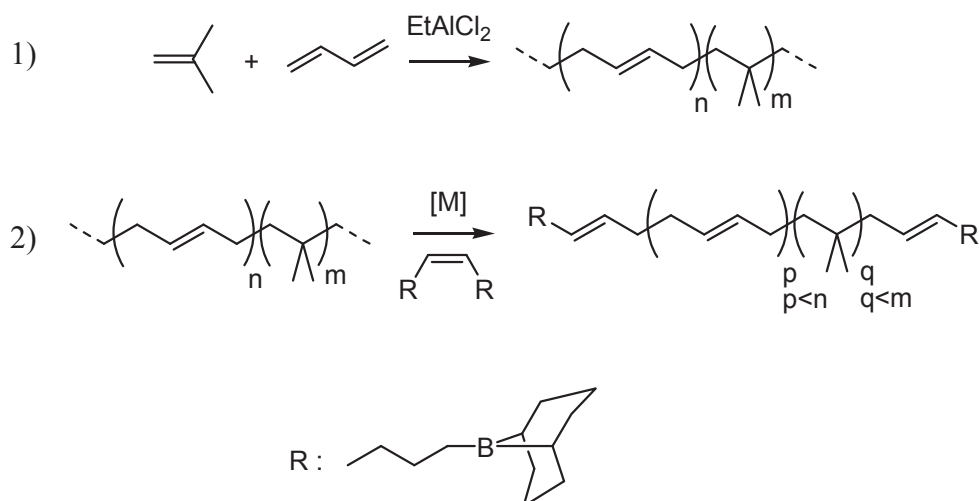


Schéma 28 : Synthèse de polyisobutylène téléchélique

Les auteurs observent une diminution des masses molaires jusqu'à $6\,900\text{ g.mol}^{-1}$ après deux heures de réaction. La distribution des masses molaires reste unimodale tout au long de la réaction ce qui indique une répartition aléatoire des motifs butadiène au sein de la chaîne de polyisobutylène. La présence du borane en bout de chaîne est démontrée par l'apparition des pics relatifs au proton en alpha du groupe borane déprotégé.

Tableau 5 : Evolution des masses molaires de copolymères isobutène-*stat*-butadiène en fonction du temps de réaction et du rapport butadiène/ATC introduit.

Rapport butadiène / ATC	Temps de réaction (min)	Masses molaires moyennes (g.mol ⁻¹) ^a	I
Copolymère initial	0	140 000	3,6
1,77	5	56 700	2,8
1,77	15	19 000	3,0
1,77	30	14 400	3,01
1,77	60	7 900	2,9
1,77	120	6 900	2,8
0,44	120	5 800	3,3
0,29	120	51 100	2,9

^a déterminé par CES

11 équivalents de chaînes polymères par rapport au catalyseur.

L'augmentation de la quantité d'agents de transfert de chaîne entraîne une diminution plus prononcée des masses molaires. Néanmoins, lorsqu'un large excès de 1,10-bis(9-BBN)-5-decène, la valeur de la masse molaire du polymère obtenu tend à remonter (cf **Tableau 5**). L'augmentation de la concentration en agents de transfert de chaîne favorise la réaction de métathèse croisée entre le catalyseur et une molécule d'agent de transfert au détriment de la fragmentation. Ce phénomène est identique à celui observé lors des réactions d'éthénolyse réalisées à très forte pression (cf. **Paragraphe 3.2.2.1**). La différence de contrainte stérique entre la chaîne polymère et le dérivé borane tend également à favoriser la réaction de métathèse croisée.

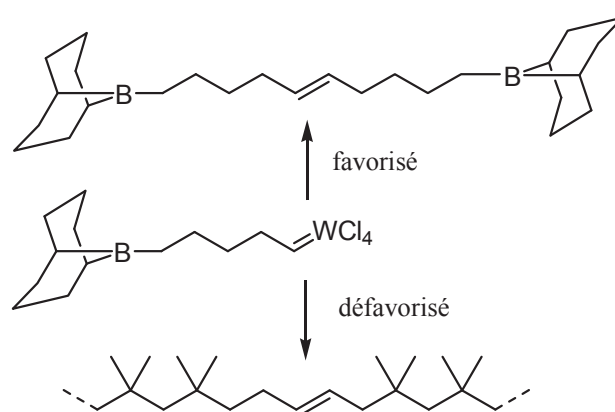


Schéma 29 : Réactions en compétition dans le cas d'un large excès en agent de transfert de chaîne

$$[W]=C + \text{WCl}_6 + \text{SnMe}_4 \longrightarrow [W]=C$$

$$[W]=C + \text{polymer} \longrightarrow \text{polymer} + \text{polymer}$$

3.3.2. Polypropylène téléchélrique

Chemical reaction scheme showing the sequential copolymerization of 1-butene and 1,3-butadiene:

1. Initial copolymerization: 1-butene + 1,3-butadiene $\xrightarrow[\text{MMAO}]{[\text{Zr}]}$ Linear copolymer with blocks of n and m units.

2. Sequential copolymerization: The linear copolymer $\xrightarrow[\text{vinyl}]{[\text{M}]}$ Telechelic copolymer with terminal vinyl groups and blocks of p and q units, where $p < n$ and $q < m$.

Tableau 6 : Caractéristiques des oligomères (Oi) obtenus après fragmentation des copolymères propylène-butadiène (Pi).

	Masse molaire moyenne (g.mol ⁻¹) ^a	Fraction molaire des insaturations ^b			Conversion (%)
		f _{1,4}	f _{1,2}	f _{éthylène}	
P1	49000	0,23	0,06	0	
O1	23700	0,03	0,05	0,38	89
P2	66000	0,47	0,2	0	
O2	12100	0,09	0,18	0,63	91
P3	184300	0,09	0,08	0	
O3	57400	0,008	0,02	0,16	81

^a déterminé par CES

^a déterminées RMN du proton

3.3.3. Polydiènes modifiés

Cette voie consiste à modifier par voie chimique un polybutadiène lors d'une première étape puis d'effectuer une fragmentation totale par coupure des motifs butadiène restant dans un second temps. L'étude des oligomères ainsi obtenus permet de déterminer les mécanismes de la réaction de modification (sélectivité, efficacité...).

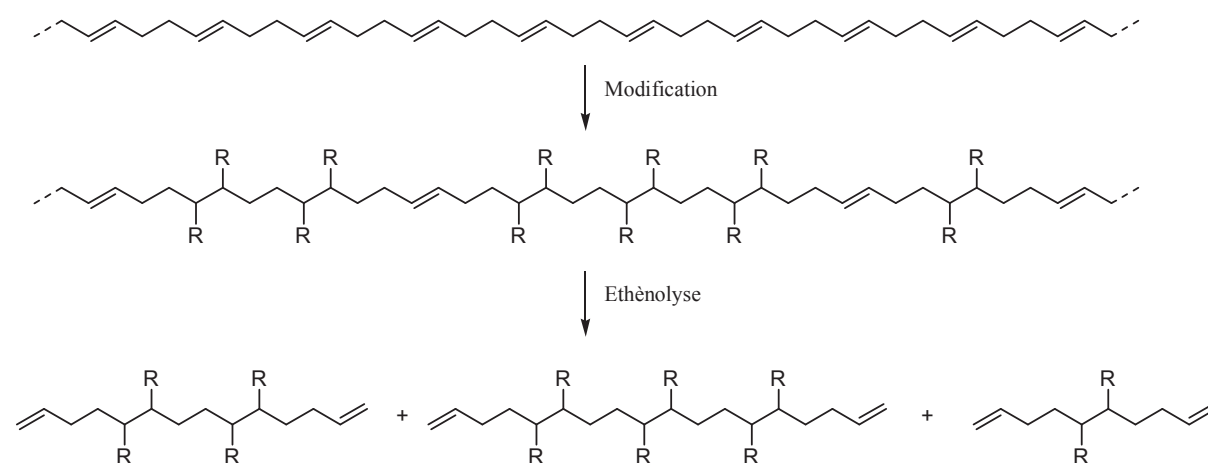


Schéma 32 : Ethénolyse d'un polybutadiène après modification chimique

Cette approche a été rapportée dans de nombreuses d'études de réactions chimiques impliquant la réactivité des insaturations au sein de chaînes de polymère. Le tableau suivant présente les principales publications traitant de cette stratégie. Dans la plupart des cas des systèmes catalytiques à base de WCl₆ et des alcènes non fonctionnels sont ajoutés lors de

l'étape de fragmentation. Le tableau suivant rassemble les articles rapportant la fragmentation de polybutadiènes après une étape de modification chimique préalable.

Polymère	Modification des doubles liaisons	Catalyseur de métathèse	ATC	Référence
Polybutadiène	Hydrogenation	WCl ₆ /EtAlCl ₂	Oct-4-ène	51
	Hydrogenation	WCl ₆ /SnMe ₄ /Bu ₂ O	Oct-4-ène	52
	Hydrogenation	WCl ₆ /SnMe ₄ /Bu ₂ O	Oct-4-ène	53 52
	Hydrogenation	WCl ₆ /SnMe ₄ /MeCOOPr	Ethylène	54
	CH ₂	WCl ₆ /SnMe ₄	Oct-4-ène	55
	Hydrochloration	WCl ₆ /SnMe ₄	Oct-4-ène	56
	Hydrobromation	WCl ₆ /SnMe ₄	Oct-4-ène	57
	Chloration	WCl ₆ /EtAlCl ₂	Oct-4-ène	58
	Bromation	WCl ₆ /EtAlCl ₂	But-2-ène	59
	Epoxidation	Grubbs 1 ^{ère} G	Oct-4-ène	60 61 62

Parmi ces études, on peut mettre en avant les travaux de Campistron⁶⁰ et de son équipe portant sur la dépolymérisation en présence de 4-octène et du catalyseur de Grubbs de première génération d'un polybutadiène partiellement époxydé (cf. **Figure 6**).

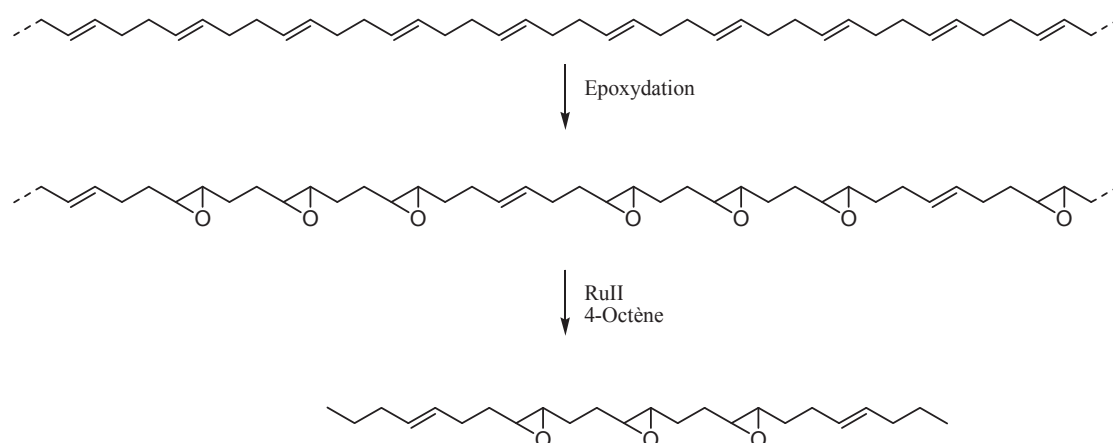


Figure 6 : Réactions de fragmentation d'un polybutadiène partiellement époxydé

L'équipe du Mans a étudié l'influence des deux rapports I et II suivants sur la fragmentation des polybutadiènes modifiés.

$$\text{I : } [\text{ATC}]_0 / [\text{doubles liaisons}]$$

$$\text{II : } [\text{doubles liaisons}] / ([\text{catalyseur}]_0 + [\text{ATC}]_0)$$

Pendant les expériences de fragmentation et conformément à l'équation **page 86**, l'augmentation du rapport I tend à favoriser l'obtention d'oligomères en favorisant les coupures de chaînes par insertion d'agent de transfert.

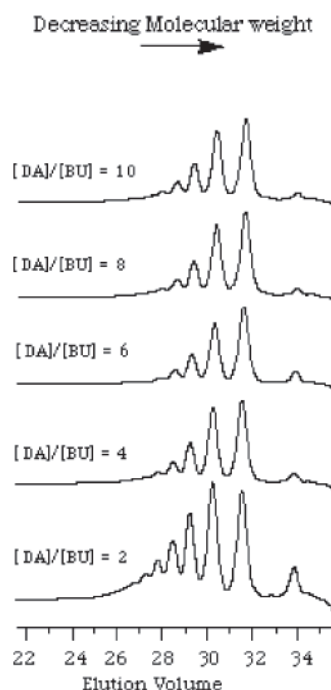


Figure 7 : Evolution des chromatogrammes SEC obtenus après fragmentation d'un polybutadiène partiellement époxydé avec le rapport I

Campistron et al. ont également étudié l'influence du rapport II : [doubles liaisons]/[catalyseur] sur les produits de la réaction. Pour des expériences où le rapport I est constant, le rapport II augmente avec une diminution de la quantité de catalyseur introduite. Les résultats montrent alors une baisse de l'efficacité de la fragmentation avec l'augmentation du rapport II.

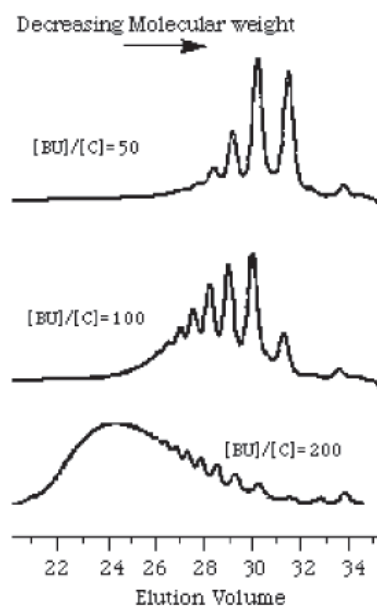


Figure 8: Evolution des chromatogrammes SEC obtenus après fragmentation d'un polybutadiène partiellement époxydé avec le rapport II.

Cette observation est expliquée par les réactions non productives entre une molécule de catalyseur et des agents de transfert qui sont en compétition avec la fragmentation. Lorsque des faibles quantités de catalyseur sont introduites (rapport II élevé), les réactions de fragmentations sont moins probables que cette réaction « parasite ». Il y a alors une faible efficacité de la fragmentation. Comme nous l'avons déjà vu précédemment, cette réaction peut être également responsable de la diminution de l'efficacité dans le cas des fragmentations effectuées en présence d'un large excès d'agent de transfert.

3.4. Conclusion

La fragmentation fonctionnalisante de polymères insaturés est une voie de synthèse alternative à ROMP pour synthétiser des polymères téléchéliques via des réactions de métathèse. Le choix du système catalytique est guidé par la nature du polymère et de l'agent de transfert de chaîne. La synthèse de polymères dihydroxytéléchéliques nécessite l'emploi de catalyseurs très stables du type catalyseur de Grubbs.

De manière générale, le bon contrôle des masses molaires et l'obtention d'oligomères de fonctionnalité moyenne proche de deux sont freinés d'une part par la présence de réactions de coupure non-fonctionnalisantes (back-biting, etc...) et d'autre part par la réactivité moindre des espèces linéaires en solution.

Contrairement à la ROMP qui est limitée à l'utilisation de monomères cycliques insaturés dont le nombre est restreint, la fragmentation fonctionnalisante concerne l'ensemble des polymères et copolymères insaturés. Cette caractéristique permet la synthèse de polymères difficilement ou pas accessibles par d'autres voies de synthèse. C'est en ayant en tête cette spécificité que nous avons envisagé la synthèse de polymères dihydroxytéléchéliques par fragmentation fonctionnalisante par métathèse.

3.5. Bibliographie

1. Korshak, Y. V.; Tlenkopatchev, M. A.; Timofeeva, G. I.; Pavlova, S. A.; Dolgoplosk, B. A., *Dokl. Chem.* **1976**, 226, 1344.
2. Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Zaborowski, G., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1977**, 96.
3. Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Zaborowski, G., *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 1285-1290.
4. Witte, J.; Hoffmann, M., *Makromolekulare Chemie* **1978**, 179, (3), 641-59.
5. Dolgoplosk, B. A.; Makovetsky, K. L.; Korshak, Y. V.; Oreshkin, I. A.; Tinyakova, E. I.; Yakovlev, V. A., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1977**, 96.
6. Scott, K. W.; Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Judy, W. A.; Ward, J. P., *Adv. Chem. Ser.* **1969**, 91, 399.
7. Kropacheva, E. N.; Sterenzat, D. E.; Patrushin, Y. A.; Dolgoplosk, B. A., *Dokl. Chem.* **1972**, 206, 776.
8. Tlenkopachev, M. A.; Kop'eva, I. A.; Bychkova, N. A.; Korshak, Y. V.; Timofeeva, G. I.; Tinyakova, E. I.; Dolgoplosk, B. A., *Dokl. Chem.* **1976**, 227, 279.
9. Korshak, Y. V.; Dolgoplosk, B. A.; Tlenkopachev, M. A., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1977**, 96.
10. Zemtsov, L. M.; Davydov, B. E.; Karpacheva, G. P.; Khoroshilova, V. V.; Samedova, T. G., *Kinetika i Kataliz* **1977**, 18, (3), 638-41.
11. Korshak, Y. V.; Berlin, A. A.; Badamshina, E. R.; Timofeeva, G. I.; Pavlova, S. A., *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1979**, 248, (2), 372-5 [Chem].
12. Korshak, Y. V.; Tlenkopatchev, M. A.; Dolgoplosk, B. A.; Avdeikina, E. G.; Kutepov, D. F., *Journal of Molecular Catalysis* **1982**, 15, (1-2), 207-218.
13. Ast, W.; Hummel, K., *Die Naturwissenschaften* **1970**, 57, (11), 545.
14. Pampus, G.; Witte, J.; Hoffmann, M., *Rev. Gen. Caoutch. Plast.* **1970**, 47, 1343.
15. Abendroth, H.; Canji, E., *Makromol. Chem.* **1975**, 176, 775-779.
16. Watson, M. D.; Wagener, K. B., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1999**, 37, (12), 1857-1861.
17. Watson, M. D.; Wagener, K. B., *Macromolecules* **2000**, 33, (5), 1494-1496.
18. Bradshaw, C. P. C.; Howman, E. J.; Turner, L., *Journal of Catalysis* **1967**, 7, (3), 269-276.
19. Tlenkopatchev, M. A.; Barcenas, A.; Fomine, S., *Macromolecular Theory and Simulations* **2001**, 10, (7), 729-735.
20. Tlenkopatchev, M. A.; Barcenas, A.; Fomine, S., *Macromolecular Theory and Simulations* **2001**, 10, (5), 441-446.
21. Alimuniar, A.; Yarmo, M. A.; Rahman, M. Z. A.; Kohjiya, S.; Ikeda, Y.; Yamashita, S., *Polymer Bulletin* **1990**, 23, (1), 119-126.
22. Ivin, K. J.; Saegusa, T., *Olefin Metathesis*. Elsevier Applied Science 1984.
23. Wagener, K. B.; Puts, R. D. In *Acyclic diene metathesis depolymerization of elastomers*, American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, 1991; 1991; pp 379-380.

24. Wagener, K. B.; Puts, R. D.; Smith, D. W., *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, 12, 419-425.
25. Watson, M. D.; Wagener, K. B., *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry* **1996**, 37, (1), 609-610.
26. Craig, S. W.; Manzer, J. A.; Coughlin, E. B., *Macromolecules* **2001**, 34, (23), 7929-7931.
27. Sanford, M. S.; Ulman, M.; Grubbs, R. H., *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (4), 749-750.
28. Ulman, M.; Grubbs, R. H., *Journal of Organic Chemistry* **1999**, 64, (19), 7202-7207.
29. Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W., *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, (1), 100-108.
30. Hishiguchi, T.; Fukuzumi, K.; Sugisaki, K., *J. Catal.* **1991**, 70, 24.
31. Sandford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H., *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (27), 6543-6554.
32. Hummel, K.; Ast, W., *Makromol. Chem.* **1973**, 166, 39.
33. Stelzer, F.; Thummer, R.; Hummel, K., *Colloid and Polymer Science Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift fuer Polymere* **1977**, 255, (10), 1008.
34. Lorber, F.; Hummel, K., *Makromolekulare Chemie* **1973**, 171, 257-60.
35. Canji, E.; Perner, H., *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 567.
36. Duerr, A.; Hummel, K., *Kolloid Zeitschrift & Zeitschrift fuer Polymere* **1971**, 243, (2), 155-6.
37. Hummel, K.; Wewerka, D.; Lorber, F.; Zeplichal, G., *Makromol. Chem.* **1973**, 166, 45.
38. Stelzer, F.; Graiman, C.; Hummel, K., *Colloid & Polymer Science* **1982**, 260, (9), 829-836.
39. Kiattanavith, N.; Hummel, K., *Polymer Degradation and Stability* **1993**, 41, (1), 1-3.
40. Hummel, K.; Kiattanavith, N.; Bernard, E., *Angew. Makromol. Chem.* **1993**, 207, 137.
41. Brown, H. C.; Lane, C. F., *Heterocycles* **1977**, 7, 453.
42. Chung, T. C.; Chasmawala, M., *Macromolecules* **1991**, 24, (12), 3718-3720.
43. Chung, T. C.; Chasmawala, M., *Macromolecules* **1992**, 25, (20), 5137-5144.
44. Chung, T. C., *Journal of Molecular Catalysis* **1992**, 76, (1-3), 15-31.
45. Marmo, J. C.; Wagener, K. B., *Macromolecules* **1995**, 28, (8), 2602-2606.
46. Marmo, J. C.; Wagener, K. B., *Macromolecules* **1993**, 26, (8), 2137-2138.
47. Solanky, S. S.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Pilard, J. F., *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, 206, (10), 1057-1063.
48. Bielawski, C. W.; Benitez, D.; Morita, T.; Grubbs, R. H., *Macromolecules* **2001**, 34, (25), 8610-8618.
49. Chasmawala, M.; Chung, T. C., *Macromolecules* **1995**, 28, (5), 1333-1339.
50. Ishihara, T.; Ban, H. T.; Hagihara, H.; Shiono, T., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, (24), 5731-5740.
51. Wewerka, D.; Hummel, K., *Colloid and Polymer Science Kolloid Zeitschrift & Zeitschrift fuer Polymere* **1976**, 254, (1), 116-117.

- 52.Ast, W.; Zott, C.; Bosch, H.; Kerber, R., *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1977**, 96, (11), 81-5.
- 53.Ast, W.; Zott, C.; Kerber, R., *Makromol. Chem.* **1979**, 180, 315.
- 54.Shiono, T.; Naga, N.; Soga, K., *Kobunshi Ronbunshu* **1993**, 50, (11), 873-880.
- 55.Hummel, K.; Martl, M. G.; Chemelli, R.; Griesser, H.; Wukovnig, S.; Zekoll, H., *Makromolekulare Chemie* **1984**, 185, (12), 2489-96.
- 56.Heiling, P.; Wewerka, D.; Hummel, K., *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **1976**, 29, (5), 238-40.
- 57.Kathan, W.; Wedam, O. A.; Hummel, K., *Makromolekulare Chemie* **1977**, 178, (6), 1693-7.
- 58.Thummer, R.; Stelzer, F.; Hummel, K., *Makromolekulare Chemie* **1975**, 176, (6), 1703-12.
- 59.Stelzer, F.; Thummer, R.; Wewerka, D.; Hummel, K., *Kolloid Zeitschrift & Zeitschrift fuer Polymere* **1973**, 251, (10), 772-3.
- 60.Lapinte, V.; Fontaine, L.; Montembault, V.; Campistron, I.; Reyx, D., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, 190, (1-2), 117-129.
- 61.Thanki, P. N.; Reyx, D.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Singh, R. P., *European Polymer Journal* **2004**, 40, (11), 2611-2616.
- 62.Reyx, D.; Campistron, I., *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1997**, 247, 197-211.

4. Fragmentation fonctionnalisante par métathèse de polymères insaturés

4.1. Introduction

La fragmentation fonctionnalisante par métathèse offre des possibilités de synthèse de polymères difonctionnels uniques. C'est pourquoi nous sommes penchés sur l'utilisation de cette technique pour la synthèse d'oligomère permettant de répondre à notre problématique. Ce chapitre s'axe plus particulièrement sur la synthèse de copolymères éthylène-butadiène dihydroxytéléchéliques dont la structure peut rappeler en certains points celle des polyalcènammères étudiés **Chapitre II**. L'étude mécanistique de cette fragmentation a été complétée par des essais de dépolymérisation de pCOD utilisé comme macromolécule modèle.

4.2. Copolymères éthylène-co-butadiène

4.2.1. Synthèse de copolymères oléfines-diènes

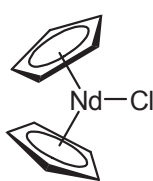
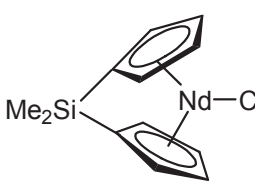
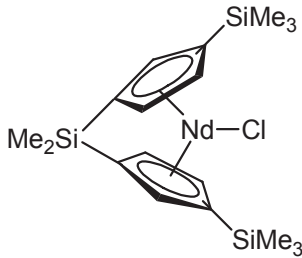
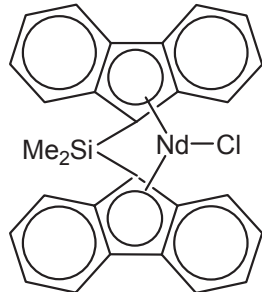
Peu de travaux rapportent l'utilisation de catalyseurs efficaces pour la copolymérisation d'oléfines et de diènes. On peut citer en exemple l'utilisation de systèmes catalytiques à base de vanadium et titane qui permettent l'obtenir des copolymères éthylène-butadiène à structure alternée^{1, 2}. Cependant les conditions de synthèse en présence de ces catalyseurs sont contraignantes (températures de -70°C) et les rendements sont très faibles. Des gels sont de plus formés lorsque la proportion en butadiène au sein du copolymère est élevée.

Les études de Kaminsky³, Galimberti⁴, Longo⁵⁻¹⁰ et Waymouth¹¹ ont quant à elles montré la capacité des zirconocènes (Groupe IV) activés par du MAO à copolymériser l'éthylène et le butadiène. Les auteurs observent cependant une forte baisse d'activité en présence du butadiène. En outre, le taux d'insertion en diènes est faible et sous certaines conditions des cycles à trois et cinq carbones sont formés dans la chaîne.

Il a été démontré par ailleurs que les catalyseurs à base de lanthanides homopolymérisent de façon quantitative les diènes conjugués et les oléfines. Partant de ce constat Boisson et al. ont utilisé des complexes catalytiques à base de néodyme et d'autres terres rares (Yttrium et Samarium) pour copolymériser de façon quantitative l'éthylène et le butadiène¹²⁻¹⁷. Les complexes sont activés par du butyl lithium, des dialkyls magnésium ou un mélange équimolaire de butyle lithium et d'alkyle aluminium. Les réactions de transfert réversibles

entre ces agents activants (également agents de transfert) et le métallocène contrôlent la polymérisation.

