Université Claude Bernard Lyon 1

UNIVERSITÉ DE LYON

N° d'ordre : Année 2012

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

délivrée par

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1

ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE

pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 15 mars 2012 par

Jérôme MAZZOLINI

Synthèse de polyéthylènes porteurs de fonctions thiol ou vinyle en extrémité de chaîne et leur utilisation dans des chimies thiol-ène

---

Composition du jury

M. Christophe DETREMBLEUR, Chargé de Recherche, FNRS, Liège	Rapporteur
M. Daniel TATON, Professeur, Université Bordeaux 1	Rapporteur
Mme Bernadette CHARLEUX, Professeur, Université Lyon 1	
M. Denis BERTIN, Professeur, Aix Marseille Université	
M. Didier GIGMES, Directeur de Recherche, CNRS, Marseille	
M. Christophe BOISSON, Directeur de Recherche, CNRS, Lyon	
M. Franck D'AGOSTO, Chargé de Recherche, CNRS, Lyon	Directeur de thèse

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	M. A. Bonmartin
Vice-président du Conseil d Administration	M. le Professeur G. Annat
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. Simon
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J-F. Mornex
Secrétaire Général	M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. Etienne
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud-Charles Mérieux	Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly
UFR d Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. Locher
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. Matillon
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. De Marchi
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. Fleury
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. Parrot
Département GEP	Directeur : M. N. Siauve
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. Akkouche
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. Goldman
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid
Département Physique	Directeur : Mme S. Fleck
Département Sciences de la Terre	Directeur : Mme le Professeur I. Daniel
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. Collignon
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. Guiderdoni
Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1	Directeur