Tableau 1 : Néodymocènes utilisés dans la synthèse de copolymère éthylène-butadiène

 NdI	 NdII	 NdIII	 NdIV
--	---	--	---

L'activité du complexe néodymocène et la structure des polymères obtenus dépendent fortement de la nature des ligands du métallocène. Ainsi, lors de la copolymérisation de l'éthylène et du butadiène l'activité du complexe NdI(LiCl)(OEt₂)₂ baisse fortement avec l'augmentation de la quantité initiale du diène alors que l'activité des complexes pontés tels que NdII et NdIII permet la synthèse de copolymères comprenant un taux d'insertion en butadiène supérieur à 40% molaire. Ces copolymères présentent un fort caractère alterné comme le confirme le calcul des rapports de réactivité ($r_E=0,25$ et $r_B=0,06$). Finalement, l'utilisation du complexe NdIV donne lieu à l'apparition d'une microstructure unique : cycles à six carbones (1,2-cyclohexane) dans la chaîne (mécanisme différent de celui proposé par Longo pour les cycles à 3 et 5 carbones).

Très récemment, Proto et al. ont rapporté l'utilisation d'un complexe à base de titane activé par du MAO capable de copolymériser l'éthylène et le butadiène (cf. **Figure 1**)¹⁷. Les activités mesurées sont supérieures à celles des complexes au néodyme et contrairement à ce dernier les copolymères obtenus contiennent une quantité non négligeable de motifs butadiène 1,4 mais ne contiennent ni cycles, ni motifs butadiène insérés en 1,2.

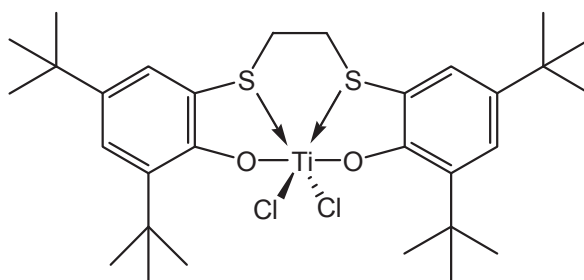


Figure 1 : Complexe ponté à base de titane

La structure du polymère est alternée et les masses molaires obtenues de l'ordre de quelques milliers de gramme par mole sont plutôt faibles. A taux de butadiène comparable, de part la présence de motifs *cis*, les produits synthétisés avec le système à base de titane ne présentent pas (ou peu) de cristallinité contrairement à ceux obtenus avec les néodymocènes.

4.2.2. Intérêt du copolymère

Mis à part les implications importantes dans le domaine des élastomères ces copolymères présentent un intérêt direct pour notre objectif si l'on tient compte du fait que les doubles liaisons du PBHT s'avère être le point faible de ce polymère vis-à-vis du vieillissement. La possibilité de diminuer le nombre d'insaturations dans la chaîne en synthétisant un copolymère éthylène-butadiène dihydroxytéléchélique offre une solution pour prolonger la durée de vie des matériaux correspondants. Le désordre au sein du poly(éthylène-*co*-butadiène) introduit par la copolymérisation statistique pourrait être considéré comme supérieur à celui présent dans les copolyalcénamères précédemment étudiés pour un taux de doubles liaisons identiques.

En effet outre l'avantage apporté par la diminution du taux de doubles liaisons par rapport à un homopolybutadiène, le caractère alterné d'un copolymère éthylène-butadiène pourrait être un moyen de briser la cristallinité engendrée par l'organisation des motifs éthylène contrairement au cas des polyalcénamères où les séquences méthyléniques sont régulièrement réparties au sein de la chaîne.

Etant donné que la synthèse « directe » de polymères téléchéliques n'est pas envisageable du fait de la faible tolérance des néodymocènes vis-à-vis des hétérofonctions, la synthèse d'oligomères poly(éthylène-*co*-butadiène) difonctionnels a donc été envisagée par fragmentation fonctionnalisante de ces copolymères

4.2.3. Analyses des copolymères éthylène-butadiène étudiés

Deux différents copolymères notés PEB1 et PEB2 synthétisés par l'équipe de C. Boisson ont été utilisés. Ils ont été obtenus par polymérisation par coordination catalysée par le couple $[\text{Me}_2\text{Si}-(3\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_3)_2]\text{NdCl}/\text{Octyle butyle magnésium}$ et leurs caractéristiques sont présentées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Caractéristique des copoly(éthylène-co-butadiène) PEB1 et PEB2

Référence	Butadiène ^a (% molaire)	Unités 1,4 ^a (% molaire)	Unités 1,2 ^a (% molaire)	$\overline{Mn}$ ^b (g.mol ⁻¹)	I ^b
PEB1	38	97	3	46 000	2,5
PEB2	42	96	4	51 000	2,4

^a Déterminée par RMN ^1H

^b Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

La détermination des caractéristiques des copolymères est effectuée par analyse RMN du proton de PEB1 et PEB2.

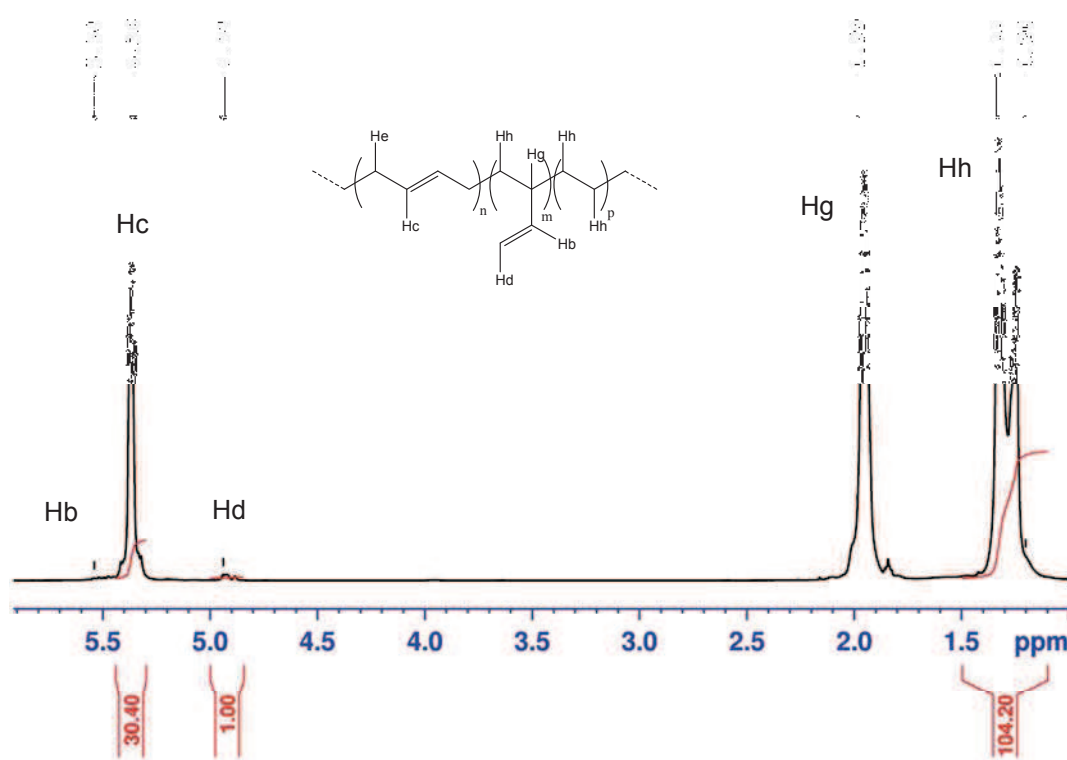


Figure 2 : Spectre RMN ^1H de PEB1

Le pourcentage molaire de motifs butadiène en 1,4 au sein du copolymère PEB1 a été déterminé par RMN ^1H (cf. **Figure 2**). Celui-ci peut être déterminé en déterminant le rapport des aires des pics relatifs aux protons Hc des motifs butadiène 1,4 et des deux protons Hd.

Tableau 3 : Composition calculée à partir du spectre Figure X

Proton	Nombre de protons	Intégration	n/m	% motifs 1,4
Hc	2n	30,4		
Hd	2m	1,0	30,4	97

Le calcul du pourcentage molaire de butadiène au sein du copolymère PEB1 à partir du spectre **Figure 2** est présenté en exemple. Il repose sur la résolution du système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \%But = (n + m)/(n + m + p) \\ Aire Hd = 2m \\ Aire Hh = 4p + 2m \\ Air Hc = 2n \end{array} \right.$$

Tableau 4 : Composition calculée à partir du spectre Figure 2

Proton	Nombre de protons	Intégration					
Hd	2m	1,0	⇒	n	m	p	% Butadiène
Hh	4p + 2m	104,2		15,3	0,5	25,8	38
Hc	2n	30,4					

L'évaluation de la proportion des différents enchaînements butadiène-éthylène et de la proportion de doubles liaisons *cis* et *trans* dans le polymère a été estimée par RMN du carbone sur les bases des travaux de l'équipe de C. Boisson¹⁸. Afin de rendre cette technique du carbone quantitative, la technique "inverse gate decoupling" qui permet de supprimer les couplages et l'effet nucléaire Overhauser (NOE) a été employée. La zone du spectre exploitée correspond aux carbones sp^3 et est comprise entre 25 et 35 ppm. La **Figure 3** présente le spectre RMN ^{13}C de PEB2, les attributions des différents signaux sont indiqués **Tableau 5**.

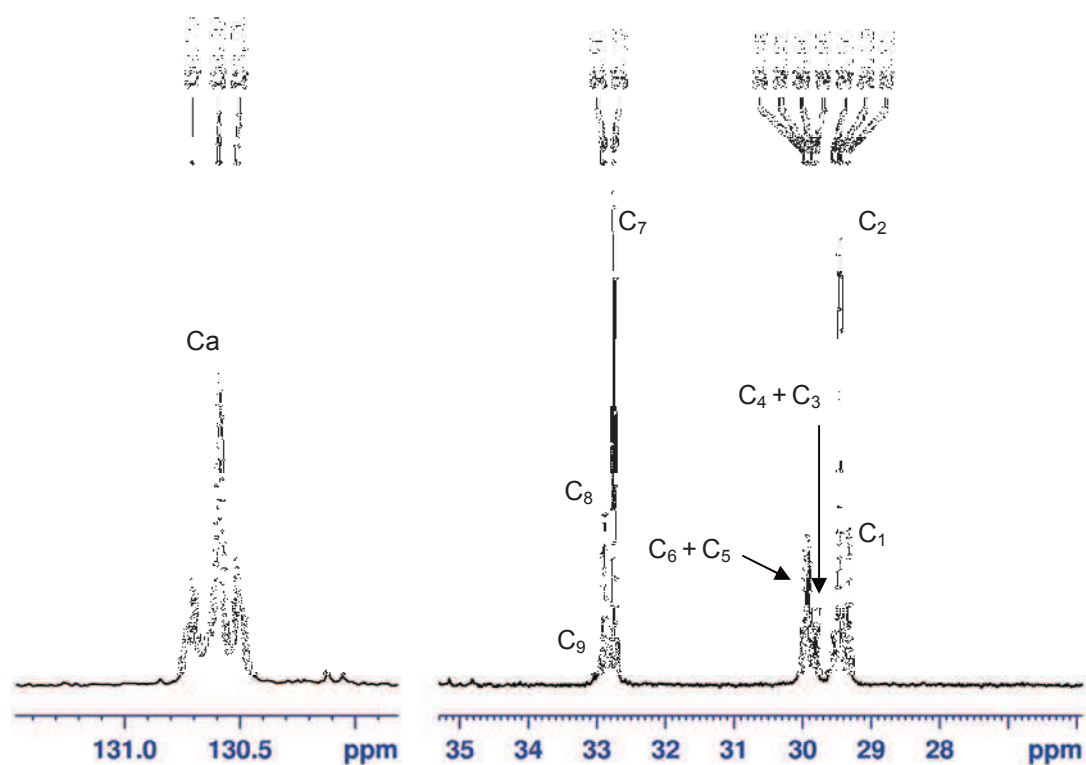


Figure 3 : Spectre RMN ^{13}C de PEB2

Tableau 5 : Attribution des pics du spectre RMN ^{13}C présenté Figure 3

Enchaînement	Structure
BB	
BEB	
BEEB	
BEEEEB	
BEEEEEB	

L'étude du spectre RMN du carbone de PEB2 montre que le butadiène 1,4 est totalement inséré en *trans*. A partir des aires de ces différents pics il est possible de déterminer la proportion de diades BB au sein du copolymère qui s'élève ici à 3%. Les copolymères présentent donc un caractère alterné ou plus exactement les motifs butadiène isolés sont situés entre des séquences de un, deux, trois ou quatre motifs éthylène.

4.3. Etude de la fragmentation par métathèse des copolymères éthylène-co-butadiène

4.3.1. Fragmentation en absence d'un agent de transfert de chaîne

Dans le but d'étudier la présence de réactions secondaires la fragmentation des copolymères PEB1 et PEB2 a été effectuée en absence d'agent de transfert de chaînes. Les fragmentations sont effectuées en présence du catalyseur de Grubbs de première génération dans le dichlorométhane et à température ambiante.

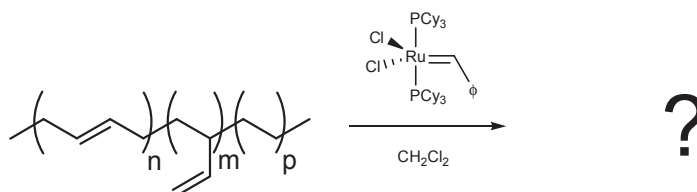


Schéma 1 : Fragmentation des copolymères PEB par ROMP

4.3.1.1. Résultats expérimentaux

Après 20 heures de réaction, une forte diminution des masses molaires est observée par GPC (cf. **Figure 4**). Des oligomères, résultant uniquement de l'action du catalyseur de Grubbs de première génération sur les copolymères PEB1 et PEB2, respectivement notés OEB1 et OEB2 sont obtenus. Expérimentalement la fragmentation se traduit par une forte diminution de la viscosité du milieu réactionnel avec le temps.

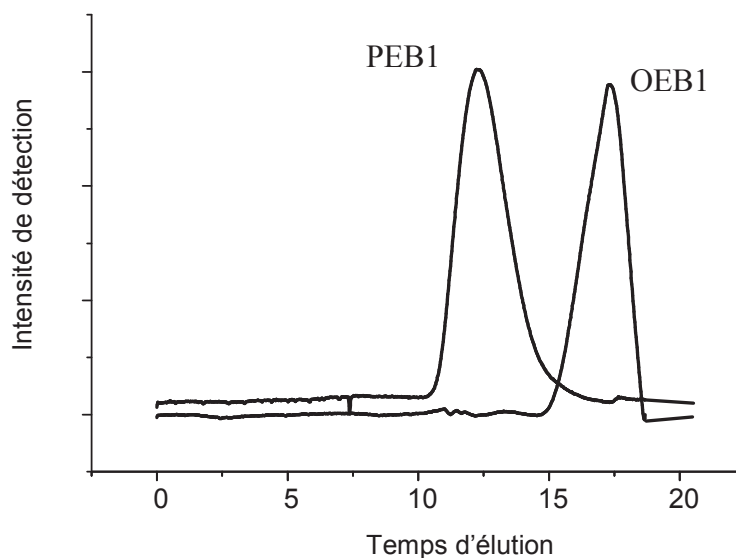


Figure 4 : Chromatogramme CES de PEB1 et PEB2 (détection IR, solvant THF, étalon PS)

Comme l'indique les données du **Tableau 6**, les masses molaires des oligomères obtenus sont comprises entre 1 000 et 2 000 g.mol⁻¹ ce qui correspond à environ 25 scissions des chaînes de PEB1 et 50 scissions des chaînes de PEB2. Les indices de polymolécularité sont typiques de ceux observés durant les ROMP où les réactions de métathèse croisée contrôlent la distribution des masses molaires (cf. **Paragraphe 1.3.3.**).

Tableau 6 : Caractéristique des copolymères OEB1 et OEB2 obtenus par fragmentation de PEB1 et PEB2 (solvant CH₂Cl₂ : 2ml, PEB : 1g, catalyseur : 2,4 μmol, 25°C, 20 heures).

Référence	Butadiène ^a (% molaire)	Unités 1,4 ^a (% molaire)	Unités 1,2 ^a (% molaire)	$\overline{Mn}^b$ (g.mol ⁻¹)	I ^b
PEB1	38	97	3	46 000	2,5
PEB2	42	96	4	51 000	2,4
OEB1	33	97	3	1 800	1,7
OEB2	35	97	3	1 000	1,8

^a Déterminée par RMN ¹H

^b Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

Une analyse RMN indique qu'après fragmentation, la proportion globale de butadiène dans la chaîne diminue, bien que le taux de motifs butadiène en 1,4 reste constant pendant la réaction.

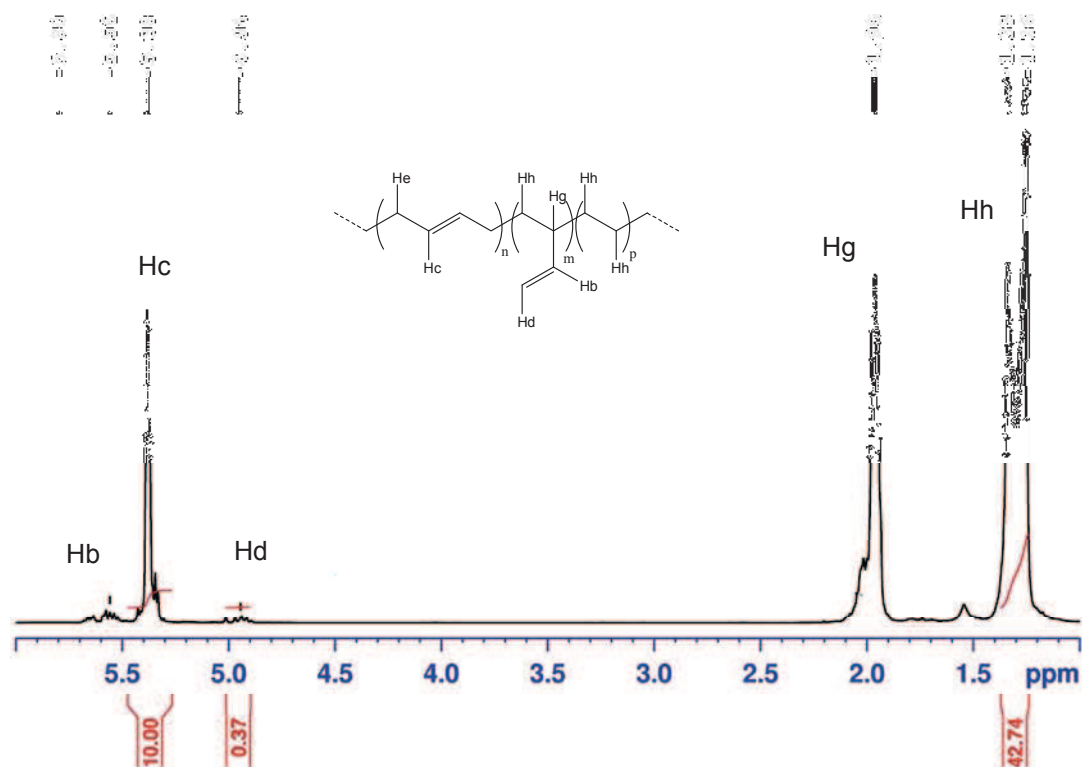


Figure 5 : Spectre RMN ^1H de OEB1

Tableau 7 : Composition calculée à partir du spectre Figure 5

Proton	Nombre de protons	Intégration	n/m	% motifs 1,4
Hc	2n	10,00		
Hd	2m	0,37	27,0	96

Tableau 8 : Composition calculée à partir du spectre Figure 5

Proton	Nombre de protons	Intégration					
Hd	2m	0,37	⇒	n	m	p	% Butadiène
Hh	4p + 2m	42,74		5,00	0,19	10,59	33
Hc	2n	10,00					

Ces calculs, présentés **Tableaux 7** et **8**, sont similaires à ceux présentés **Paragraphe 4.2.3.**. On remarque également que le rendement (calculé gravimétriquement $m_{\text{oligomère}} / m_{\text{copolymère}}$) est dans tous les cas proche de 70% après précipitation puis séchage des cooligomères.

4.3.1.2. Analyses des résultats

En absence d'agent de transfert, plusieurs réactions « secondaires » peuvent être à l'origine d'une telle diminution des masses molaires.

① *Contribution des espèces catalytiques.*

L'insertion du carbène $=CH(C_6H_5)$ porté par le ruthénium du catalyseur de Grubbs de première génération provoque une coupure de chaîne. Cependant lors des essais de fragmentation des copolymères éthylène-butadiène, le rapport molaire initial entre le nombre de chaînes de PEB (20 μmol) et le nombre de molécules de catalyseur (2,4 μmol) introduit est proche de 8. Ce chiffre équivaut à une seule coupure de chaîne pour 8 molécules de copolymères soit une diminution des masses molaires moyennes de l'ordre de 10% ce qui est négligeable par rapport à la diminution des masses molaires moyennes d'un facteur 25 à 50 observée. La quantité de catalyseur introduit est trop faible pour expliquer ces résultats. Bien que négligeable par elle même si l'on considère l'abaissement des masses molaires, cette réaction est l'étape préalable à toutes les autres réactions examinées ci-après.

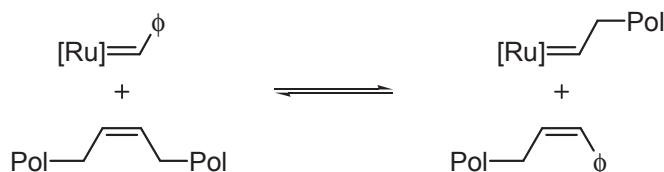


Schéma 2 : Mécanisme de fragmentation par insertion du catalyseur de Grubbs

② *Réactivité des liaisons 1,2*

Dans le **Chapitre III**, nous avons présenté les travaux de Wagener et Watson portant sur la fragmentation par métathèse d'un polybutadiène qui ont permis de mettre en évidence deux processus réactionnels induisant une diminution des masses molaires¹⁹. Les mécanismes de ces processus sont rappelés dans les **Schémas 3 et 4**.

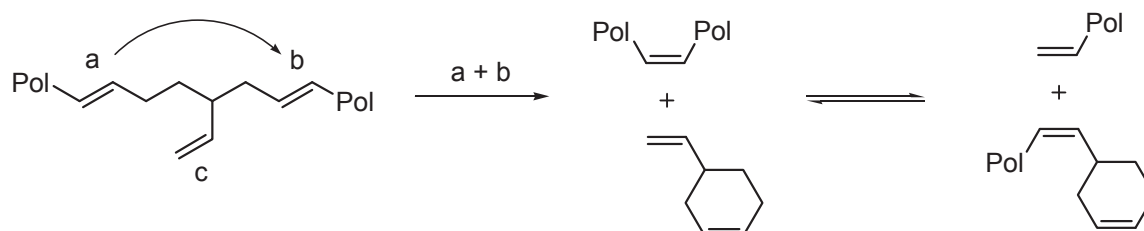


Schéma 3 : Mécanisme de fragmentation du polybutadiène par synthèse in-situ d'agent de transfert

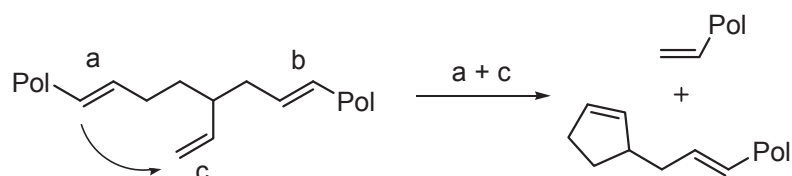


Schéma 4 : Mécanisme de fragmentation du polybutadiène par réaction de métathèse d'une diade butadiène 1,2- butadiène 1,4.

Les motifs butadiène insérés en 1,2 ne représentent que 3% des motifs butadiène des copolymères PEB étudiés. On peut toutefois penser que les doubles liaisons pendantes peuvent réagir avec des doubles liaisons de la chaîne dans un mécanisme proche de celui de Wagener et Watson. Cette fragmentation induirait la formation de cycles à $2n+5$ et $2n+6$ carbones.

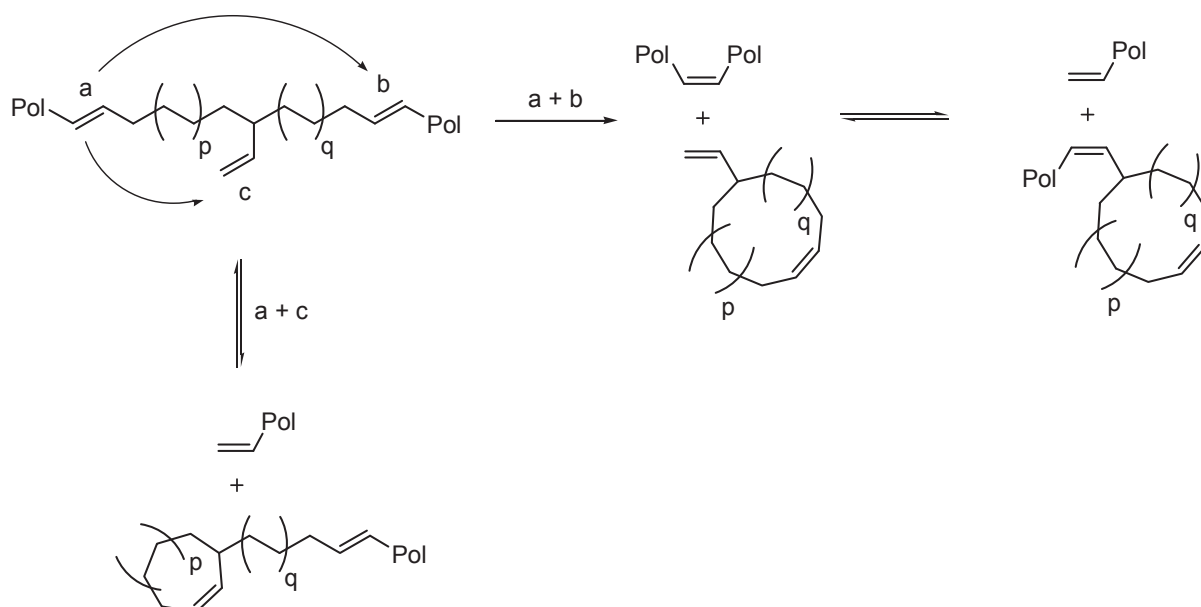


Schéma 5 : Mécanismes représentant la réactivité des unités butadiène 1,2 dans le cas des PEB

L'étude par RMN du proton des spectres des oligomères obtenus montre une diminution du pourcentage des motifs 1,2 présents. Cependant ce chiffre doit être pondéré par la diminution du pourcentage global des unités butadiène pendant la fragmentation (cf. **Tableau 6**).

Après calcul, il apparaît que le nombre global de doubles liaisons en 1,2 au sein du milieu réactionnel reste identique à celui du polymère initial. De plus, les spectres RMN du ^{13}C (cf. **Figure 7**) ne présentent pas les pics relatifs à des cycles à $2n+5$ et $2n+6$ en bouts de chaînes¹⁹. Il semble donc que dans le cas de la fragmentation du copolymère PEB et malgré leur

moindre encombrement, les doubles liaisons pendantes sont peu réactives en métathèse. On peut donc considérer que ce processus n'est pas déterminant.

③ Formation de macrocycles par rétroscission

La fragmentation par réaction de rétroscission permet également d'expliquer la dégradation du polymère en absence de l'agent de transfert de chaîne. Comme indiqué **Paragraphe 1.3.3**, ce mécanisme met en jeu la réaction intramoléculaire entre une double liaison de la chaîne et son extrémité portant le centre actif ruthénium.

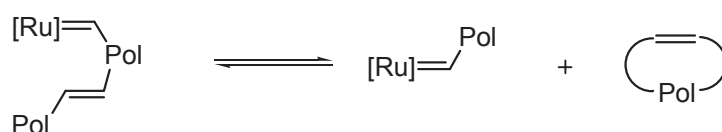


Schéma 6 : Mécanisme de fragmentation par formation de macrocycles

En raison de l'absence de bouts de chaînes, les polymères cycliques peuvent généralement être distingués de leurs homologues linéaires par analyse MALDI-TOF (cf. **Paragraphe 4.6.2.3** pour le cas du pCOD). Néanmoins cette technique ne peut être utilisée dans le cas des copolymères en raison du caractère très complexe des spectres MALDI-TOF obtenus qui représentent toutes les possibilités de combinaisons de n monomère A avec m monomère B. Le fait que les hypothèses ① et ② aient été écartées nous emmène à utiliser comme modèles les expériences de fragmentation du pCOD présentées **Paragraphe 4.5**, où les analyses MALDI-TOF montrent que les produits de faible masse molaire obtenus sont des macrocycles. Ceci nous conduit à conclure que la réaction de fragmentation du poly(éthylène-co-butadiène) prédominante en absence d'agent de transfert est la **cyclisation**.

④ Formation de cyclohexène par rétroscission

Une étude approfondie révèle la formation en grande quantité de cyclohexène. Ceci suggère l'intervention d'une réaction de rétroscission particulière dans le milieu qui peut être attribuée à la morphologie particulière du copolymère dont environ 25% des triades initiales sont des triades Butadiène-Ethylène-Butadiène (BEB).

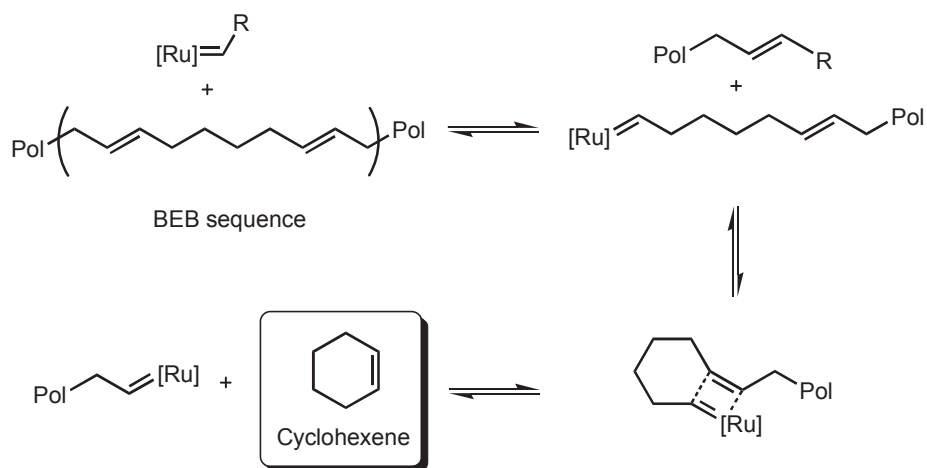


Schéma 7 : Formation de cyclohexène par réactivité des triades Butadiène-Ethylène-Butadiène

Le mécanisme de formation proposé est basé sur la réaction de cyclisation de deux unités butadiène de séquences BEB par un processus en deux étapes.

- Réaction de métathèse sur une double liaison d'un enchaînement Butadiène-Ethylène-Butadiène du copolymère.
- Formation d'un cycle par back-biting du catalyseur sur l'insaturation la plus proche.

La formation de cyclohexène a pu être confirmée par plusieurs méthodes, notamment par fractionnement du milieu réactionnel suivi d'analyse RMN.

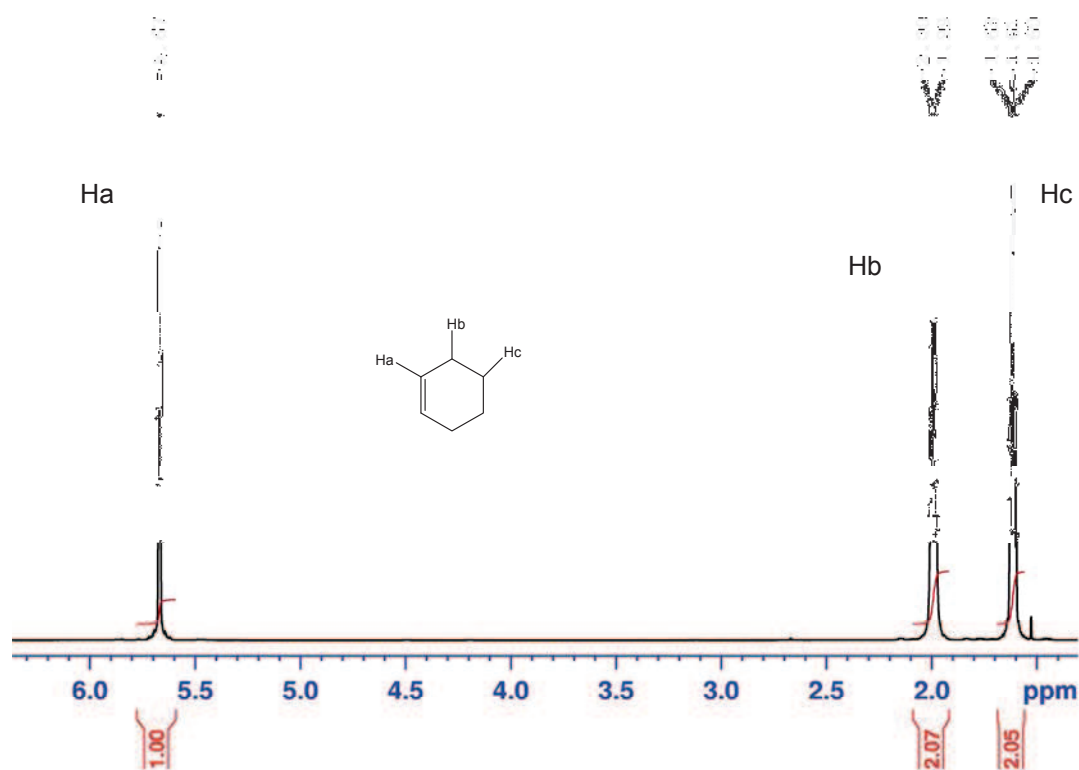


Figure 6 : Spectre RMN ^1H de la fraction composée de cyclohexène

L'analyse par Chromatographie en Phase Vapeur (CPV) du milieu réactionnel durant et en fin de fragmentation nous a permis non seulement d'établir la présence du cyclohexène mais également sa cinétique de formation. En fin de réaction (24 heures), on peut estimer qu'environ 200 molécules de cyclohexène (respectivement 180 molécules pour PEB1 et 250 molécules pour PEB2) se sont formées par chaîne de polymère ce qui correspond environ à la perte de 30% massique en polymère. Ce pourcentage très élevé permet d'expliquer les rendements d'environ 70% en polymère après traitement, le cyclohexène étant «éliminé» avec le solvant et le non solvant lors de l'étape de précipitation.

L'analyse RMN du copolymère avant et après fragmentation indique que la quasi-totalité des triades BEB est convertie en cyclohexène.

Tableau 9 : Caractéristiques des poly(éthylène-co-butadiène) PEB1, PEB2, OEB1, OEB2

Référence	Butadiène ^a (% molaire)	Triades BEB ^a (% molaire)	Nombre de cyclohexènes produit ^c	
			Par chaîne de PEB	Par triade BEB initiales
PEB1	38	24		
PEB2	42	30		
OEB1	33	2	180	0,98
OEB2	35	6	250	0,88

^a Déterminée par RMN ¹H

^b Déterminée par RMN ¹³C

^c Mesuré par CPV (étalon nonane)

Comme on peut le voir dans le **Tableau 9**, plus la fraction molaire d'unités butadiène dans le copolymère est élevée, plus le pourcentage de triades BEB est grand et finalement plus la quantité de cyclohexène produit par chaîne est importante. Pour diminuer la quantité de cyclohexène formé il faudrait utiliser des copolymères possédant moins d'enchaînements B-E-B et en particulier des copolymères ayant un taux de motifs butadiène plus bas. Parallèlement, il serait nécessaire d'étudier dans quelle mesure diminuer le pourcentage de butadiène peut affecter la tendance à cristalliser du copolymère. Ce point sera discuté **Paragraphe 4.4.**

La production quantitative de cyclohexène confirme les données thermodynamiques suggérant que cette réaction de back-biting est très favorisée. En effet, Lebedev a démontré que, contrairement au cyclooctadiène et au cyclopentène, l'énergie libre associée à la ROMP

du cyclohexène est positive ($\sim 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$)²⁰. Ceci indique que l'ouverture de ce cycle à six n'est pas favorable du fait de sa stabilité. L'oligomérisation par ROMP du cyclohexène requiert ainsi l'utilisation de températures très basses (-77°C) et des concentrations élevées en monomère (5 mol/L^{-1})²¹. La température plafond de polymérisation est de -116°C à une concentration de $7,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ²¹. N'étant pas réactif en ROMP, le cyclohexène a donc tendance, dans nos expériences, à s'accumuler dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa production.

Il est à noter que des traces de cyclooctène résultant de la cyclisation d'enchaînements Butadiène-Ethylène-Ethylène-Butadiène ont également été détectées par CPV. La cycloooléfine n'a cependant pas pu être isolée. Contrairement au cyclohexène, le cyclooctène peut se polymériser par ROMP et se réinsérer dans une chaîne polymère pour finalement redonner une séquence BEEB. On peut ainsi penser que la contribution de la formation de cyclooctène par consommation d'enchaînement BEEB est secondaire et non déterminante lors de la fragmentation des copolymères PEB1 et PEB2.

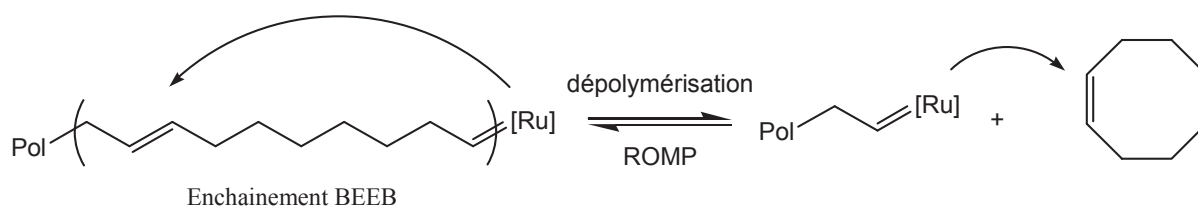


Schéma 8 : Formation de cyclooctènes par cyclisation des enchaînements BEEB

Les spectres RMN du ^{13}C des cooligomères ont été étudiés en se basant sur les travaux effectués par Boisson et al.¹⁸, les attributions étant similaires à celles présentées **Tableau 5**. Les déplacements chimiques des carbones sp^3 du copolymère permettent d'obtenir de nombreuses informations sur les enchaînements des motifs au sein de la chaîne. Après fragmentation, l'intensité des pics relatifs aux triades BEB diminue fortement ce qui corrobore la théorie de la formation de cyclohexène par consommation de ces triades.

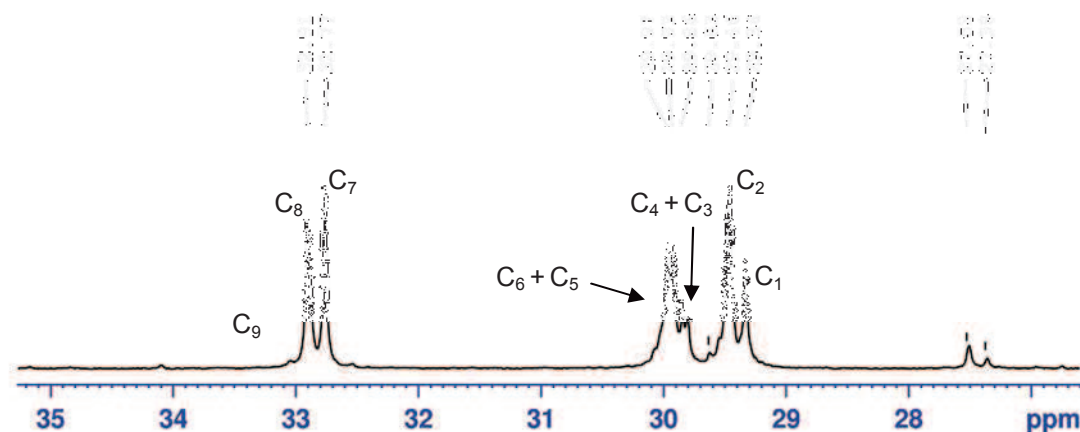


Figure 7 : Spectre RMN ^{13}C d'OEB2 (attribution d'après Tableau 5)

Les pics vers 27,5 ppm apparaissant sur le spectre du copolymère après fragmentation peuvent être attribués à des carbones saturés voisins d'une double liaison *cis*. Ce phénomène est dû à l'isomérisation des doubles liaisons initialement *trans* par le catalyseur de Grubbs (cf. **Paragraphe 2.2.3.**). Après fragmentation, la proportion de doubles liaisons *cis* dans les cooligomères OEB1 et OEB2 est cependant très faible.

La prépondérance du mécanisme de formation de cyclohexène par consommation d'une triade BEB permet d'expliquer pourquoi en fin de réaction une diminution de la proportion de butadiène dans le copolymère est observée (cf. **Tableau 6**). A chaque triade consommée une unité butadiène et une unité éthylène du copolymère sont soustraites. Etant donné qu'en début de réaction PEB1 et PEB2 comportent plus d'unités éthylène que d'unités butadiène chaque réaction de rétroscission qui soustrait un nombre égal d'unités éthylène et butadiène tend à faire augmenter le pourcentage relatif d'éthylène dans le copolymère. Pour illustration, prenons l'exemple d'un cooligomère comprenant 60 unités éthylène et 40 unités butadiène (60% de motifs éthylène). Si 10 motifs éthylène et 10 motifs butadiène sont consommés, il reste 50 unités éthylène et 30 unités butadiène soit plus que 38% molaire de motifs butadiène.

4.3.1.3. Suivi cinétique

L'évolution des masses molaires moyennes en fonction du temps de fragmentation du copolymère PEB 1 est présentée dans la **Figure 8**.

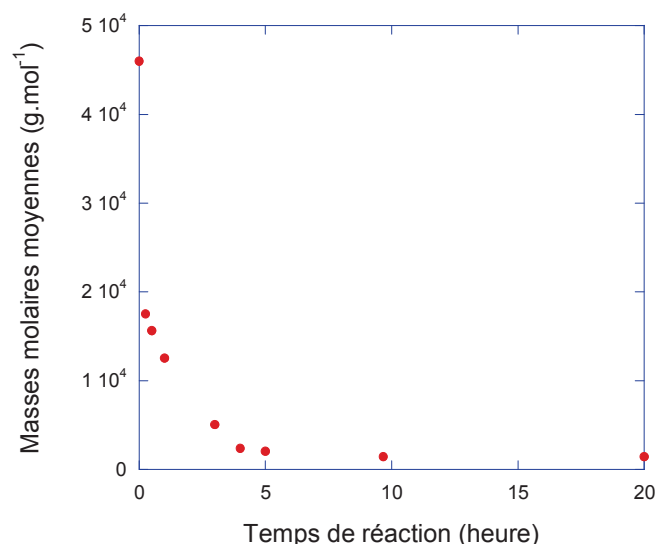


Figure 8 : Evolution des masses molaires pendant de fragmentation de PEB1

On voit que le processus de fragmentation peut être divisé d'un point de vue cinétique en deux étapes distinctes. Tout d'abord, une très forte diminution des masses molaires moyennes du copolymère initial. Dans le cas de l'échantillon étudié, on observe une chute des masses molaires moyenne de $46\,000\text{ g.mol}^{-1}$ à $18\,000\text{ g.mol}^{-1}$ après dix minutes de réaction. A cet instant, le dosage du cyclohexène montre que plus de 80% du total des molécules est formé soit 150 molécules de cyclohexène par chaîne de copolymère. Ce résultat souligne notamment la rapidité et l'efficacité du processus de redistribution du métalla-carbène entre les chaînes.

Durant la seconde étape du processus, les masses molaires moyennes continuent de diminuer plus lentement pendant environ cinq heures avant d'atteindre un plateau correspondant à la formation d'oligomères d'environ $1\,800\text{ g.mol}^{-1}$ après 20 heures de réaction. Il est probable que cette stabilisation des masses molaires corresponde à l'équilibre thermodynamique du système. Par analogie avec la fragmentation du polycyclooctadiène (cf. **Paragraphe 4.6.2.**), on peut penser qu'en fin de réaction les copolymères linéaires sont quantitativement convertis en macrocycles.

A l'examen résultats concernant la fragmentation du PEB par le catalyseur de Grubbs de première génération, la chronologie suivante est proposée. Partant d'une solution de copolymère PEB a) intervient :

b) Une rapide, irréversible et quantitative consommation des triades BEB pour former le mélange réactionnel contenant alors principalement du cyclohexène et des chaînes de polymère ne comportant quasiment plus de triades BEB.

c) La formation de macrocycles par l'intervention de réactions de rétroscission est plus lente. Le milieu est finalement composé de molécules de cyclohexène, de macrocycles et une faible quantité d'oligomères linéaires.

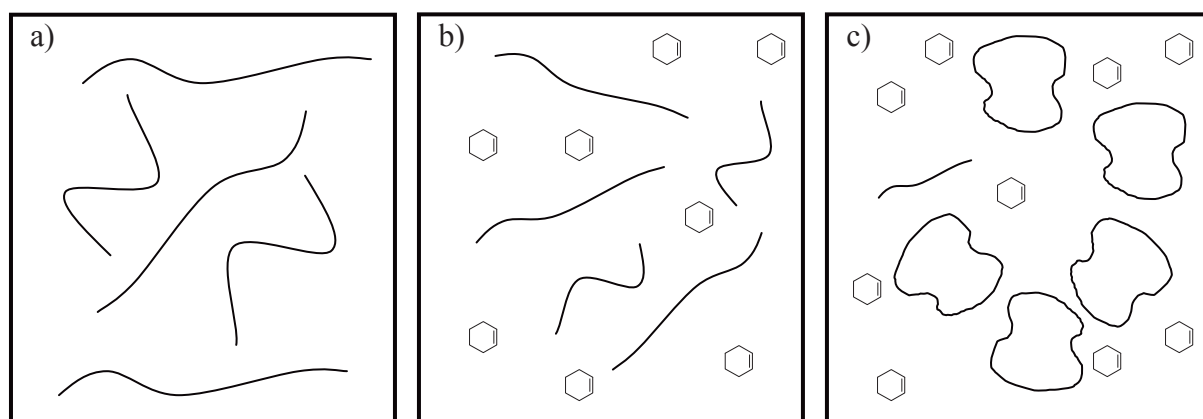


Figure 9 : Evolution du milieu réactionnel pendant la fragmentation

4.3.2. Fragmentation en présence d'un agent de transfert de chaîne

Afin de synthétiser des oligo(éthylène-*co*-butadiène) dihydroxytélchéliques, la fragmentation par métathèse des PEB a été réalisée en présence de butène diacétate comme agent de transfert de chaîne. Les oligomères diacétoxytélchéliques obtenus sont ensuite facilement déprotégés par action de méthanolate de sodium.

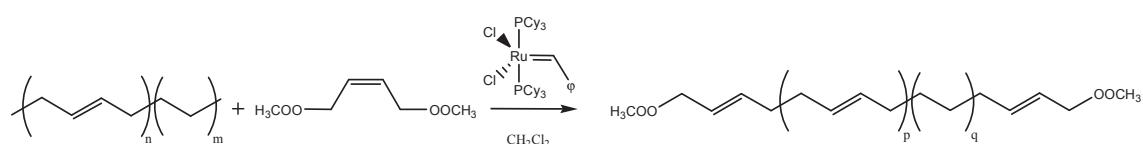


Schéma 9 : Fragmentation fonctionnalisante des copolymères PEB

4.3.2.1. Fonctionnalité

Si l'on considère une intervention négligeable des réactions secondaires et la réaction complète des agents de transfert de chaîne, il est possible de calculer la fonctionnalité théorique et la masse molaire des oligomères en fin de réaction. Les formules utilisées pour accéder à ces paramètres ont été présentées précédemment et tiennent compte de la présence

des extrémités de chaînes non fonctionnelles du copolymère initial et de l'insertion du catalyseur de Grubbs dans la chaîne.

$$f = \frac{4b}{2n + x + 2b}$$

$$\overline{M}_n \text{ finale} \frac{2n}{2n + x + 2b} \overline{M}_n \text{ initiale} ,$$

avec n le nombre initial de molécules de copolymère

x le nombre de molécules de catalyseur

b le nombre de molécules d'agent de transfert de chaîne

Les résultats obtenus à partir de copolymères PEB1 et PEB2 sont présentés dans le **Tableau 10**. Les masses respectives de copolymère et de catalyseur introduit respectivement 1 g et 1 mg et le rapport initial entre agent de transfert et chaîne de polymère de 15 ont été utilisés pour le calcul.

Tableau 10 : Fonctionnalité moyenne et masses molaires théoriques obtenues après fragmentation fonctionnalisante de PEB1 et PEB2.

Copolymère	$\overline{M}_n$ théorique (g.mol ⁻¹)	Fonctionnalité moyenne en acétate
PEB1	2 900	1,9
PEB2	3 000	1,9

4.3.2.2. Résultats expérimentaux

Les données des premières expériences montrent que les valeurs de fonctionnalité et des masses molaires obtenues après fragmentation ne correspondent pas aux valeurs calculées (cf. **Tableau 11**).

Tableau 11 : Caractéristiques des oligomères obtenus par fragmentation

Copolymère	$\overline{Mn}$ (g.mol ⁻¹)		Fonctionnalité moyenne en acétate ^b	Rendement (% massique) ^c
	Théorique	Observée ^a		
OEB1	2 900	1 400	1,0	65
OEB2	3 000	1 500	0,9	68

^a Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

^b Déterminée par RMN ¹H

^c Déterminé gravimétriquement

Les oligomères synthétisés possèdent une fonctionnalité moyenne de l'ordre de un et des masses molaires comprises autour de 1500 g.mol⁻¹. Ces résultats indiquent que les réactions secondaires de rétroscission ne sont pas négligeables, la formation de macrocycles faisant baisser la fonctionnalité moyenne. Par ailleurs, la présence de grande quantité de cyclohexène dans le milieu réactionnel est également observée.

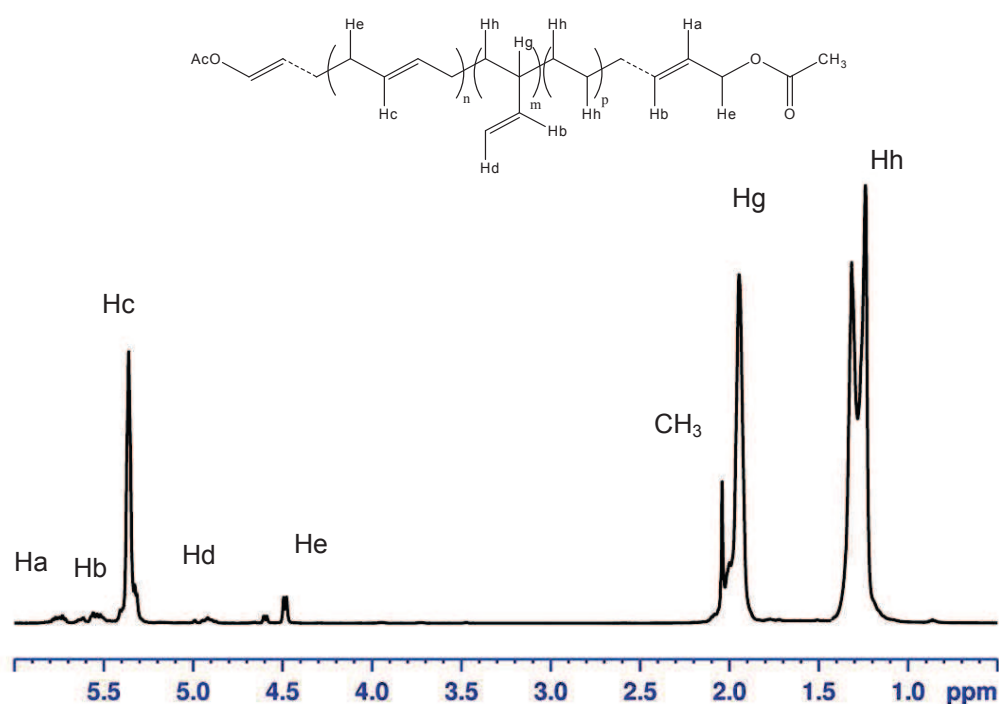


Figure 10 : Spectre RMN ¹H de OEB1 ou OEB2

Le calcul de la fonctionnalité moyenne est basée sur un calcul dont le principe est similaire à celui présenté **Paragraphe 2.2.4**. Le nombre de motifs butadiène dans la chaîne est calculé en utilisant les valeurs des masses molaires données par CES et la proportion de motifs butadiène déterminée par RMN ^1H selon le système suivant :

$$\begin{cases} \% \text{But} = (n + m)/(n + m + p) \\ M_n = 54,09 (n + m) + 28,05 p \end{cases}$$

La fonctionnalité moyenne est alors calculée en se basant sur l'intégration des pics des protons Ha et He relatifs aux fonctions acétate par rapport aux pics des protons Hc relatifs aux motifs butadiène.

4.3.2.3. Etude cinétique

L'évolution des masses molaires lors de la réaction fragmentation de PEB2 en présence de butène diacétate est présentée **Figure 11**. On remarque un déroulement en deux étapes, de façon très similaire à celle observée lors de fragmentation en absence d'agent de transfert de chaîne. Après 15 minutes de réaction la fonctionnalité moyenne mesurée est de 0,1 tandis qu'environ 200 molécules de cyclohexène sont générées par chaîne de PEB2. En fin de réaction après 20 heures, c'est approximativement 230 molécules de cyclohexène qui sont produites par chaîne de copolymère initial ; la fonctionnalité moyenne des oligomères est alors de 1,3.

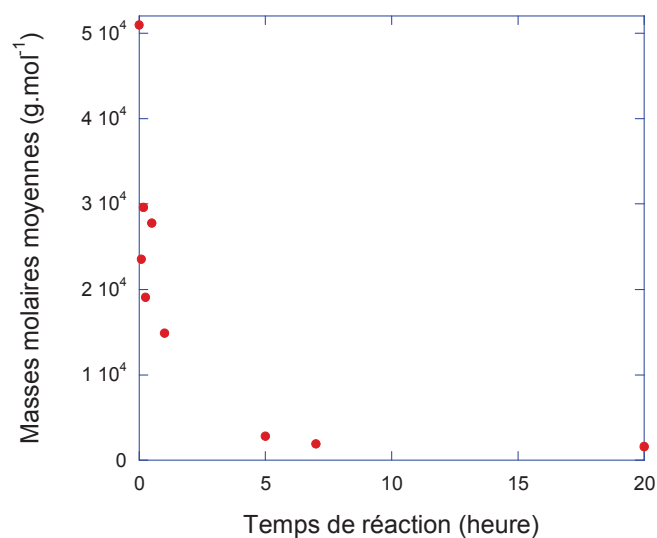


Figure 11 : Evolution des masses molaires moyennes pendant la réaction de fragmentation de PEB2

Il apparaît donc que la formation de cyclohexène n'est pas limitée par la présence de l'agent de transfert de chaîne et reste sous contrôle thermodynamique, la réaction de métathèse bimoléculaire entre la chaîne de polymère et l'agent de transfert étant moins favorisée par rapport aux réactions unimoléculaires de rétroscission. Ceci s'explique par la plus faible réactivité du carbène vis-à-vis du butène diacétate qui n'est pas une molécule contrainte (pas de tension de cycle).

Le **Schéma 10** présente le bilan et la cinétique des différentes réactions observées dans le milieu réactionnel. De même que dans le cas de la fragmentation en absence d'agent de transfert de chaîne, la formation rapide quantitative et irréversible de cyclohexène est tout d'abord observée (réaction **A**). Cette étape conduit à la formation de polymères linéaires de masses molaires intermédiaires ne comportant plus de triades BEB. Intervient alors une compétition dans le milieu entre deux réactions :

-Equilibre réversible entre chaînes linéaires et macrocycles formés par rétroscission (réaction **B**)

- Insertion de l'agent de transfert de chaîne (réaction **C**)

Finalement, les macrocycles formés par rétroscission peuvent être rouverts par réaction avec le butène diacétate pour former des oligomères linéaires téléchéliques (réaction **D**).

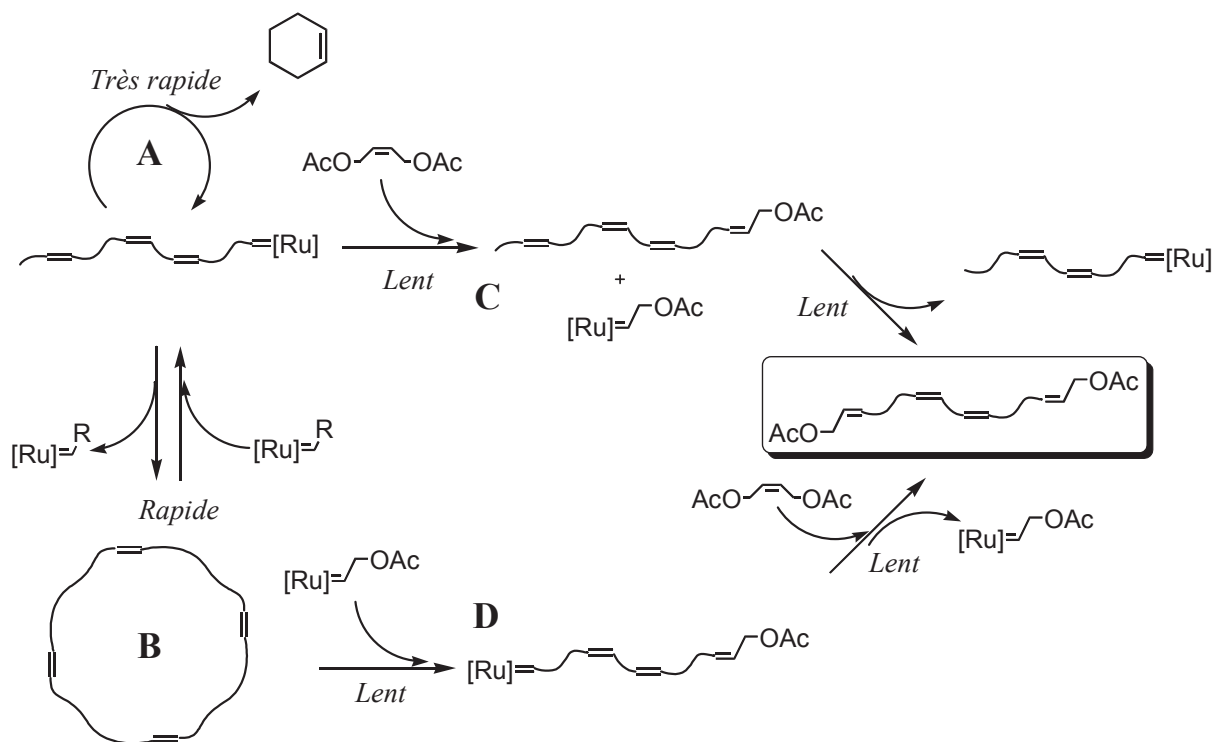


Schéma 10 : Bilan réactionnel de la fragmentation

A l'examen de ce bilan, nous avons étudié l'influence de divers paramètres réactionnels sur la réaction de fragmentation avec l'objectif de favoriser l'insertion de l'agent de transfert (réaction **B** et **D**) au détriment de la formation de macrocycles (réaction **B**). Il est néanmoins important d'admettre que la thermodynamique de la réaction **A** est telle que la formation de cyclohexène ne peut être évitée.

4.3.2.4. Influence du catalyseur et du solvant

Dans une première série d'expériences, l'influence de la nature du catalyseur et du solvant sur la réaction de fragmentation a été étudiée. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 12**.

Tableau 12 : Influence du catalyseur et du solvant sur les caractéristiques des oligomères OEB obtenus par fragmentation en présence d'ATC

Référence	Solvant	Catalyseur	$\overline{Mn}^a$ (g.mol ⁻¹)	Fonctionnalité moyenne en acétate ^b
OEB1	CH ₂ Cl ₂	RuII	1 600	0,9
OEB1	CH ₂ Cl ₂	RuII	1 400	1,0
OEB2	THF	RuIII	1 500	1,1
OEB2	THF	RuIII	1 400	1,2

^a Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

^b Déterminée par RMN ¹H

On remarque que le changement de catalyseur et de solvant n'a que très peu d'effets sur la fonctionnalité moyenne et les masses molaires des oligomères obtenus. Ces derniers ne semblent donc n'avoir que très peu d'influence sur la thermodynamique et la cinétique globale de la réaction.

4.3.2.5. Influence de la concentration en copolymère

Comme présenté dans le **Paragraphe 3.2.1.**, la proportion macrocycles / chaînes linéaires dépend fortement de la concentration en double liaison dans le milieu. Cet équilibre peut être déplacé en faveur de la formation de chaînes linéaires en augmentant la concentration en polymère. La fragmentation en milieu concentré doit en outre favoriser l'insertion du butène diacétate (processus du second ordre) au détriment des réactions de back-biting (processus du premier ordre).

L'influence de la concentration initiale en copolymère sur la fonctionnalité moyenne des oligomères obtenus a d'abord été étudiée. Les résultats de ces expériences sont présentés dans le **Tableau 13**.

Tableau 13 : Influence de la concentration initiale en copolymère PEB1 sur les caractéristiques des oligomères OEB obtenus par fragmentation en présence d'ATC

[unité butadiène] ₀ (mol.L ⁻¹)	$\overline{M}_n$ ^a (g.mol ⁻¹)	Fonctionnalité moyenne en acétate ^b
OEB1	800	0,8
PEB1	1 400	1,1
PEB2	2 300	1,4
PEB2	3 700	1,6

^a Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

^b Déterminée par RMN ¹H

Il est à noter que dans toutes les expériences, la formation quasi quantitative de cyclohexène est observée. L'augmentation de la concentration en polymère (soit la concentration en doubles liaisons) entraîne une élévation de la fonctionnalité moyenne des oligomères. En travaillant dans des conditions proches de la fragmentation en masse, une fonctionnalité moyenne de 1,6 est obtenue. Même si la contribution des réactions de back-biting a été diminuée par augmentation de la concentration en polymère, il apparaît que la fonctionnalité est encore significativement inférieure à 2 et donc que des macrocycles sont toujours présents dans le mélange réactionnel.

4.3.2.6. Influence du rapport ATC / copolymère introduit

L'effet du rapport entre molécules d'agent de transfert et chaînes de copolymères a été étudié en travaillant avec des solutions concentrées en copolymère (20% en masse). Les résultats présentés dans le **Tableau 14** montrent que la valeur de la fonctionnalité moyenne est améliorée en augmentant la quantité initiale de butène diacétate par rapport aux chaînes de PEB. Il est ainsi possible, en travaillant en large excès d'agent de transfert de chaîne, d'obtenir de façon sélective des oligomères linéaires diacétoxytélechéliques et ce au détriment des macrocycles. Comme il était prévisible d'après les données thermodynamiques, la formation de cyclohexène en grande quantité est toujours observée.

Tableau 14 : Influence du rapport ATC/copolymère introduit sur les caractéristiques des oligomères OEB obtenus par fragmentation en présence d'ATC

Référence	[ATC] ₀ (mol.L ⁻¹)	n ₀ ATC / n ₀ copolymère	$\overline{Mn}$ (g.mol ⁻¹)		Fonctionnalité moyenne en acétate ^b	Insertion de l'ATC (%) ^c
			Théorique	Observée ^a		
OEB1	0,004	5,6	11 000	2 800	0,9	87
OEB1	0,010	14,0	3 000	1 400	1,1	85
OEB1	0,031	42,0	1 000	2 100	2,0	34
OEB2	0,010	15,2	3 000	1 400	0,9	71
OEB2	0,021	30,4	1 600	1 600	1,3	45
OEB2	0,031	45,6	1 400	1 100	1,9	64

^a Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

^b Déterminée par RMN ¹H

^c Correspondant au rapport des fonctions acétate insérées ($m_{\text{OEB}} \times f / \overline{Mn}_{\text{oligomères}}$) sur les fonctions acétate introduites (2 x n₀ ATC)

Une augmentation de la proportion de molécules d'agent de transfert dans le milieu réactionnel favorise les réactions intermoléculaires **C** et **D** et l'insertion du butène diacétate. Ce résultat peut s'expliquer par la réouverture des macrocycles formés de façon quantitative.

Les données du **Tableau 14** montrent que la conversion en butène diacétate n'est pas totale en fin de fragmentation. Le butène diacétate étant une oléfine linéaire (peu contrainte) sa réactivité dans les réactions de métathèse est faible. L'évolution du taux de conversion du butène diacétate pendant la fragmentation pour des temps de réaction supérieurs à 20 heures a été examinée. On s'aperçoit qu'après une journée de réaction, l'agent de transfert de chaîne ne continue pas à être plus inséré bien que la fonctionnalité des chaînes soit inférieure à deux. Ceci est expliqué par la désactivation du catalyseur de Grubbs avec le temps, favorisée par la présence de butène diacétate en grande quantité.

Tableau 15 : Evolution de la conversion en ATC pour des temps de réaction élevés

Temps de réaction (heure)	$\overline{Mn}^a$ (g.mol ⁻¹)	Fonctionnalité moyenne en acétate ^b	Conversion ^c (%)
20	1 600	1,3	45
36	1 500	1,2	46
48	1 600	1,2	44
96	1 500	1,3	43

^a Déterminée par CES (détection IR, solvant THF, étalon PS)

^b Déterminée par RMN ¹H

^c Déterminé par CPV

Pour les expériences effectuées en présence d'un large excès d'agent de transfert de chaîne, une réaction de métathèse croisée pourrait avoir lieu (cf. **Schéma 11**). Cette réaction est non productive puisque le produit de la réaction est identique au réactif et tend à diminuer l'importance relative de l'insertion de l'ATC dans la chaîne.

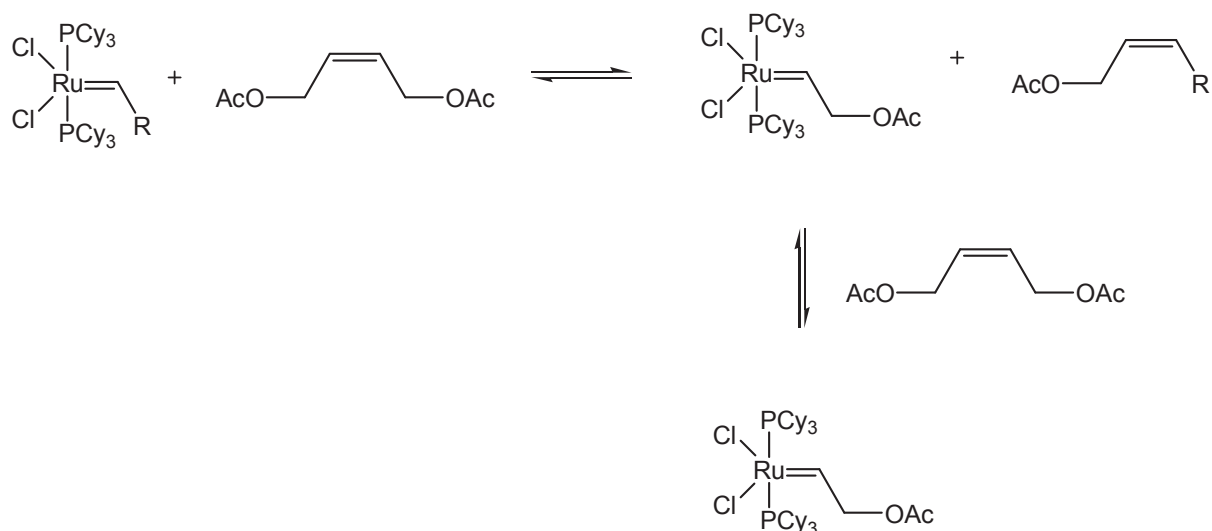


Schéma 11 : Mécanisme de métathèse croisée entre deux ATC

Comme il est indiqué **Tableau 14**, une augmentation du rapport initial entre agent de transfert et chaîne de PEB équivaut à viser des masses molaires plus petites. Or, à ce stade, les masses molaires mesurées divergent de celles calculées. Différentes explications peuvent être avancées :

- La formation de cyclohexène par consommation des triades BEB diminue « virtuellement » la masse molaire initiale du copolymère. En d'autres mots, dans le calcul de la masse molaire, la masse molaire initiale considérée devrait être celle du copolymère soustrait de la masse totale de cyclohexène formé (soit une diminution de la masse molaire initiale à considérer d'environ 30%).
- Etant donné que les oligomères téléchéliques ne sont obtenus que si la quantité de molécules d'agent de transfert est suffisante pour rouvrir tous les macrocycles formés, les masses molaires moyennes dépendent en priorité des masses molaires des cycles formés par rétroscission.
- Dans les expériences où un large excès d'agent de transfert a été additionné, les réactions de métathèse croisée empêchent une insertion totale de l'agent de transfert. L'intégralité des molécules d'ATC ne participe donc pas au processus de fragmentation, la valeur des masses molaires mesurées est ainsi plus grande que celle calculée théoriquement.

4.3.3. Déprotection

La réaction de déprotection des oligomères téléchéliques a été effectuée par hydrolyse des fonctions acétate en fonction alcool par le méthanoate de sodium dans un mélange de THF et de dichlorométhane.

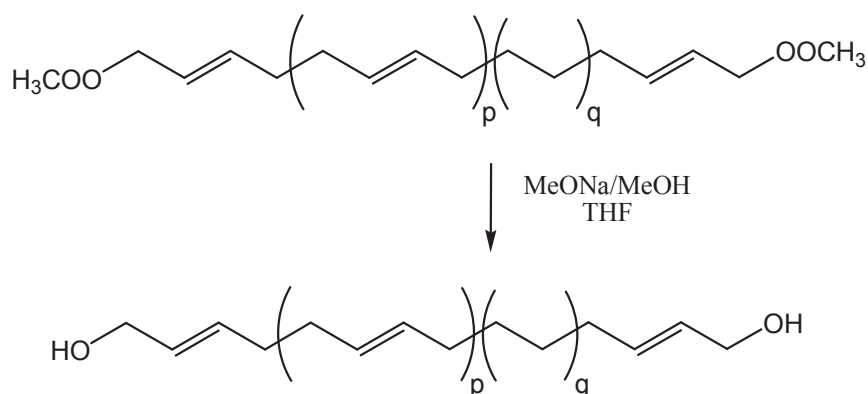


Schéma 12 : Déprotection des fonctions acétates d'un OEB

L'efficacité de cette réaction de déprotection a été contrôlée par analyse RMN des oligomères (cf. **Figures 10 et 12**)

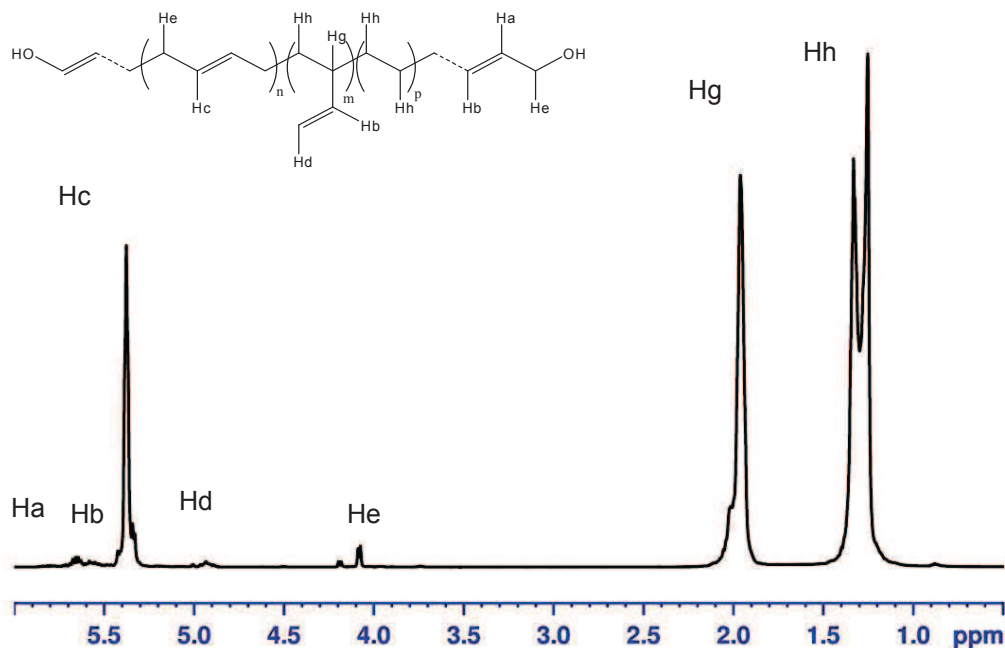


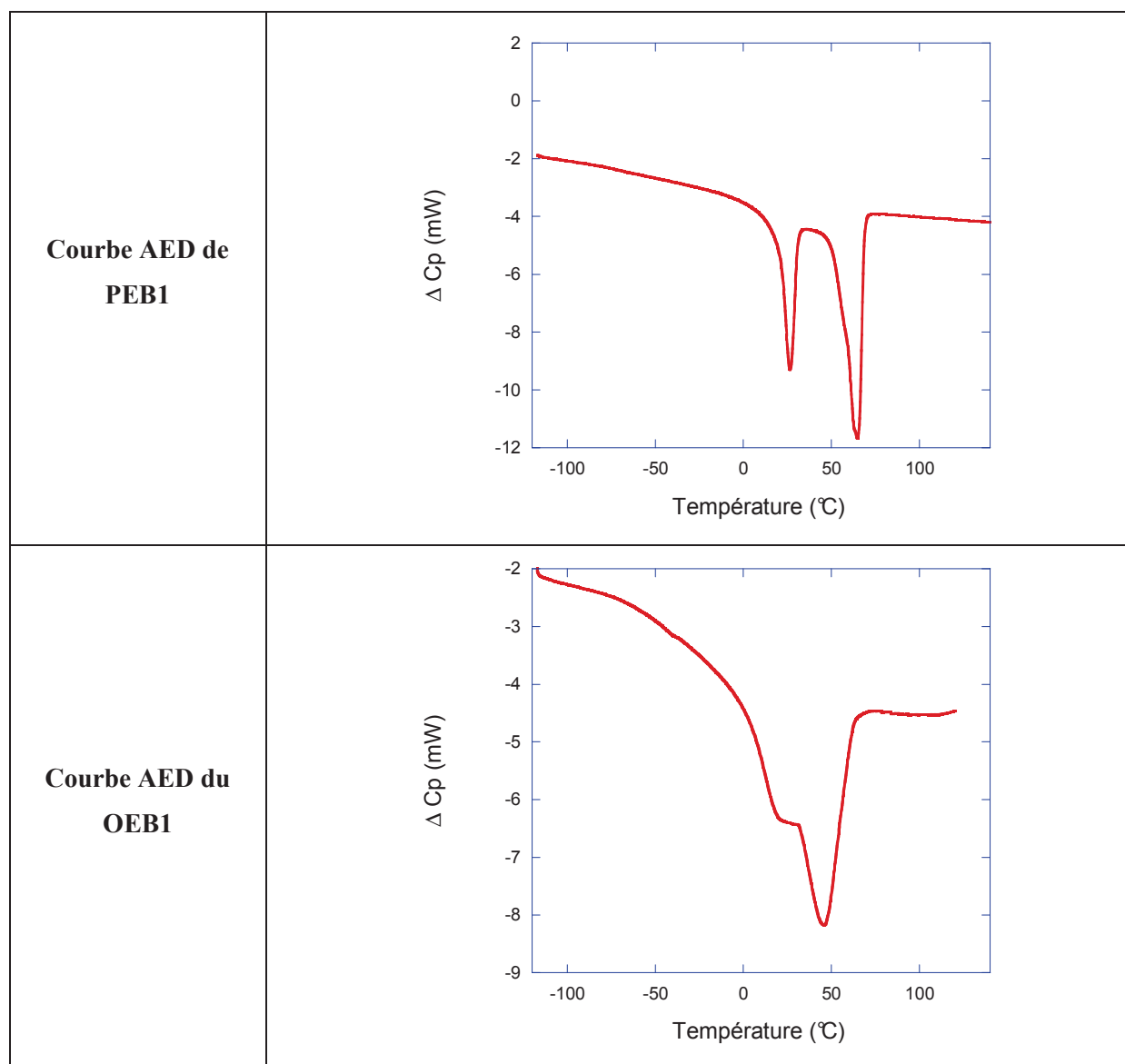
Figure 12 : Spectre RMN d'un polyéthylène-*co*-butadiène a) avant déprotection et b) après déprotection.

On remarque une disparition du pic relatif aux trois hydrogènes du groupe méthyl de l'acétate et un déplacement des pics relatifs aux protons en alpha de la double liaison portant le groupe terminal, le proton proche du groupe alcool étant moins déblindé que le proton proche du groupe acétate. ces données amènent à conclure que la réaction de déprotection des fonctions acétate en fonctions alcool est quantitative.

4.4. Analyse thermomécanique des poly(éthylène-*co*-butadiène)

L'analyse par AED des copolymères permet l'observation des transitions thermodynamiques au sein du matériau. Les analyses entre -120 et 140 °C des copolymères initiaux et des oligomères obtenus après fragmentation démontrent la présence de deux transitions : la transition vitreuse (relative aux motifs butadiène), la température de fusion et l'enthalpie de fusion (relatives aux motifs éthylène). La valeur d'enthalpie de fusion d'un polyéthylène totalement cristallin ($\Delta H_0 = 290 \text{ J/g}$ ²²) a été retenue pour le calcul du taux de cristallinité des copolymères selon la formule consacrée : $X_i = \Delta H_{\text{Mesuré}} / (n \times \Delta H_0)$ avec n le pourcentage molaire en unité éthylène.

Figure 13 : Courbes AED des différents oligomères obtenus après fragmentation



Les caractéristiques thermiques de ces transitions dans le cas de PEB1 et PEB2 sont résumées dans le **Tableau 16**.

Tableau 16 : Caractéristiques thermodynamiques déterminées par AED des polymères

Polymère	Butadiène (% molaire)	Tg ^a (°C)	Cristallinité ^a (%)	Tm ^a (°C)
PEB1	38	-65	53	22 et 65
PEB2	42	-77	41	30 et 61

^a Déterminée par AED

Etant donné que les masses molaires des deux copolymères sont voisines, les analyses effectuées permettent de conclure sur l'impact du taux de motifs butadiène au sein du copolymère. Le copolymère PEB2 contenant plus de butadiène présente une plus basse Tg et moins de cristallinité que PEB2. Ces résultats illustrent l'impact des motifs au sein des copolymères, l'éthylène et le butadiène apportant respectivement de la cristallinité et de l'élasticité aux chaînes. Pour les deux copolymères, la fusion des zones cristallines s'effectue sur une large gamme de températures et présente plusieurs extremums, ce qui suggère plusieurs modes de cristallisation.

Les caractéristiques thermiques de ces transitions dans le cas de OEB1 et OEB2 sont résumées dans le **Tableau 17**.

Tableau 17 : Caractéristiques thermodynamiques des polymères déterminées par AED

Polymère	Butadiene (% molaire)	Tg ^a (°C)	Cristallinité ^a (%)	Tm ^a (°C)
OEB1	33	-45	37	46
OEB2	35	-52	29	42

^a Déterminée par AED

Après fragmentation, la température de transition vitreuse des cooligomères tend à augmenter par rapport à celle des copolymères dont ils sont issus. La diminution de la proportion des motifs butadiène, responsables de l'élasticité des chaînes, pendant la fragmentation (cf. **Paragraphe 4.3.1.2.**) semble expliquer cette observation. La cristallinité des oligomères attribuée à la présence des motifs éthylène diminue alors que le taux de motifs éthylène augmente. Ce phénomène peut-être imputé à l'augmentation de la proportion de doubles liaisons *cis* au cours de la fragmentation. Ces dernières ayant une faible tendance à cristalliser, leur présence pourrait engendrer une perte d'organisation des cooligomères. On remarque que le pic de cristallinité des oligomères présente deux maximums beaucoup plus rapprochés que dans le cas des polymères avant fragmentation. La fusion des oligomères semble plus homogène que celle des copolymères correspondant ce qui peut être imputé aux réactions de redistributions qui tendent à « homogénéiser » la répartition des séquences dans les chaînes.

4.5. Etude de la synthèse de polyalcénamères modèles

La synthèse par ROMP de polycyclooctadiénamères de forte masse molaire, nous a semblé être un bon modèle pour l'étudier et pour mettre en évidence les réactions intramoléculaires responsables de la fragmentation des PEB observée en absence d'agent de transfert. La synthèse de pCOD en particulier offrait la possibilité d'effectuer des analyses MALDI-TOF afin de distinguer les oligomères linéaires de leurs homologues cycliques. Afin de pouvoir négliger l'apport des bouts de chaînes non fonctionnels venant du pCOD, des polyalcénamères de forte masse molaire ont dans un premier temps été synthétisés.

4.5.1. Synthèse de pCOD de forte masse molaire

La ROMP de cyclooctadiène a été réalisée dans des conditions identiques à celles décrites précédemment. La polymérisation est catalysée par le catalyseur de Grubbs de première génération dans le dichlorométhane à température ambiante en absence d'agent de transfert de chaîne afin d'obtenir des polymères de fortes masses molaires.

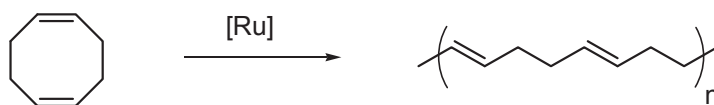


Schéma 13 : Synthèse de pCOD par ROMP

4.5.1.1. Résultats expérimentaux

Afin de minimiser les réactions secondaires de rétroscission les ROMP sont effectuées en milieu concentré. L'augmentation de la concentration dans le milieu minimise la proportion de cycles en solution et favorise la formation de polymères linéaires de forte masse molaire. Cependant, l'essai de synthèse proche de la polymérisation en masse est ralenti par la « prise » en masse du polymère qui bloque l'agitation et la diffusion du monomère. La conversion n'est dans ce cas pas totale et la polymolécularité augmente.

Tableau 18 : Caractéristiques des pCOD obtenus par ROMP (T. amb., CH₂Cl₂, [Ru]/[COD]= 5.10⁻⁴)

[COD] ₀ (mol.L ⁻¹)	$\overline{Mn}$ ^a (g.mol ⁻¹)	I ^a	conversion ^b (%)	Temps de réaction (h)
4,1	26 000	1,7	>90	24
6,2	37 000	1,6	>90	24
8,1	32 000	1,8	60	24
8,1	28 000	2,3	80	48

^a Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

^b Déterminée par CPV

La valeur des masses molaires expérimentales obtenues sera discutée dans le paragraphe suivant (cf. **Paragraphe 4.5.1.3.**). Le chromatogramme montre une distribution monomodale vers les faibles temps d'élution. Toutefois la présence en faible quantité de cycles est également détectée aux forts temps d'élution.

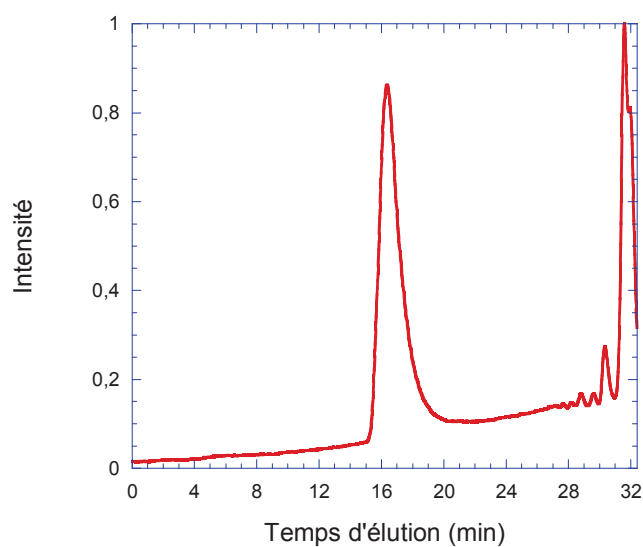


Figure 14: Chromatogramme CES du pCOD = 37 000 g.mol⁻¹, I=1,7 (détection RI, solvant THF, étalon PS)

4.5.1.2. Suivi cinétique

Le suivi de la cinétique de la ROMP du COD a été réalisé par analyse au cours du temps d'échantillons du milieu réactionnel par chromatographie en phase vapeur.

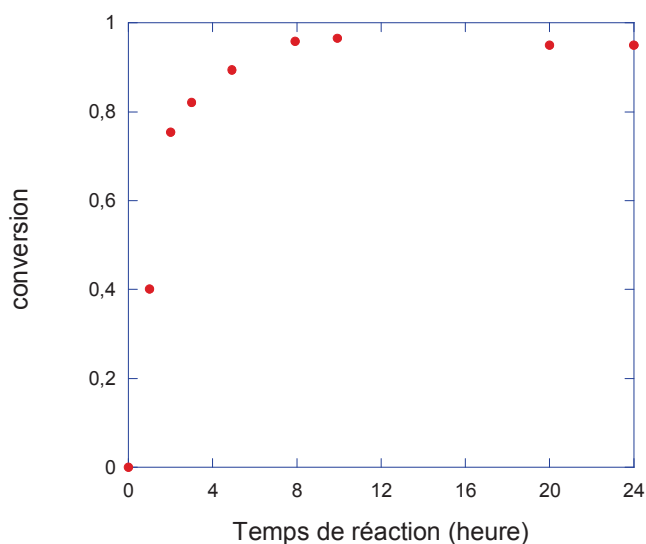


Figure 15 : Evolution de la conversion du COD lors de la ROMP

La conversion en COD présente un profil similaire à celui mesuré lors de la ROMP du COD en présence de BDA. Ceci signifie que la présence d'agent de transfert n'influe pas sur la cinétique de la réaction d'ouverture de cycle qui est la véritable force motrice de la réaction. Le taux de conversion après 24 heures de réaction est supérieur à 95%.

Les réactions de métathèse croisée entre l'agent de transfert de chaîne et la chaîne de polymère sont absentes du milieu. La courbe représentant l'évolution des masses molaires avec le temps ne présente donc pas d'extremum. La concentration en monomère diminuant avec le temps, les réactions de redistribution qui n'affectent que la polymolécularité, prédominent sur les réactions de propagation, c'est pourquoi après 5 heures, l'augmentation des masses molaires est moins prononcée.

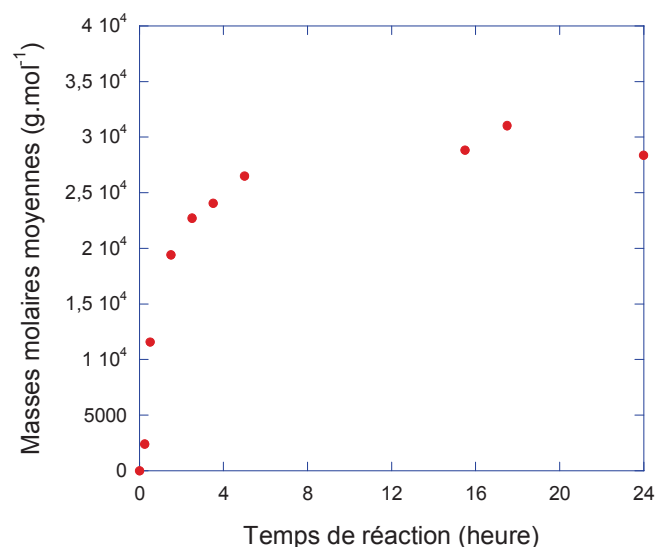


Figure 16 : Evolution des $\overline{Mn}$ au cours de la ROMP du COD

4.5.1.3. Discussion sur les valeurs des masses molaires

En absence d'agent de transfert, si on suppose les réactions de back-biting négligeables, la taille de la chaîne est en théorie proportionnelle au rapport entre les quantités de catalyseur et de monomère introduites. Dans notre cas, le rapport catalyseur sur monomère est égal à 5 000, des polymères de degré de polymérisation proche de 5 000, soit environ 550 000 g.mol⁻¹, devraient être obtenus. Dans le cas du pCOD, les masses molaires mesurées sont environ 10 fois plus faibles. Une si grande différence ne semble pas pouvoir être imputée à la seule présence de réactions de rétroscission. L'impureté la plus présente dans les échantillons de COD commerciaux est le 4-vinylhexène^{23, 24}, isomère du 1,5-cyclooctadiène qui est en fait un sous-produit de la réaction de production du COD à partir du butadiène. Lors de la ROMP cette oléfine pourrait jouer le rôle d'agent de transfert de chaîne expliquant la faible valeur relative des masses molaires obtenues.

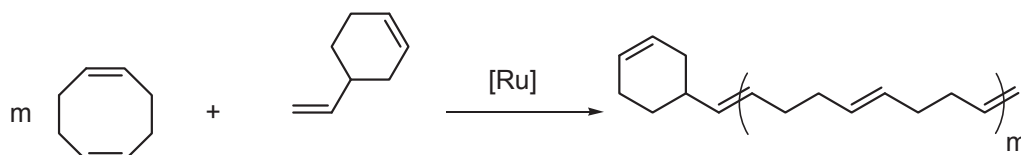


Schéma 14 : Synthèse de pCOD de faible masse molaire par ROMP en présence de 4-vinylhexène

4.6. Fragmentation de polyalcénamères

4.6.1. Présentation des polyalcénamères étudiés

Il a été démontré précédemment (cf. **Chapitre 3**) qu'il était possible de synthétiser des oligomères de fonctionnalité moyenne proche de deux par fragmentation de polymères de forte masse molaire. Pour cette raison, les réactions de fragmentation ont été effectuées sur le pCOD de masse molaire de $37\,000\text{ g.mol}^{-1}$.

4.6.2. Fragmentation en absence d'agent de transfert de chaîne

Comme nous l'avons présenté précédemment, en absence d'agent de transfert, deux réactions secondaires peuvent être à l'origine d'une variation de la valeur des masses molaires (cf. **Paragraphe 4.3.1.**). Contrairement au cas du PEB, les réactions de fragmentation mettant en jeu des liaisons de type butadiène 1,2 n'interviennent pas dans le bilan réactionnel. De même, l'application de ce processus à un homopolymère simplifie le processus à quelques réactions.

4.6.2.1. Contribution des espèces catalytiques

L'insertion du carbène $=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ porté par le ruthénium du catalyseur de Grubbs de première génération peut provoquer une coupure de chaîne.

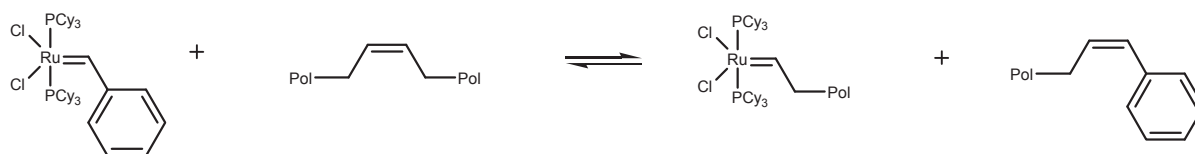


Schéma 15 : Fragmentation par insertion du catalyseur de Grubbs

C'est pourquoi lors des fragmentations des polyalcénamères, peu de catalyseur est introduit pour augmenter au maximum le rapport molaire initial entre le nombre de doubles liaisons et le nombre de molécules de catalyseur. Dans un cas typique ce rapport est proche de 7 000 pour le pCOD et de 5000 pour le pCO, la fragmentation par insertion du carbène du catalyseur de Grubbs peut donc être considérée comme négligeable.

4.6.2.2. Formation de macrocycles par rétroscission

Les réactions de rétroscission présentées dans le **Paragraphe 1.3.3.** sont responsables d'une fragmentation par conversion d'une partie des chaînes linéaires en macrocycles.



4.6.2.3. Influence de la concentration

Chemical reaction scheme showing the cyclization of a linear polyene with a terminal double bond and a pendant methyl group, catalyzed by [Ru], to form a cyclic polymer (labeled p) and a linear polymer (labeled n).

Schéma 17 : Fragmentation de pCOD par ROMP

L'influence de la concentration sur la composition du mélange final a été étudiée dans le cas des deux polyalcénamères. Après une journée de réaction, une diminution de la masse molaire moyenne est observée pour le polycyclooctène et le polycyclooctadiène. Dans les deux cas, le produit final est composé d'un mélange d'oligomères cycliques et d'homologues linéaires de masse molaire plus importante comme l'illustrent les deux populations présentes dans le chromatogramme **Figure 17**.

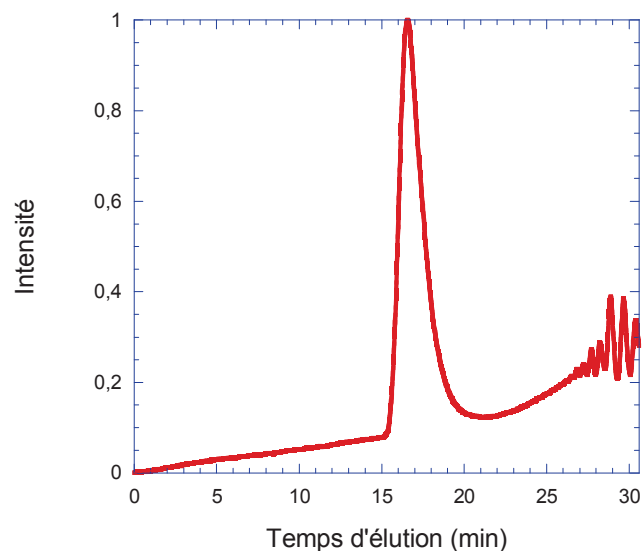
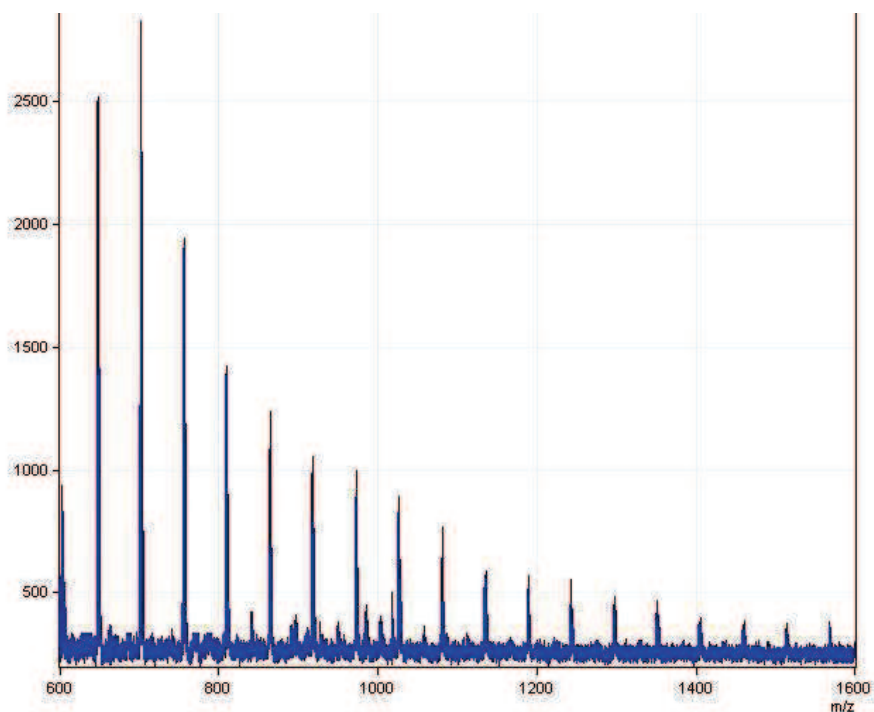


Figure 17: Chromatogramme CES du pCOD après fragmentation – Entrée n°1 du Tableau 20 (détection RI, solvant THF, étalon PI)

L'analyse MALDI TOF confirme la présence quantitative de cycles dans la fraction de faible masse molaire. Néanmoins, cette technique ne donne pas d'information sur les polymères de forte masse, ces derniers étant difficilement désorbés en raison leur forte masse et leur faible polarité.



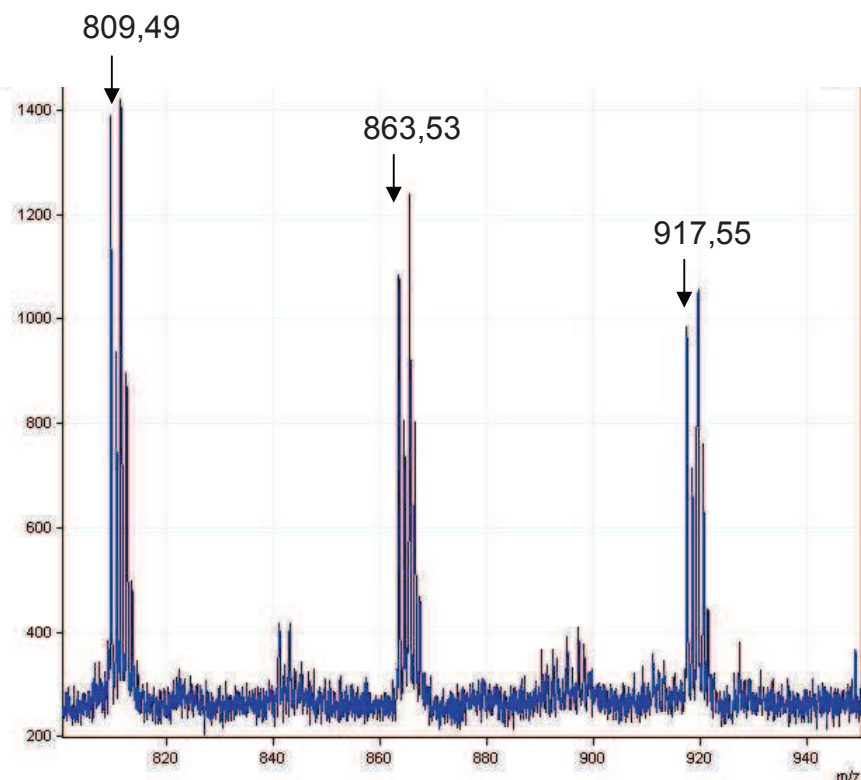


Figure 18 : Spectres MALDI TOF des oligomères de pCOD obtenus après fragmentation

Tableau 19 : m/z théorique calculé pour des pCOD cycliques et le cation Ag^+

n	m/z calculé	m/z expérimental
13	$m/z = 54,09 n + 107 = 810,17$	809,49
14	$m/z = 54,09 n + 107 = 864,26$	863,53
15	$m/z = 54,09 n + 107 = 918,35$	917,55

La variation de composition du mélange linéaires - cycles obtenu en fin de fragmentation en fonction de la concentration initiale en doubles liaisons est présentée **Tableau 20**.

On remarque qu'en milieu très dilué le polymère linéaire est entièrement converti en cycles. A ces régimes la réaction de rétroscission d'ordre un est alors la réaction prépondérante dans le milieu. Inversement plus la concentration en polymère est élevée plus la proportion de cycles diminue et plus la masse molaire moyenne du polymère linéaire est importante.

Tableau 20 : Caractéristiques des mélanges obtenus après fragmentation du pCOD

$[\text{COD}]_0$ (mol.L ⁻¹)	$\overline{Mn}$ des oligomères linéaires ^a (g.mol ⁻¹)	% cycle ^a
18,2	38 000	5
3,6	21 000	40
1,8	16 000	80
0,4	non présents	100

^a Déterminée par CES (détection RI, solvant THF, étalon PS)

Ces expériences démontrent clairement que même en absence d'agent de transfert de chaîne, on peut observer une fragmentation par formation de macrocycles, ce mécanisme étant d'autant plus prononcé que la concentration initiale en polymère est faible. Ce qui confirme les hypothèses émises sur les réactions de rétroscission lors de l'étude des poly(éthylène-co-butadiène).

4.7. Conclusion

L'obtention d'oligomères poly(éthylène-co-butadiène) dihydroxytélchéliques entièrement difonctionnels par fragmentation de copolymères de forte masse molaire est compliquée par la présence de réactions secondaires de rétro-scissions responsables de la formation de macrocycles et de cyclohexène dans le milieu (hypothèse argumentée par l'étude de la fragmentation de pCOD de forte masse par analyses MALDI-TOF). En se plaçant dans des conditions expérimentales favorisant les réactions de fonctionnalisation au profit des réactions de formation de cycles, la synthèse d'oligomères éthylène-butadiène dihydroxytélchéliques a été possible. Cependant, les polymères correspondants ne répondent pas entièrement à la problématique pour des raisons de cristallinité similaire à celle observée dans les cas des polyalcènes. Cette conclusion confirme qu'il est difficile de diminuer la proportion globale d'insaturations au sein d'un polymère hydrocarboné sans entraîner l'apparition de parties cristallines. C'est pourquoi dans le **Chapitre V**, les propriétés du polyisobutylène dont la flexibilité est due à la présence de branche et non pas de doubles liaisons ont été étudiées.

4.8. Bibliographie

1. Natta, G.; Zambelli, A.; Pasquon, I.; Ciampelli, F., *Makromol. Chem.* **1964**, 79, 161-169.
2. Furukawa, J.; Kobayashi, E., *Rubber Chemistry and Technology* **1978**, 51, (3), 600-646.
3. Kaminsky, W.; Schlobohm, M., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1986**, 4, 103-118.
4. Galimberti, M.; Albizzati, E.; Abis, L.; Bacchilega, G., *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 2591-2601.
5. Longo, P.; Napoli, M.; Pragliola, S.; Costabile, C.; Milano, G.; Guerra, G., *Macromolecules* **2003**, 36, (24), 9067-9074.
6. Longo, P.; Pragliola, S.; Milano, G.; Guerra, G., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (16), 4799-4803.
7. Longo, P.; Siani, E.; Pragliola, S.; Monaco, G., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40, (19), 3249-3255.
8. Pragliola, S.; Milano, G.; Guerra, G.; Longo, P., *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (14), 3502-3503.
9. Pragliola, S.; Cipriano, M.; Boccia, A. C.; Longo, P., *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, 23, (5-6), 356-361.
10. Pragliola, S.; Forlenza, E.; Longo, P., *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, 22, (10), 783-786.
11. Choo, T. N.; Waymouth, R. M., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (30), 8970-8971.
12. Barbotin, F.; Monteil, V.; Llauro, M. F.; Boisson, C.; Spitz, R., *Macromolecules* **2000**, 33, (23), 8521-8523.
13. Boisson, C.; Monteil, V.; Ribour, D.; Spitz, R.; Barbotin, F., *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204, (14), 1747-1754.
14. Monteil, V.; Spitz, R.; Barbotin, F.; Boisson, C., *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, 205, (6), 737-742.
15. Boisson, C.; Monteil, V.; Thuilliez, J.; Spitz, R.; Monnet, C.; Llauro, M. F.; Barbotin, F.; Robert, P., *Macromolecular Symposia* **2005**, 226, 17-23.
16. Thuilliez, J.; Monteil, V.; Spitz, R.; Boisson, C., *Angewandte Chemie - International Edition* **2005**, 44, (17), 2593-2596.
17. Capacchione, C.; Avagliano, A.; Proto, A., *Macromolecules* **2008**, 41, (13), 4573-4575.
18. Llauro, M. F.; Monnet, C.; Barbotin, F.; Monteil, V.; Spitz, R.; Boisson, C., *Macromolecules* **2001**, 34, (18), 6304-6311.
19. Watson, M. D.; Wagener, K. B., *Macromolecules* **2000**, 33, (5), 1494-1496.
20. Ivin, K. J.; Saegusa, T., *Olefin Metathesis*. Elsevier Applied Science 1984.
21. Patton, P. A.; Lillya, C. P.; McCarthy, T. J., *Macromolecules* **1986**, 19, (4), 1266-1268.
22. Odian, G., *Principles of Polymerization*, 3rd Ed. **1991**.
23. Nubel, P. O.; Yokelson, H. B.; Lutman, C. A.; Bouslog, W. G.; Behrends, R. T.; Runge, K. D., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, 115, (1), 43-50.

24.Ji, S.; Hoyer, T. R.; Macosko, C. W., *Macromolecules* **2004**, 37, (15), 5485-5489.

5. Formulation et caractérisation de réseaux polyuréthanes

Dans le but d'améliorer la stabilité des réseaux à base de polybutadiène dihydroxytélchélique, deux approches ont été retenues. La première, présentée dans les **Chapitres II et IV**, est basée sur la synthèse de copolymères télchéliques, moins sensibles au vieillissement, constitué d'unités butadiène et d'oléfine saturée (éthylène) ou d'une oléfine cyclique possédant un faible taux d'insaturations (copolyalcènes). La seconde voie consiste à la formulation de réseaux polyuréthanes bi-polymères à partir d'une part de PBHT et d'autre part d'un second élastomère dihydroxytélchélique ne contenant pas d'insaturations et donc plus stable vis-à-vis de l'oxydation.

5.1. Présentation des polymères étudiés

5.1.1. PBHT

Un échantillon de polybutadiène dihydroxytélchélique (PBHT R45) utilisé actuellement dans la formulation des propergols solides fourni par l'ONERA a été utilisé comme référence pour tester les autres matériaux étudiés. Le PBHT est synthétisé par polymérisation radicalaire amorcée par du peroxyde d'hydrogène¹⁻³. L'amorceur n'est pas soluble dans le butadiène, un solvant mutuel (alcool en C1 ou C4) est utilisé. Le polybutadiène n'étant pas soluble dans les alcools, le polymère précipite au cours de la réaction qui s'achève en phase dispersée. La réaction se termine par recombinaison entre deux radicaux ce qui confère au produit final son caractère télchélique.

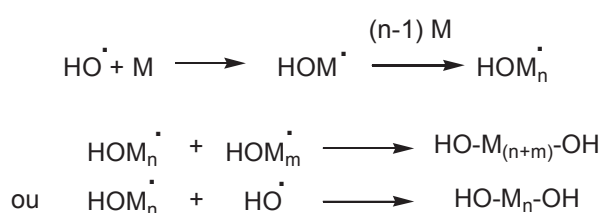


Schéma 1 : Schéma de polymérisation

Le PBHT obtenu possède environ 75% d'enchaînements 1,4. La stéréochimie des insaturations est dépendante de la température : plus la température augmente plus le taux de *cis* est important⁴. La synthèse du PBHT est effectuée vers 100°C-150°C afin de dissocier le peroxyde d'hydrogène ce qui conduit, pour notre échantillon, à environ 20% d'insaturations *cis*.

Sa masse molaire mesurée par CES est d'environ 3 000 g.mol⁻¹. Sa polymolécularité, plutôt large s'élève à 2,4 s'explique par la voie de synthèse en milieu dispersé qui est utilisé et correspond à un procédé radicalaire conventionnel.

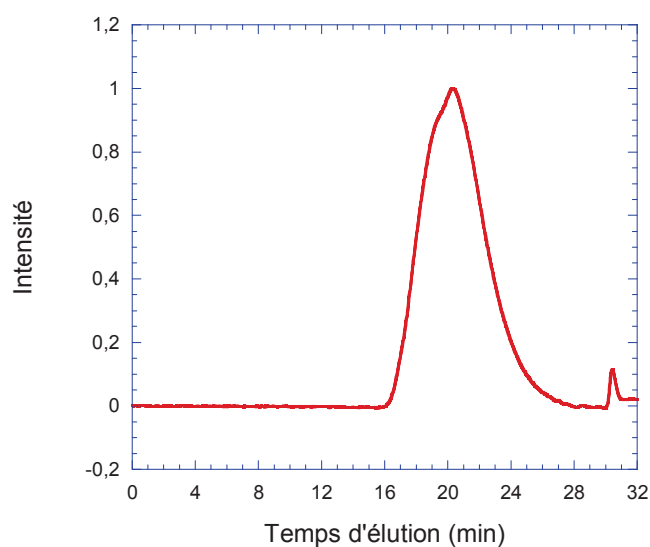


Figure 1 : Chromatogramme SEC du PBHT $\overline{Mn}=3300$ g.mol⁻¹, I=2,3 (détection RI, solvant THF, étalon PI)

De la même façon que pour les polyalcénamères synthétisés **Chapitre II**, il est possible en croisant les données RMN et CES de déterminer la fonctionnalité moyenne du PBHT qui s'élève à 2,3 dans ce cas.

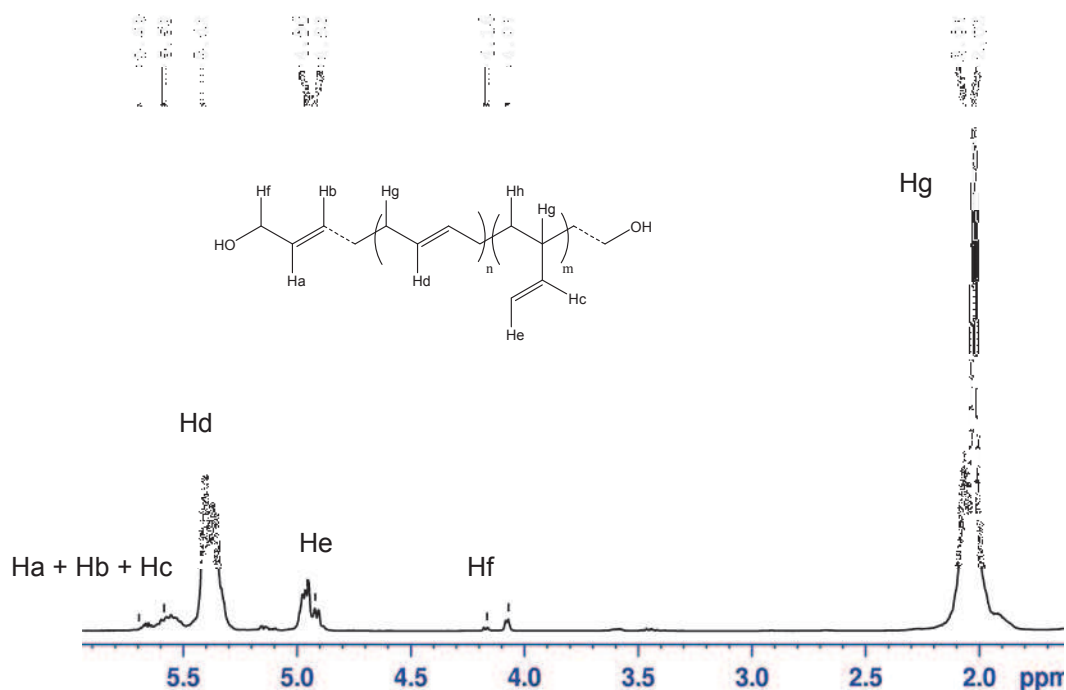


Figure 2 : Spectre RMN ¹H du PBHT R45HT

5.1.2. Polyalcènammères

La synthèse des polyalcènammères caractérisés dans ce chapitre a été présentée dans le **Chapitre II**. Les caractéristiques des polymères utilisés seront à chaque fois indiquées pour chaque type d'expériences réalisées.

5.1.3. Polyisobutylène téléchélique

Le polyisobutylène (ou polyisobutène)⁵⁻⁷ est un polymère de commodité caractérisé par une très basse température de transition vitreuse (T_g environ -60°C), une grande perméabilité et une très bonne stabilité dans le temps⁸⁻¹¹.

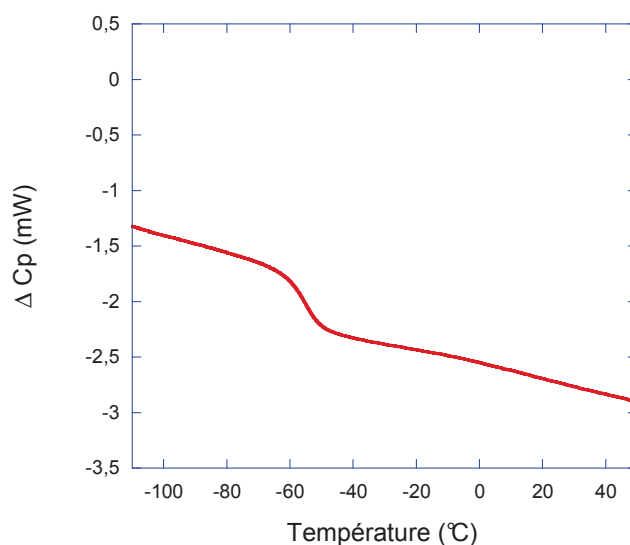


Figure 3 : Courbe AED du polyisobutylène dihydroxytéléchélique

Ces propriétés en font un matériau de choix dans de nombreux domaines industriels (pneu, automobile, colle, bâtiment...). Le polyisobutylène se présente comme un bon candidat pour notre étude : Il s'agit d'un polymère hydrocarboné qui possède une température de transition vitreuse basse. Il est également peu sensible au vieillissement car il ne possède pas de doubles liaisons. L'entreprise BASF a récemment développé un procédé de synthèse de polyisobutylène dihydroxytéléchélique encore au stade pilote. Un échantillon de ces oligomères nous a été fourni pour notre étude. La chromatographie d'exclusion stérique indique une masse molaire d'environ $1\,800\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ conforme aux données de l'industriel.

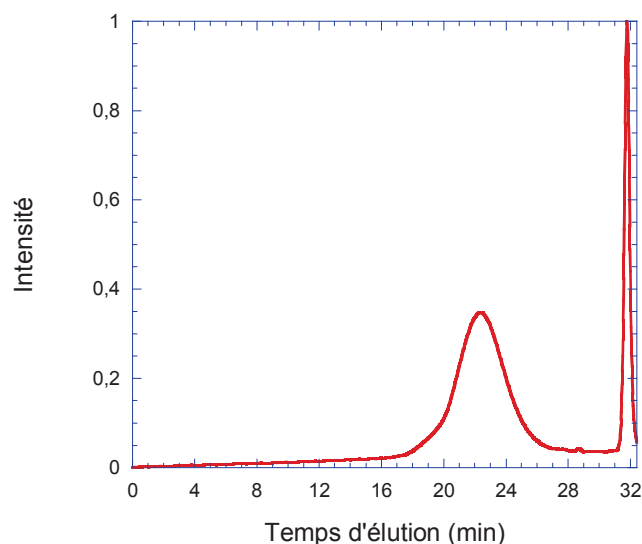


Figure 4 : Chromatogramme SEC du PIB $\overline{Mn}=1800$, $I=1,3$ (détection RI, solvant THF, étalon PIB)

5.2. Synthèse de réseaux polyuréthanes

Les polyuréthanes résultent de la polyaddition d'un polyisocyanate et d'un polyol. Cette réactivité est basée sur les caractères antagonistes des fonctions alcool et isocyanate qui sont respectivement nucléophile et électrophile¹².

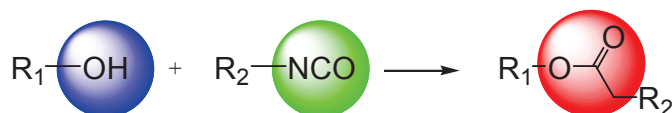
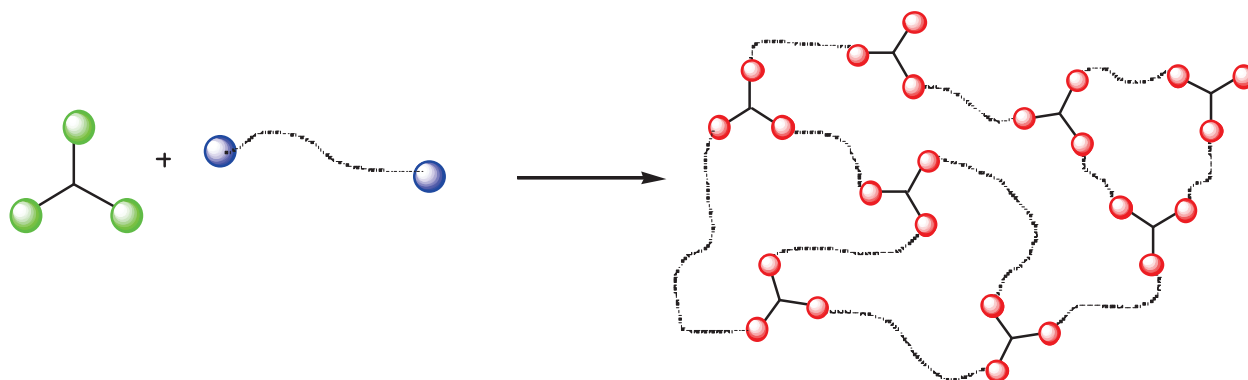


Figure 5 : Addition d'un alcool sur un isocyanate

5.2.1. Principe de synthèse de réseaux polyuréthanes

La théorie nous apprend qu'il y a formation d'un réseau si la fonctionnalité moyenne du mélange est strictement supérieure à deux.



1) Figure 6 : Principe de la formation d'un réseau polyuréthane

Dans le cas du PBHT, la fonctionnalité moyenne en alcool est d'environ 2,3 : un diisocyanate peut être additionné pour former un réseau tridimensionnel. A l'inverse les polyalcénamères et le polyisobutylène possèdent une fonctionnalité moyenne en alcool de 2, la formation d'un réseau nécessite donc l'ajout d'un triol en plus du diisocyanate. L'addition d'un triisocyanate est également envisageable mais ces produits sont généralement peu accessibles.

5.2.2. Conditions opératoires

Nous avons suivi pour cette synthèse les conditions expérimentales utilisées par l'ONERA pour la synthèse de réseaux polyuréthane destinés à être utilisés en tant que Propergol. Les conditions sont rassemblées dans le **Tableau 1** suivant :

Tableau 1: Conditions expérimentales de la préparation des polyuréthanes

Catalyseur	sans catalyseur
Solvant	pas de solvant : en masse
Température	60°C
Durée	5 à 7 jours
Diisocyanate	IPDI
NCO/OH	1
Triol	2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol

La réaction de formation d'un polyuréthane est souvent catalysée¹³⁻¹⁵ par des composés tels le diazobicyclo[2,2,2]octane ou le dibutyldilaurate d'étain. Ces catalyseurs permettent d'augmenter la nucléophilie de l'alcool. Cependant, ces catalyseurs ne peuvent pas être utilisés dans la synthèse de PU formulés pour des applications type propergol car ces composés pourraient réagir violemment avec les charges du matériau. Par ailleurs, la présence du catalyseur favorise, en plus de la réaction de polyaddition, des réactions secondaires telles que la formation d'isocyanurate, d'allophanate, d'urée et de biuret¹⁶. C'est pourquoi la polyaddition est dans notre cas réalisée sans catalyseur.

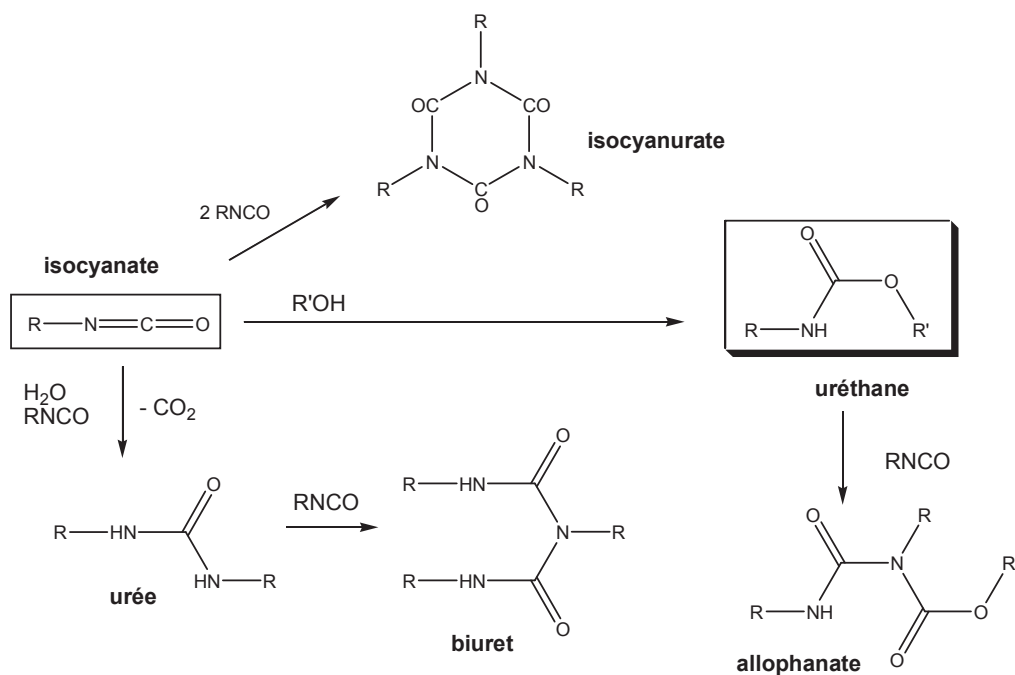


Figure 7 : Produits secondaires de l'addition d'un isocyanate et d'un alcool

En l'absence de catalyseurs, la polyaddition est effectuée en masse à température modérée afin d'éviter la dégradation du matériau par décarboxylation du polyuréthane^{14, 17}.

L'ONERA utilise l'isophorone diisocyanate ou IPDI qui permet la synthèse de polyuréthanes possédant une grande résistance à la dégradation thermique¹⁵.

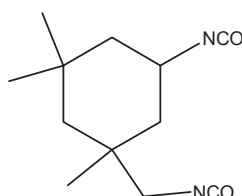


Figure 8 : Structure de l'isophorone diisocyanate

Il est à noter que les deux fonctions isocyanate ne sont pas équivalentes : l'une est primaire et l'autre secondaire. On peut donc s'attendre a priori à ce qu'elles n'aient pas la même réactivité.

Le triol additionné (dans le cas des polymères dihydroxytélechéliques) est le 2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol (ou EHMPD). Les fonctions alcool de ce triol sont les toutes trois primaires, elles sont donc très réactives et ont une réactivité identique.

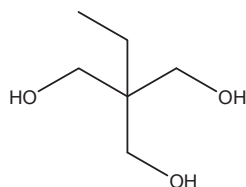


Figure 9 : Structure du 2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol

5.3. Mesure de viscosité

5.3.1. Principe de la méthode

Dans un premier temps il est primordial de déterminer le domaine de linéarité des polymères étudiés. Pour ce faire la valeur des modules est mesurée en balayant en contrainte à une (ou plusieurs) fréquence(s) donnée(s). Les valeurs de G' et G'' sont stables jusqu'à une contrainte critique au-dessus de laquelle on observe une chute dans la valeur des modules. Le polymère n'est ainsi plus dans le domaine de linéarité : les propriétés mécaniques du polymère se trouvent alors influencées par les valeurs imposées par l'appareil de mesure.

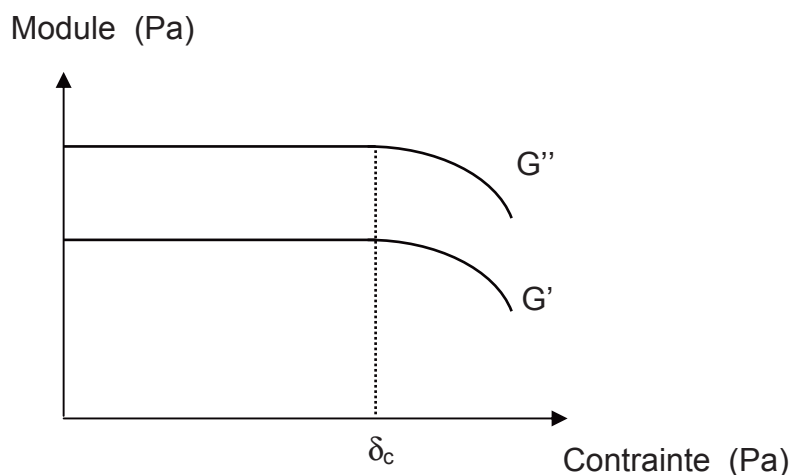


Figure 10 : Détermination graphique du domaine de linéarité

Expérimentalement, un rhéomètre à contrainte imposée (σ), constitué d'un mobile tournant à la vitesse angulaire Ω_0 et d'un plan fixe est utilisé. Une fréquence ω et Ω_0 sont imposés et le rhéomètre mesure la valeur du couple, un algorithme permet à l'appareil d'en déduire la valeur des modules G' et G'' .

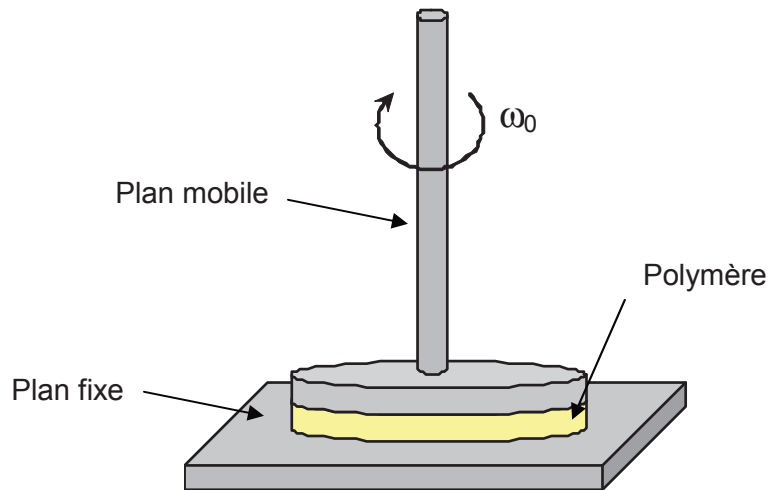
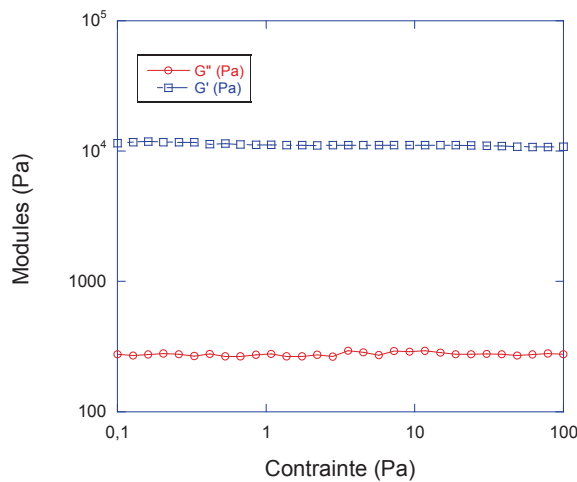


Figure 11 : Rhéomètre avec géométrie plan-plan

Comme on peut le voir sur les rhéogrammes **Figure 12** (cas du PBHT et du PIB), la contrainte critique de tous les polymères est au dessous de 100 Pa.

a) Polyisobutylène



b) PBHT

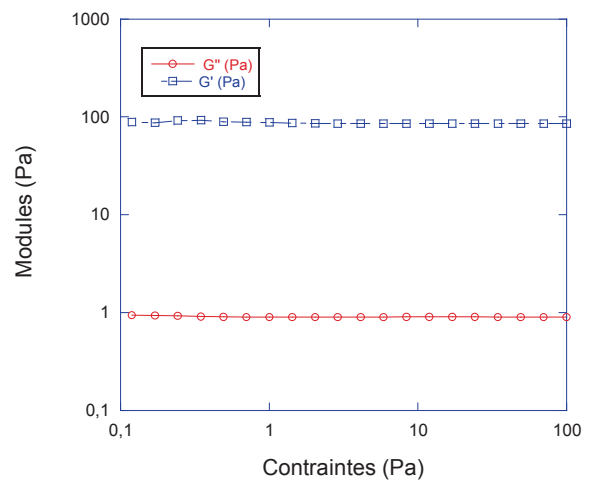


Figure 12 : Détermination de la contrainte critique du a) Polyisobutylène et du b) PBHT pour $\omega=1 \text{ rad.s}^{-1}$

Une fois la contrainte critique connue, la seconde partie de la méthode consiste à mesurer la viscosité complexe en balayant en pulsation pour une contrainte inférieure à la contrainte critique. Dans notre cas, la contrainte est prise à 25 Pa. La valeur de la viscosité complexe est alors égale à la valeur au plateau de viscosité situé pour les faibles pulsations.

5.3.2. Résultats

Les mesures de viscosité ont tout d'abord été réalisées sur des polymères de composition et de stéréochimie variées. Nous avons ainsi comparé la viscosité à 25°C du PBHT et des polyalcénamères dihydroxytélechéliques de masse molaire proche de 3 000 g.mol⁻¹.

Tableau 2 : Valeurs de viscosité à 25°C

Polymère	$\overline{Mn}^{th}$ (g.mol ⁻¹)	η^* (Pa.s)
PBHT	3 300	10
pCOD	3 200	12
p(COD-CO) 50-50	2 900	64
pCO	3 400	108

Au point de vue de la viscosité, le pCOD (polybutadiène entièrement 1,4) présente un comportement similaire à un PBHT composé à 25% d'insaturations en 1,2. Ce résultat tend à montrer que de faibles variations de la stéréochimie n'ont que peu d'influence sur la viscosité du polymère.

La comparaison du PBHT et des polyalcénamères possédant un taux d'insaturation décroissant montre clairement que la viscosité des polymères augmente avec le pourcentage de carbone sp³. Le copolymère p(COD-CO) présente une viscosité intermédiaire à celle d'un pCOD et d'un pCO alors que sa température de transition vitreuse est inférieure à celle des deux homopolymères. L'augmentation de la viscosité semble pouvoir être attribuée au phénomène de cristallinité des échantillons comportant de longues séquences polyméthylène, susceptibles de s'organiser.

Dans une seconde série de mesures, le comportement du polyisobutylène a été comparé à celui du PBHT. Il apparaît qu'à température ambiante, la viscosité du PIB est plus de 100 fois supérieure à celle d'un PBHT ce qui pourrait rendre sa mise en œuvre difficile (mélangeage, coulée, phénomène d'adhésion). Cette viscosité importante représente un inconvénient important pour l'utilisation du polyisobutylène au regard de nos objectifs.

Tableau 3 : Valeurs de viscosité à 25°C

Polymère	$\overline{Mn}^{th}$ (g.mol ⁻¹)	η^* (Pa.s)
PBHT	3 300	10
PIB	1 800	1250

5.4. Etude expérimentale du vieillissement

5.4.1. Principe de la méthode

L'étude de la stabilité d'un polymère par rapport au processus de vieillissement a été effectuée en tenant compte du fait que la réticulation du matériau est le processus principal du vieillissement. La réticulation entraîne la formation d'un réseau. On observe alors une augmentation des masses molaires jusqu'à gélification. Le matériau passe des propriétés d'un élastomère à celle d'un thermodurcissable. Notre technique de mesure repose sur la mesure du point critique appelé **point de gel**¹⁸⁻²⁰.

Comme explicité par Winter et Chambon, lors de la formation d'un réseau, les propriétés rhéologiques du matériau changent fortement. En effet, pour un élastomère le module visqueux G'' est supérieur au module élastique G' alors qu'à l'inverse pour un thermodurcissable le module élastique G' est supérieur au visqueux G'' . Le temps de la réaction (appelé temps critique) où les courbes G' et G'' se croisent correspond au **point de gel**. Pour déterminer le point de gel, nous avons donc mesuré G' et G'' lors du vieillissement accéléré des échantillons. Le temps nommé **temps critique** correspondant à l'intersection de G' et G'' est pris comme référence propre à chaque polymère afin d'estimer sa cinétique de vieillissement.

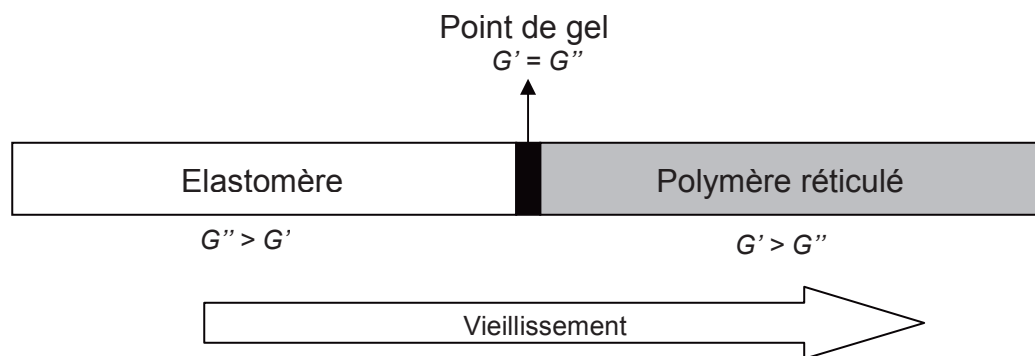


Figure 13 : Evolution des propriétés rhéologiques au cours du vieillissement

Ainsi plus le temps critique est important, plus l'échantillon met du temps à réticuler et donc plus il est stable vis-à-vis du processus de vieillissement. Le vieillissement du polymère est accéléré par chauffage, ce processus étant visualisable à une échelle de temps trop longue à température ambiante.

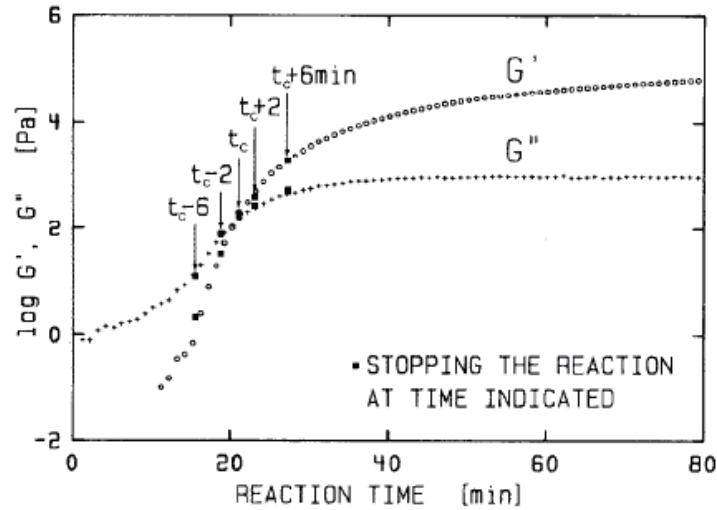


Figure 14 : Evolution des modules lors de la réticulation à fréquence constante d'un PDMS

Commereuc et al.²¹⁻²⁵ utilisent une variante de la méthode de Winter et Chambon pour déterminer ce point de gel lors de vieillissement de polymères pas irradiation UV.

Au point de gel les modules visqueux (G'') et élastique (G') dépendent de la fréquence des oscillations ω selon une loi de puissance :

$$G'(\omega) = K(1-n)\cos(n\pi/2)\omega^n$$

$$G''(\omega) = K(1-n)\cos(n\pi/2)\omega^n$$

Avec n coefficient de relaxation compris entre 0 et 1, K constante, K et n sont caractéristiques du gel et dépendent de sa structure moléculaire.

Le comportement mécanique dynamique au point de gel est donné par une relation de puissance entre modules et fréquence :

$$G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^n$$

G' et G'' dépendent de la même manière de la fréquence, ils correspondent à des droites parallèles sur un spectre de fréquences ($\log(G)$ en fonction de $\log(\omega)$).

Ainsi, au point de gel, la tangente δ est indépendante de la fréquence ω , mais dépend de n :

$$\tan \delta = G''/G' = \tan(n\pi/2)$$

Le fait que $\tan \delta$ devienne indépendante de la fréquence au voisinage du point de gel sert à sa détermination. Le tracé des courbes $\tan \delta$ pour différentes valeurs de fréquence ω , en fonction du temps d'irradiation, se caractérise par des valeurs de $\tan \delta$ qui sont concourantes à un temps correspondant au temps de gel²⁵.

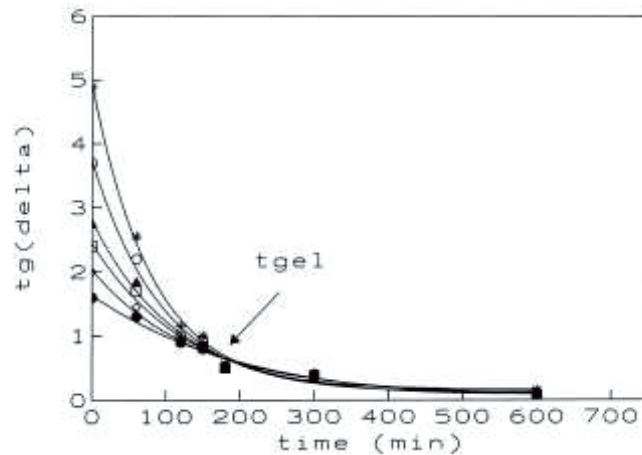


Figure 15 : Etude de l'évolution de $\tan \delta$ lors du vieillissement accéléré par exposition aux rayonnements UV d'un polyalcénamère pour différentes fréquences : $\ast=0,04$ Hz ; $\square=0,1$ Hz ; $\blacktriangle=0,4$ Hz ; $\diamond=1,0$ Hz ; $\bullet=5,0$ Hz

Une autre façon de déterminer le temps de gel²⁵ consiste à mesurer les coefficients viscoélastiques apparents n' et n'' ($G' \propto \omega^{n'}$, $G'' \propto \omega^{n''}$), en traçant les courbes G' et G'' en fonction de ω . Les courbes n' et n'' en fonction du temps d'irradiation se rejoignent et se coupent à un temps correspondant au temps de gel.

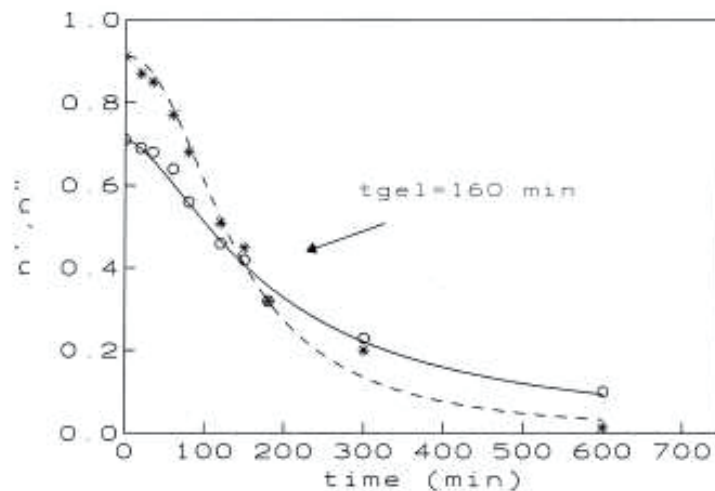


Figure 16 : Evolution des coefficients viscoélastiques apparents $n'(\ast)$ et $n''(o)$ lors du vieillissement accéléré par exposition aux rayonnements UV d'un polycycloocténamère.

Même si les dernières méthodes présentées sont plus précises, la technique d'évaluation de la stabilité que nous avons retenue est plus aisée à mettre en place et permet de juger facilement par comparaison des vitesses relatives de vieillissement des différents polymères.

5.4.2. Procédé expérimental

Les mesures sont réalisées avec une géométrie cône-plan, le polymère étant compris entre le plan fixe et le cône en rotation. La résolution des équations permet de montrer que pour un angle Ψ inférieur ou égal à 5° ; la contrainte et la vitesse de cisaillement sont alors constantes dans tout l'espace compris entre le cône et le plateau. Dans notre cas, l'angle est de 2° ce qui permet de se placer dans ce cadre. La géométrie est maintenue à 100°C par un système de régulation thermique dans le but d'accélérer le vieillissement qui prendrait des années à températures ambiante. La contrainte de cisaillement et la pulsation imposées pour mesurer les modules pris respectivement à $0,1\text{ Pa}$ et 1 rad.s^{-1} . Ces faibles valeurs ont été appliquées afin de solliciter au minimum le polymère et ne pas perturber la mesure.

5.4.3. Résultats

Une première série d'expériences a permis d'étudier l'influence de la microstructure du polybutadiène et des polyalcénamères sur leur stabilité. Ces mesures nous permettront de valider ou non l'approche que nous avons adoptée lors de la synthèse de polyalcénamères c'est-à-dire dans un premier temps diminuer le taux d'insaturations 1,2 et dans un deuxième temps diminuer le taux d'insaturations 1,4. Enfin, nous avons étudié le comportement du polyisobutylène vis-à-vis du vieillissement.

5.4.3.1 Influence du taux d'insaturations 1,2

La bibliographie indique que les insaturations 1,2 sont les principales responsables de la réticulation par vieillissement du polybutadiène. Pour confirmer ces études et valider notre méthode de mesure de stabilité, nous avons étudié le PBHT et un pCOD dihydroxytélchélique de masse molaire identique. Ces deux polymères diffèrent principalement par leur microstructure puisque le PBHT contient environ 25% de liaisons vinyliques pendantes alors que le pCOD correspond à un polybutadiène 100% 1,4.

Tableau 4 : Caractéristiques des polymères étudiés

Polymère	$\overline{Mn_{th}}$ (g.mol^{-1})	% d'unités 1,4	Temps critique (min)
PBHT	3 000	75	150
pCOD	3 300	100	175

Le temps de gel du PBHT est inférieur à celui du pCOD, ce qui confirme les données bibliographiques. Plus un polybutadiène contient d'unités 1,2 plus il est sensible au vieillissement. La sensibilité des motifs vinyliques pendants par rapport au phénomène de réticulation pourrait être expliquée par des facteurs stériques. Les motifs 1,2 sont plus facilement accessibles et sont donc plus réactifs que les doubles liaisons 1,4 internes.

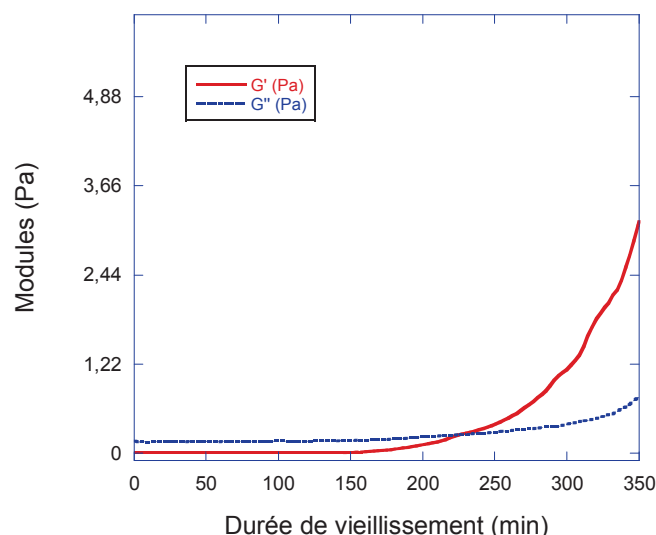


Figure 17 : Evolution des modules lors du vieillissement du mélange p(COD-CO) 50-50

Cette stabilité accrue vis-à-vis du vieillissement souligne l'intérêt de la synthèse d'un pCOD dihydroxytélechélique par rapport au PBHT utilisé au niveau industriel.

5.4.3.2 Influence du taux d'insaturations 1,4

La technique d'évaluation de stabilité a ensuite été utilisée pour caractériser les polyalcénamères synthétisés **Chapitre II**. Cette étude est effectuée pour déterminer l'influence du taux de doubles liaisons 1,4 au sein des homopolymères et des copolymères. Ces polymères peuvent être considérés comme des copolymères d'éthylène et de butadiène totalement 1,4. Or le polyéthylène subit lui aussi un vieillissement par photo-oxydation suivi d'une réticulation en compétition avec un processus de scission de la chaîne.

Afin de s'abstenir de l'influence des bouts de chaînes nous avons effectué les analyses sur des polyalcénamères de masse molaire plus élevée (environ 25 000 g.mol⁻¹).

Tableau 5 : Caractéristiques des polymères étudiés

Polymère	$\overline{Mn}$ th (g.mol ⁻¹)	% C sp ²	Temps critique (min)
pCOD	20 000	50,00	175
p(COD-CO) 75-25	19 000	43,75	190
p(COD-CO) 50-50	25 000	37,50	215
p(COD-CO) 25-75	23 000	31,25	255
pCO	30 000	25,00	295

On remarque que tous les polymères étudiés présentent une stabilité accrue par rapport au PBHT. La stabilité est améliorée par la diminution de taux de doubles liaisons 1,4. Le temps de gel pour le pCO est 1,7 fois plus important que celui d'un pCOD qui possède deux fois plus de doubles liaisons. Ces résultats confirment le rôle prépondérant des deux types d'insaturations dans le processus de vieillissement. La réticulation des polyalcénamères est donc ralentie par l'absence d'insaturations. Les enchaînements CH₂ ne joueraient donc qu'un rôle secondaire dans le mécanisme de la réticulation. La tenue au vieillissement du pCDD qui ne comporte que très peu de carbone sp² (16,7%) est ainsi plus proche de celui d'un polyéthylène que d'un polybutadiène.

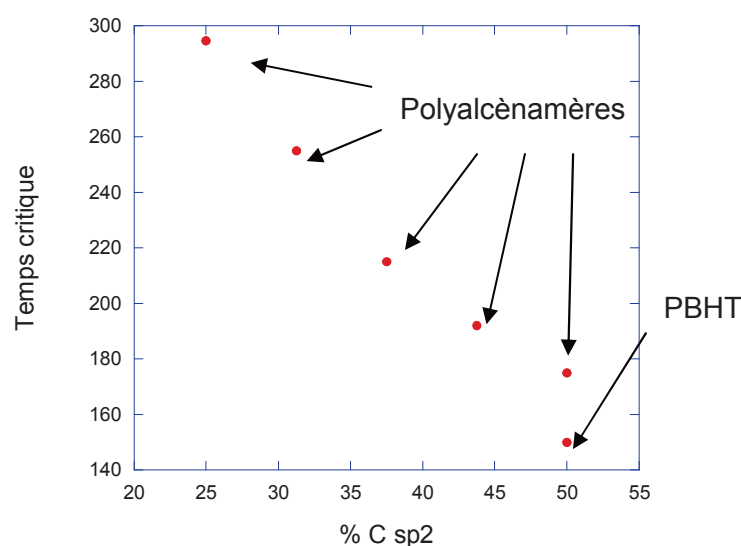


Figure 18 : Temps de gel à 100°C en fonction de la nature du polymère

5.4.3.3 Cas du polyisobutylène

Le mécanisme de vieillissement à haute température du polyisobutylène se caractérise par une dépolymérisation de la chaîne²⁶⁻³⁴. Ce vieillissement aboutit à une diminution des masses

molaires, à une augmentation de la polymolécularité et à la formation de l'isobutylène et de produits volatiles. Le processus de vieillissement du PIB ne conduit donc pas à la formation d'un réseau. Notre technique de mesure n'est donc pas, *a priori*, appropriée pour mesurer la résistance du polyisobutylène puisqu'elle est basée sur la réticulation du matériau testé. Nous avons tout de même testé le PIB dihydroxytélechélique afin de vérifier cette limitation et d'examiner si dans ce cas on a une variation de la viscosité ou de la valeur des modules en fonction du temps qui serait attribuable à une fragmentation des chaînes.

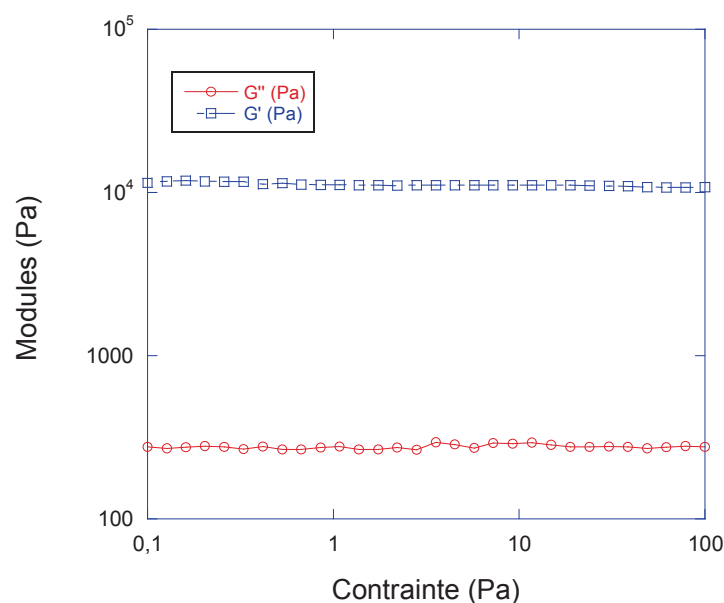


Figure 19 : Evolution des modules lors du vieillissement du PIB (T=100°C)

Comme l'illustre la figure ci-dessus, les courbes du module élastique et du module visqueux ne se croisent pas même après 12 heures à 100°C. Le matériau garde ses propriétés élastiques, ce qui est très intéressant si l'on tient compte de notre cahier des charges. En parallèle à ces mesures du G' et du G'' , la viscosité du matériau a également été mesurée pendant cette expérience de vieillissement accéléré.

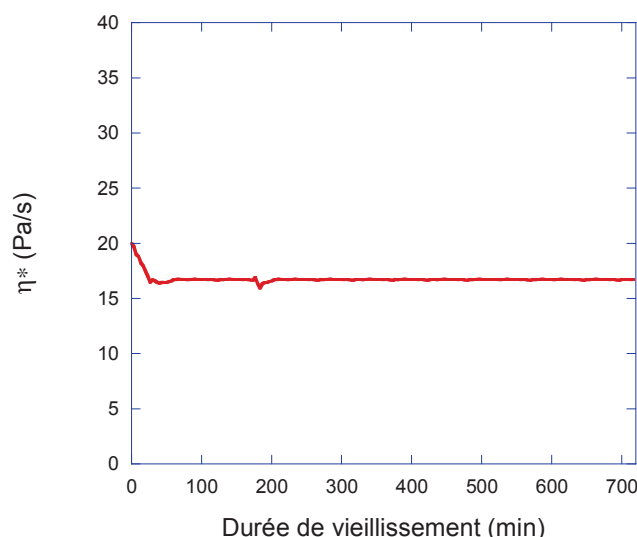


Figure 20 : Suivi de la viscosité du PIB durant le vieillissement accéléré (T=100°C)

On remarque que la viscosité du polymère varie très peu avec le temps. La légère baisse de viscosité mesurée en début de réaction est attribuée à la montée en température du polymère de 20°C à 100°C qui fluidifie le matériau. La dépolymérisation de la chaîne par vieillissement qui devrait entraîner une diminution de la viscosité, n'est pas observée ici. Il semble donc que sur notre échelle de temps et pour la température d'étude (100°C) l'échantillon de PIB ne subit pas d'altérations significatives. Cette observation est en accord avec les études de Sawaguchi²⁸⁻³⁰ où des très hautes températures (supérieures à 300°C) sont appliquées pour effectuer l'étude mécanistique de la dégradation des PIB.

5.5. Cas du mélange PBHT – Polyisobutylène dihydroxytélechélique

5.5.1. Introduction

La stratégie retenue dans cette partie est basée sur la synthèse et la caractérisation de polyuréthanes formulés à partir de mélanges composés de PBHT et de polyisobutylène dihydroxytélechélique. Les expériences précédentes ont montré que :

- Le PBHT vieillit rapidement alors que le PIB est très stable
- Le PIB a une viscosité plus de 100 fois supérieure à celle du PBHT
- Les deux polymères possèdent une faible Tg

Notre objectif est d'associer la faible viscosité du PBHT et l'importante stabilité du polyisobutylène afin d'obtenir des PU présentant des caractéristiques répondant aux contraintes imposées par une application dans le domaine des propergols.

5.5.2. Mesure de viscosité

A température ambiante, alors que le PBHT est un liquide peu visqueux, le polyisobutylène dihydroxytélechélique qui nous a été fourni est une cire collante qui flue difficilement. Ces observations nous ont motivés pour comparer la viscosité des deux polymères avec celle de leur mélange.

Tableau 6: Viscosité des mélanges PBHT-PIB

% massique de PIB dans le mélange	η^* (Pa.s)
0	10
10	11
25	17
50	60
75	350
90	850
100	1250

Il est à noter que nous avons (cf. **Paragraphe 5.3.2.**) observé que le polyisobutylène possède une viscosité plus de 100 fois supérieure à celle du PBHT à température ambiante. L'addition de PBHT dans une matrice polyisobutylène entraîne une forte diminution de la viscosité.

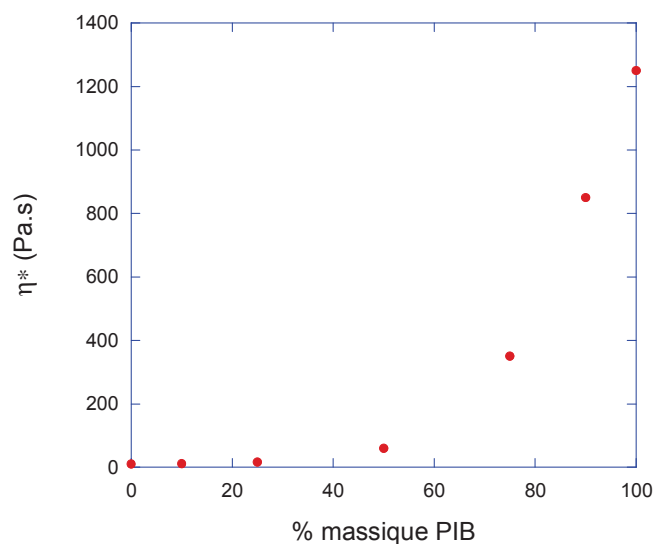


Figure 21 : Evolution de la viscosité avec la proportion de PIB dans le mélange

Par exemple, dans le cas d'un mélange contenant 75% en masse de PIB et 25% en masse de PBHT, la viscosité mesurée est réduite d'un facteur quatre par rapport à l'échantillon de PIB seul. A l'inverse, la viscosité du PBHT est augmentée après ajout de polyisobutylène. Néanmoins, cet effet est plus faible, la viscosité de l'échantillon comprenant 25% en masse de PIB étant moins de deux fois supérieure à celle d'un PBHT seul.

Il est donc possible de jouer sur la viscosité du mélange en modifiant la composition de ce dernier, ceci qui peut être intéressant et peut permettre l'utilisation de ces mélanges comme précurseurs de polyuréthanes. Pour notre application qui nécessite notamment une faible viscosité, afin de pouvoir aisément mélanger polymères et poudres explosives, on peut envisager l'utilisation des systèmes comportant jusqu'à 50% en masse de PIB. La viscosité n'étant alors que de 60 Pa.s à comparer avec les 10 Pa.s du PBHT seul.

5.5.3. Température de transition vitreuse

5.5.3.1. Mélange des homopolymères

Les thermogrammes AED des mélanges de PBHT et PIB présentent deux changements d'état relatifs à des températures de transition vitreuse. Ce phénomène démontre l'incompatibilité des deux polymères qui ne sont pas miscibles (présence de deux phases dans le matériau).

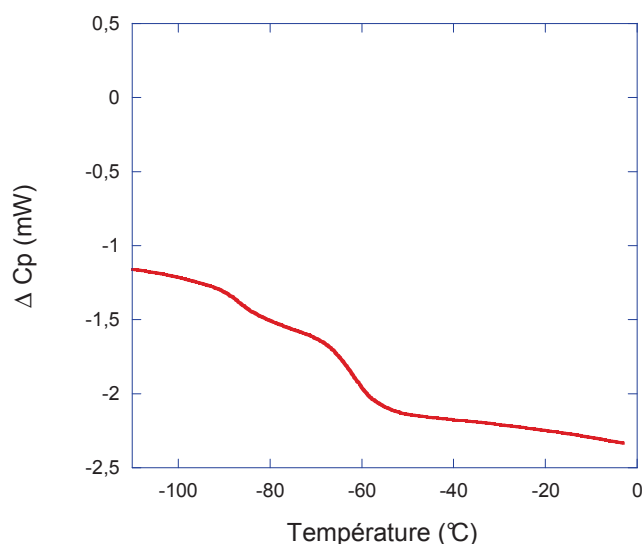


Figure 22 : Courbe AED du mélange PBHT-PIB (75-25 % en masse)

Le mélange caractérisé par AED n'est donc pas homogène et constitué de microdomaines. L'évolution des valeurs des deux Tg du mélange en fonction de la composition en PBHT et en PIB a été mesurée.

Tableau 7 : Valeurs des Tg pour différents mélanges PBHT-PIB

% massique de PIB dans le mélange	Tg1 (°C)	Tg2 (°C)
0		-80
10		-83
25	-62	-88
50	-61	-87
75	-62	-89
90	-61	
100	-55	

Les Tg des microdomaines sont comprises entre -95°C et -65°C et sont respectivement attribuées à la phase comportant du PBHT en majorité et du PIB en majorité. L'absence de données relatives à la transition de la phase en défaut pour les mélanges comportant 10% en masse d'un polymère est due à la faiblesse du signal sur le thermogramme.

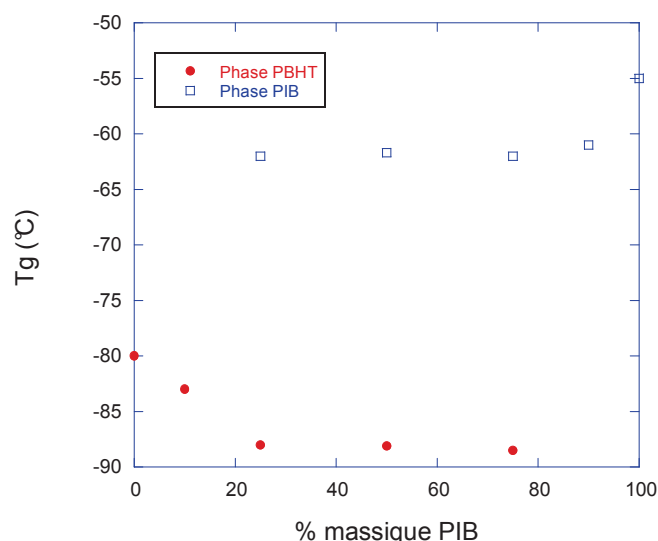
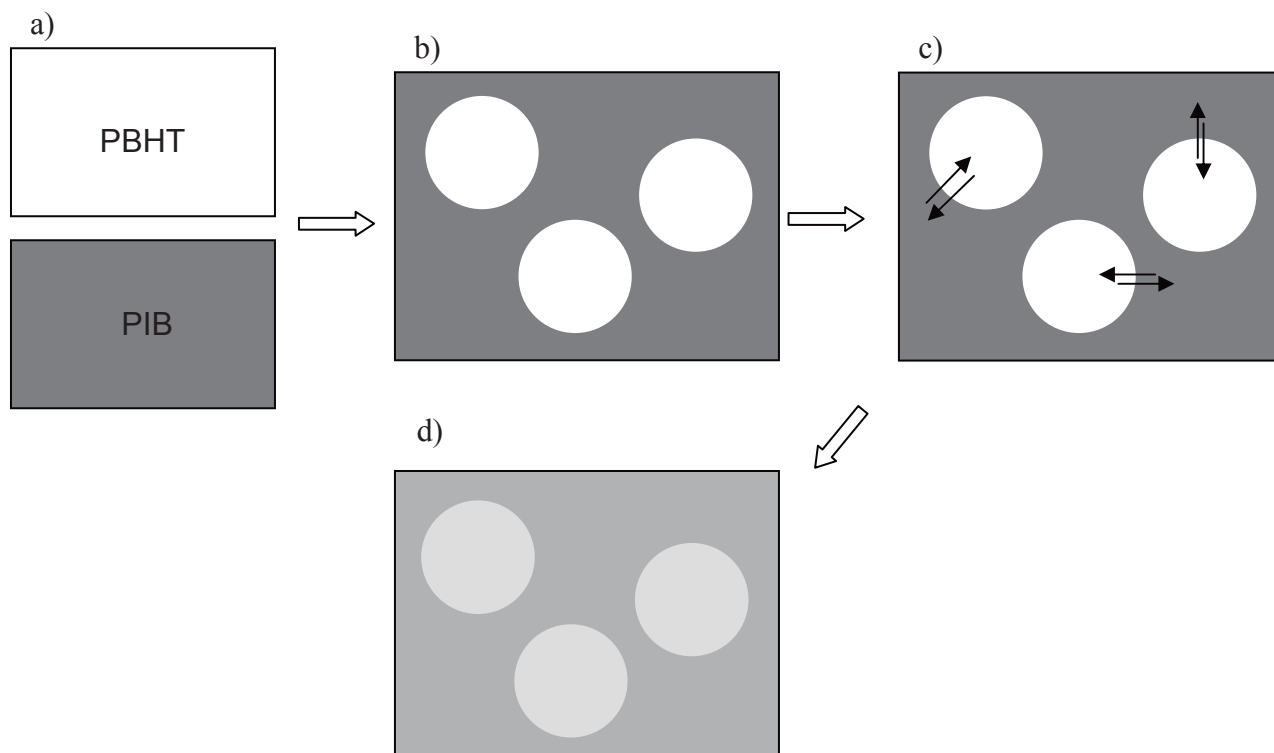


Figure 23: Evolution des Tg du mélange PBHT-PIB

Pour des compositions supérieures à 10% en masse les Tg sont indépendantes de la composition du mélange. Parallèlement, la température de transition vitreuse de chaque phase est inférieure à la Tg de l'homopolymère correspondant. Après mélange a) les deux polymères étant immiscibles, il y a séparation de phase dans le mélange b). Il s'ensuit la diffusion d'une petite partie d'un polymère après mélange (a) dans la phase comprenant majoritairement le polymère antagoniste (b). Le polymère dissous joue ainsi le rôle de plastifiant et tend à diminuer la température de transition vitreuse par augmentation du volume libre entre les chaînes (c).



5.5.3.2. Réseaux polyuréthanes

Le comportement thermomécanique des polyuréthanes formulés à partir de mélanges de PBHT et de PIB a ensuite été étudié par AED.

Tableau 8 : Valeurs des Tg pour différents PU formulés à partir de mélanges PBHT-PIB

% massique de PIB dans le mélange	Tg (°C)
0	-73
10	-76
25	-72
50	-73
75	-74
90	-75
100	-47

Contrairement aux mesures effectuées sur les homopolymères, la température de transition vitreuse des réseaux polyuréthanes est indépendante de la composition du mélange et sensiblement égale à la Tg du réseau formulé à partir du PBHT seul.

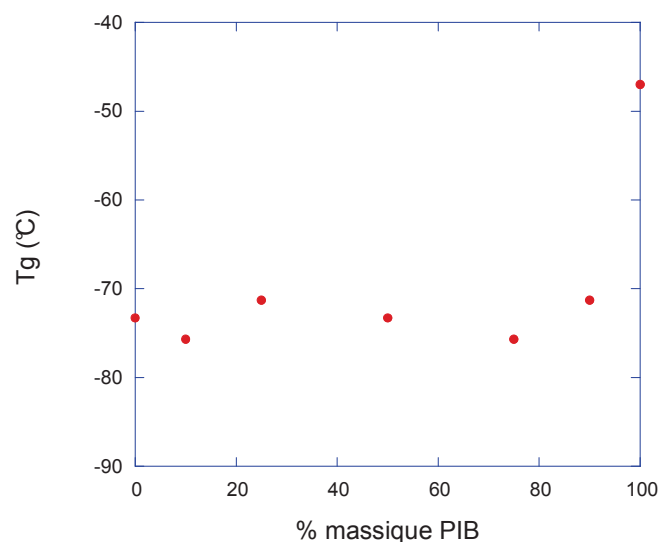


Figure 24 : Evolution des Tg des polyuréthanes formulés à partir de mélanges PBHT-PIB

La valeur mesurée est d'environ -72°C ce qui est conforme à la température imposée par notre application. Seul le polyuréthane issu de la réactivité du PIB présente une Tg différente. Contrairement au cas des mélanges de polymères, la création de liaisons chimiques entre les chaînes lors de la formation des réseaux tend à une homogénéisation des échantillons. La formation de microdomaines par diffusion des polymères est ainsi limitée par l'abaissement de la mobilité des chaînes lors de la création du polyuréthane.

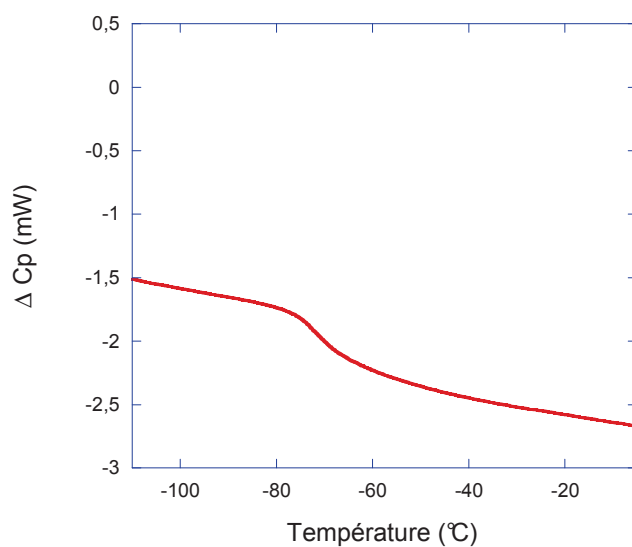


Figure 25 : Courbe AED du polyuréthane formulé à partir d'un mélange PBHT-PIB (75 - 25 % en masse)

5.5.4. Etude expérimentale du vieillissement

La tenue au vieillissement des mélanges PIB-PBHT a ensuite été effectuée avec des protocoles de mesures identiques à ceux présentés précédemment. Les résultats sont référencés dans le **Tableau 9** suivant.

Tableau 9 : Valeurs du temps critique pour différents mélanges PBHT-PIB

% massique de PIB dans le mélange	Temps critique (min)
0	175
10	210
20	280
30	383
40	587
50	800
60	1100

Comme l'illustre le graphique ci-après, l'augmentation de la proportion de PIB dans le mélange entraîne une augmentation importante du temps de gel. Les formulations comportant du PIB présentent une meilleure stabilité vis-à-vis du processus de vieillissement, stabilité qui augmente avec le pourcentage de PIB introduit. La stabilité du PBHT est doublée et triplée par un ajout de PIB valant respectivement 30% et 40% massique.

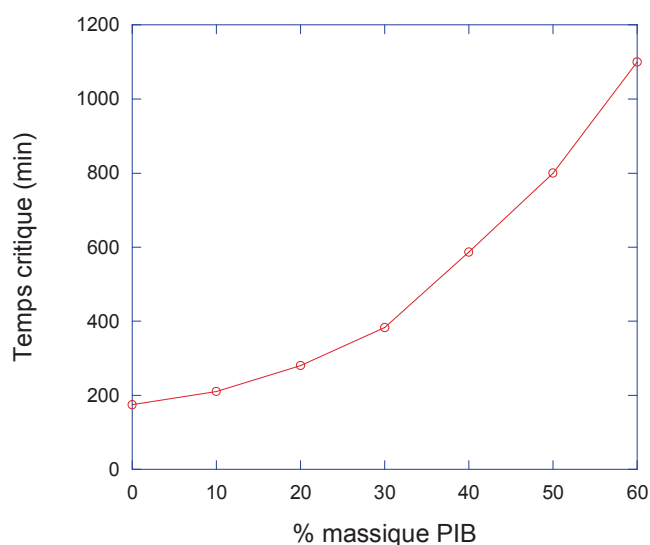


Figure 26 : Evolution du temps de gel avec la proportion de PIB dans le mélange PBHT-PIB

A titre comparatif, un mélange PIB-PBHT comportant 20% massique de PIB présente un temps critique similaire à celui d'un pCO. Cependant, contrairement au polyalcénamère, le mélange d'élastomères ne possède aucune cristallinité.

5.6. Bilan

La synthèse de polyalcénamères entraîne une amélioration de la stabilité par la diminution de la proportion des motifs sensibles au vieillissement. Les viscosités mesurées sont de plus conciliables avec une mise en œuvre aisée des polymères. Comme nous l'avons démontré précédemment, ce type de polymère souffre cependant de la présence de cristallinité.

L'ajout de polyisobutylène dihydroxytéléchélique au sein du PBHT n'est quant à lui pas limité par le problème de cristallinité en raison le caractère amorphe du PIB. Au point de vue des propriétés, alors que l'ajout de PIB permet l'augmentation de la stabilité la présence de PBHT entraîne une diminution de la viscosité du polyisobutylène. Les mesures effectuées sur les réseaux ont démontré que les T_g restent inférieures à -60°C ce qui satisfait les contraintes imposées par l'utilisation visée dans ce manuscrit. Les mélanges de PBHT et de PIB offrent une excellente réponse à notre application aérospatiale. A ce titre, comme le montre le tableau suivant, le mélange comportant 30% massique de polyisobutylène conviendrait parfaitement au cahier des charges. On peut même envisager l'utilisation de mélanges comportant des pourcentages de PIB différents pour d'autres applications (adhésifs, joints....) selon les propriétés du matériau souhaitées.

Tableau 10 : Caractéristiques du PU formulé à partir d'un mélange PBHT-PIB (70-30 % massique)

Tg PU ($^\circ\text{C}$)	-72
Temps critique (min)	383 (PBHT 175)
Viscosité (Pa.s)	25 (PBHT 10)
Fonctionnalité moyenne	2,2
Masse molaire moyenne (g.mol^{-1})	2500
Cristallinité	Aucune

5.7. Bibliographie

1. Pinazzi, C.; Legeay, G.; Brosse, J. C., *J. Polym. Sci. Symp.* **1973**, 42, 11.
2. Pinazzi, C.; Legeay, G.; Brosse, J. C., *Makromolecular Chemie* **1975**, 176, (9), 2509.
3. Pinazzi, C.; Legeay, G.; Brosse, J. C., *Makromol Chem* **1975**, 176, (5), 1307-1322.
4. Binder, J. L., *Ind. Eng. Chem.* **1954**, 46, 1727-1730.
5. Kennedy, J., *Cationic Polymerization of Olefins* **1978**, 111.
6. Kennedy, J. P.; Marechal, E., *Cationic Polymerization* **1982**.
7. Mishra, M. K.; Kennedy, J. P., *Functional Polymers for Emerging Technologies* **1995**.
8. Chang, V. S. C.; Kennedy, J. P., *Polymer Bulletin* **1982**, 8, (2-4), 69-74.
9. Kennedy, J. P.; Lackey, J., *Journal of Applied Polymer Science* **1987**, 33, (7), 2449-2465.
10. Kennedy, J. P., *Journal of Elastomers and Plastics* **1985**, 17, (1), 82-88.
11. Kennedy, J. P. In *SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF POLYISOBUTYLENE-BASED POLYURETHANES*, 1983; 1983; pp 514-516.
12. Bayer, O., *Angew Chem* **1947**, A59, 275.
13. Eroglu, M. S., *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 70, (6), 1129-1135.
14. Špiřková, M.; Matejka, L.; Hlavata, D.; Meissner, B.; Pytela, J., *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 77, (2), 381-389.
15. Coutinho, F. M. B.; Delpech, M. C.; Alves, T. L.; Ferreira, A. A., *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 81, (1), 19-27.
16. Chattopadhyay, D. K.; Raju, K. V. S. N., *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2007**, 32, (3), 352-418.
17. Abadie, M. J. M.; Satibi, L., *European Polymer Journal* **1987**, 23, (3), 223-228.
18. Winter, H. H.; Chambon, F., *Journal of Rheology* **1986**, 30, (2), 367-382.
19. Winter, H. H.; Morganelli, P.; Chambon, F., *Macromolecules* **1988**, 21, (2), 532-535.
20. Chambon, F.; Petrovic, Z. S.; MacKnight, W. J.; Winter, H. H., *Macromolecules* **1986**, 19, (8), 2146-2149.
21. Kumar, A.; Commereuc, S.; Verney, V., *Polymer Degradation and Stability* **2004**, 85, (2), 751-757.
22. Kumar, A.; Commereuc, S.; Verney, V., *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 81, (2), 333-339.
23. Commereuc, S.; Verney, V., *Polymer Degradation and Stability* **2002**, 78, (3), 561-569.
24. Commereuc, S.; Gonon, L.; Verney, V., *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2000**, 6, (1-2), 59-74.

25. Commereuc, S.; Bonhomme, S.; Verney, V.; Lacoste, J., *Polymer* **2000**, 41, (3), 917-923.
26. Sawaguchi, T.; Seno, M., *Polymer* **1998**, 39, (18), 4249-4259.
27. Sawaguchi, T.; Seno, M., *Polymer Degradation and Stability* **1996**, 54, (1), 33-48.
28. Sawaguchi, T.; Seno, M., *Polymer Journal* **1996**, 28, (5), 392-399.
29. Sawaguchi, T.; Seno, M., *Polymer* **1996**, 37, (25), 5607-5617.
30. Sawaguchi, T.; Seno, M., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1996**, 34, (17), 3625-3629.
31. Sawaguchi, T.; Ikemura, T.; Seno, M., *Polymer* **1996**, 37, (24), 5411-5420.
32. Sawaguchi, T.; Seno, M., *Polymer Degradation and Stability* **1996**, 54, (1), 23-32.
33. Sawaguchi, T.; Seno, M., *Polymer* **1996**, 37, (16), 3697-3706.
34. Sawaguchi, T.; Ikemura, T.; Seno, M., *Macromolecular Chemistry and Physics* **1996**, 197, (1), 215-222.

6. Partie expérimentale

6.1. Préparation des réactifs et solvants

6.1.1. Solvants

Le dichlorométhane le THF et le CH_2Cl_2 est conservé sur CaH_2 . Il est distillé puis dégazé et ensuite stocké sous atmosphère d'azote.

6.1.2. Monomères

Les cyclooléfines sont conservées sur CaH_2 . Elles sont distillées puis dégazées. Elles sont ensuite stockées sous atmosphère d'azote.

6.1.3. Agent de transfert

Du 2-butène-1,4-diol commercial (Sigma Aldrich France) est utilisé. Le butène diacétate est conservé sur CaH_2 . Il est distillé et dégazé puis stocké sous atmosphère d'azote.

6.1.4. Complexes amorceurs

Les complexes carbéniques de Grubbs de 1^{ère} génération et 2nd génération commerciaux (Sigma Aldrich France) ont été utilisés. Il est stocké en boîte à gant.

6.1.5. Polymères

Les échantillons de poly(éthylène-*co*-butadiène), le PBHT R45 et le polyisobutylène dihydroxylé chélique ont été fournis respectivement par Monsieur Christophe Boisson du LCPP, L'ONERA et l'entreprise BASF. Ces polymères sont stockés dans le frigo sous atmosphère d'azote.

6.2. Techniques de polymérisation et fragmentation

6.2.1. ROMP du COD ou du COE en présence de butène diacétate

Les ROMP du cyclooctadiène et du cyclooctène ont été réalisées de la même façon. Nous décrirons ici une polymérisation typique du cyclooctadiène.

En boîte à gant, le cyclooctadiène (5 mL, $4 \cdot 10^{-2}$ mol) et le butène diacétate (0,15 mL, $9 \cdot 10^{-3}$ mol, 1/44 équivalent) sont introduits dans un ballon préalablement flammé sous vide. 6 mL de dichlorométhane sont ajoutés. Le complexe de Grubbs (4 mg, $4,9 \cdot 10^{-6}$ mol, 10^{-4} équivalent) est ensuite introduit sous forme de poudre. Les parois du ballon sont rincées avec 5 mL de

CH_2Cl_2 . La solution est mélangée (agitation magnétique) à température ambiante pendant une vingtaine d'heures. La polymérisation est arrêtée par désactivation du milieu réactionnel par précipitation du polyalcènemère dans une solution de méthanol acide (HCl/MeOH 1/10).

Le polymère est lavé ensuite avec une solution de méthanol acide, puis avec du méthanol pur. Il est ensuite séché sous vide. L'absence de monomère résiduel est contrôlée par CPV.

6.2.2. Copolymérisations statistiques

Les copolymérisations statistiques en ROMP sont toutes réalisées de la même façon. Nous ne décrivons qu'un exemple, la copolymérisation du COE et du CDD en quantité égale

En boîte à gant, dans un ballon préalablement flammé, on introduit le COE (1,3 mL, 0,01 mol), le CDD (2,4 mL, $1,2 \cdot 10^{-2}$ mol), le butène diacétate (0,3 mL, $2 \cdot 10^{-3}$ mol). Le complexe de Grubbs est ensuite ajouté (2 mg, 0,24 mol, 10^{-4} équivalent) et les parois sont rincées avec 0,5 mL de dichlorométhane. Le mélange est agité à température ambiante pendant une vingtaine d'heures. Le copolymère est précipité dans une solution de méthanol acide (HCl/MeOH 1/10).

Le polymère est lavé avec une solution de méthanol acide, puis avec du méthanol pur. Il est ensuite séché sous vide. Afin d'éliminer le monomère résiduel, le polymère est dissous dans une quantité suffisante de dichlorométhane, puis cette solution est distillée sous pression réduite. L'absence de monomère résiduel est contrôlée par CPV.

6.2.3. Fragmentation de copolymère

Sous la hotte, des copeaux du polymère sont introduits dans un ballon. Sous vive agitation, du dichlorométhane est peu à peu ajouté. Un second ballon est mis sous vide. En boîte à gants, le catalyseur est directement ajouté dans le ballon. Sous la hotte, le solvant est additionné. Après cette étape, les contenus des deux ballons sont mélangés. Le milieu réactionnel est mis sous vide et laissé sous la hotte, sous agitation magnétique (700 rpm) et à température ambiante (environ 20°C) pendant 24 heures. Le contenu du ballon est versé dans un bêcher de 250 mL contenant la solution de neutralisation. Le dépôt visqueux est lavé trois fois par du MeOH. Chaque addition est suivie par un temps d'attente de 30 minutes.

Après extraction des solvants sous vide, le polymère est dissout dans du THF. La déprotection a lieu par addition d'un mélange MeONa/MeOH , la solution est agitée pendant 2 heures. Après cette période, un mélange MeOH/HCl est ajouté. Cette solution est laissée pendant 5 heures sous hotte. La « poudre » obtenue est lavée trois fois avec une solution de méthanol. Au final, les traces de solvants résiduels sont extraites sous vide.

6.2.4. Déprotection

Les groupements acétate sont éliminés en milieu basique. Le polymère est dissout dans du THF. Une solution de méthanoate de sodium dans le méthanol est ajoutée. On observe parfois une légère précipitation, il est nécessaire de rajouter quelques mL de THF. Le mélange est agité environ 2 heures à température ambiante. Le polymère est alors précipité dans une solution de méthanol acide. Il est ensuite lavé 3 fois avec une solution de méthanol pur. Si le polymère protégé n'a pas été isolé, l'absence de monomère résiduel est contrôlée par CPV. Dans le cas d'un polymère contenant du CDD, le polymère dissout dans du dichlorométhane est purifié par distillation comme décrit précédemment.

6.2.5. Préparation de réseaux polyuréthanes

Le PBHT (10 g, masse molaire moyenne = 3300 g/mol, $3,03 \cdot 10^{-3}$ mol, $n_{OH} = 6,96 \cdot 10^{-3}$ mol). 0,73 mL de diisocyanate ($M = 222,28$ g/mol, $d = 1,058$, $3,48 \cdot 10^{-3}$ mol, $n_{NCO} = 6,96 \cdot 10^{-3}$ mol) sont ajoutés et mélangé à température ambiante pendant 30 minutes environ. Le mélange est coulé dans un moule, qui est placé à l'étuve (60°C).

6.3. Techniques de caractérisation des polymères

6.3.1. Chromatographie phase gazeuse (CPV)

Les analyses par chromatographie phase gazeuse ont permis le suivi cinétique de la conversion en COD, COE et butène diacétate ; ainsi que les quantités de cyclohexène présentes durant les fragmentations.

L'appareil utilisé est un Varian 33650 et est équipé d'une colonne capillaire type BP1 apolaire (30 mètres) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) relié à un logiciel d'intégration Varian Star 4.0 Le programme d'analyse utilisé est le suivant : $T_{injecteur} = 250^{\circ}\text{C}$, $T_{détecteur} = 280^{\circ}\text{C}$, $t_{initiale\ colonne} = 50^{\circ}\text{C}$, gaz vecteur N_2 , durée d'analyse 41 min, montée en température $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

6.3.2. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les masses molaires moyennes en nombre $\overline{M}_n$ des différents polymères obtenus ont été mesurées par SEC. Le calcul est basé sur un étalonnage de l'appareil établi à partir de standards PS, PIB ou PI. L'appareillage se compose d'une pompe Jasco (880-PU) avec un débit de 1ml/min, de trois colonnes TSK en série (G2000HXL, G3000HXL, G4000HXL), d'un détecteur réfractométrique VARIAN (star 9040) et d'un spectromètre U.V. d'une

longueur d'onde de 254 nm VARIAN (Prostar 340). L'éluant est le THF et l'analyse se fait à température ambiante.

6.3.3. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les RMN ^1H et ^{13}C ont été réalisés avec un appareil Brüker AC200 à la fréquence de résonance pour le proton de 400MHz et pour le carbone de 100MHz. Les échantillons de polymères sont dissous dans le chloroforme deutéré (CDCl_3).

6.3.4. Analyses AED

Les thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC) des polyalcènammères et des polyuréthanes ont été réalisés respectivement par un appareil TA DSCQ100 sous courant continu d'un mélange azote-hélium. Les calibrages ont été établis à partir d'un échantillon d'indium ($T_m=156,6^\circ\text{C}$, $\Delta H_m=28,4 \text{ J/g}$). Une vitesse de montée et de descente en température de 10°C/min a été choisie. Trois passages sont effectués (montée en température – descente en température – montée en température) et ce sont les données correspondant à la dernière montée qui sont prises en compte pour la mesure des propriétés thermomécaniques des matériaux.

6.3.5. Rhéologie

Lors de cette étude rhéologique, nous avons donc étudié en détail les courbes G' et G'' ainsi que la viscosité. Toutes les mesures de modules ont été effectuées par analyse dynamique dans le domaine linéaire, domaine dans lequel les propriétés rhéologiques sont indépendantes de la sollicitation mécanique. La température est régulée par un thermostat à bain d'huile Phoenix de marque ThermoHaake.

Pour les mesures effectuées, une géométrie plan-plan (rhéomètre rotatif, RS 300) a été utilisée pour confiner les préparations de gel tout en limitant l'influence de la gravité. Les polymères ou mélanges de polymères sont étudiés en masse.

6.3.6. MALDI-TOF

Les mesures de MALDI-TOF ont été effectuées par Christelle Absalon, ingénieur au CESAMO sur un appareil Bruker REFLEX III. La technique consiste à ioniser les chaînes polymères dispersées dans une matrice organique (dithranol) contenant un agent de cationisation (trifluoroacétate d'argent) pour permettre leur désorption dans un champ électrique. La masse molaire du polymère est déterminée par le temps de vol, c'est à dire le temps qui est nécessaire au polymère après sa désorption pour aller de la cible au détecteur. Cette technique permet la détection des masses molaires des chaînes polymères au g/mol près. Une population de polymère est caractérisée par une série de pics distants de la masse de l'unité monomère.

Conclusion générale

La problématique de vieillissement des polymères hydrocarbonés insaturés abordée dans ce manuscrit s'inscrit bien entendu dans une perspective d'application mais l'approche retenue a consisté à examiner les aspects fondamentaux et notamment mécanistiques liés à cette étude. C'est dans ce cadre que nos travaux ont été menés afin de proposer des alternatives au PBHT. Ce dernier, malgré des problèmes de stabilité dans le temps reste un polymère présentant des propriétés et des caractéristiques quasi idéales pour une utilisation en tant que le liant élastomère pour carburants solides.

La partie synthèse de nos travaux s'est particulièrement axée sur l'utilisation de la métathèse pour accéder à de polymères hydrocarbonés fonctionnels. Cette chimie répond tout particulièrement à notre problématique étant donné qu'elle met en jeu des doubles liaisons qui sont à la base des propriétés élastomères recherchées pour l'application visée.

La copolymérisation par ROMP de cyclooléfines et la fragmentation de copolymères hydrocarbonés insaturés présentées ici mènent à des produits du type poly(éthylène-*co*-butadiène) dihydroxytélechéliques difficilement accessibles par d'autres voies de synthèse. Si les résultats obtenus sont généralement bons (rendement quantitatif, fonctionnalité, synthèse relativement aisée), l'élaboration par métathèse de polymères de chaîne flexible se heurte au problème de la formation de cycles (macrocycles et cyclohexène). Ces réactions de cyclisation sont particulièrement sensibles aux conditions opératoires (concentration, nature des polymères) et peuvent dans certains cas être prédominantes dans le milieu réactionnel. C'est le cas de la formation de cyclohexène lorsque que des triades B-E-B sont présentes au sein du polymère à fragmenter ou de la formation de macrocycles pour des solutions diluées. Ces limitations sont le point faible de cette approche.

En parallèle, les relations entre la microstructure de ces polymères et leurs propriétés thermomécaniques ont été déterminées. Parmi celles-ci on peut mentionner l'influence primordiale des insaturations dans la chaîne de polymère. Il a été clairement montré que la diminution de la proportion des motifs insaturés entraîne une augmentation de la stabilité. Elle conduit également à un accroissement de la température de transition vitreuse ainsi que de la viscosité. De façon plus problématique, elle induit en parallèle une apparition de cristallinité

au sein de matériau. Ce point illustre le challenge que représente la synthèse d'élastomères hydrocarbonés insaturés totalement amorphes ayant une bonne stabilité dans le temps. En effet, la présence de doubles liaisons si elle est essentielle pour apporter l'élasticité constitue également le point faible du matériau au regard du vieillissement.

Sur la base de ces observations l'approche consistant à apporter de la flexibilité au polymère par l'introduction de branchements courts sur le monomère ou de ramifications s'est imposée. Même si certains polymères hydrocarbonés représentent une alternative potentielle au PBHT, au regard de leurs propriétés d'élasticité, les voies de synthèses permettant la fonctionnalisation des chaînes correspondantes sont limitées. A l'exception du cas du polyisobutylène dont la synthèse d'oligomères téléchéliques est au stade préindustriel, on ne sait pas encore introduire sélectivement des fonctions hydroxyles à l'extrémité des chaînes polyoléfiniques. Le défaut majeur du PIB dihydroxytéléchélique reste sa viscosité très élevée, 100 fois supérieure au PBHT. Afin de contourner ces inconvénients, la formulation de polyuréthanes à partir de mélanges PBHT – PIBHT a été examinée. L'association des propriétés de deux constituants du mélange permet d'exacerber leurs qualités et d'en atténuer les défauts. Les liants polyuréthanes obtenus par le biais de ces mélanges répondent bien aux objectifs de ces travaux : ils possèdent une faible T_g inférieure à 60°C et une faible viscosité ainsi qu'une stabilité accrue face au vieillissement. L'utilisation de ces matériaux peut également être envisagée pour des applications courantes autres que celles du domaine spatial.

Il est finalement intéressant de se demander quel seraient les futurs avancées permettant d'apporter d'autres réponses à la problématique de cette thèse. Dans cette perspective, le développement de systèmes catalytiques stables et tolérants vis-à-vis des hétérofonctions et d'amorceurs permettant la synthèse de polymères hydrocarbonés fonctionnels ramifiés, est certainement une voie d'avenir. Les catalyseurs de polymérisation des oléfines de types Brookhart à base de nickel ou de palladium rentrent dans cette catégorie, d'autant plus que les alpha-oléfiniques et l'éthylène sont des monomères peu coûteux. Néanmoins, à ce jour leur utilisation dans le milieu industriel reste problématique.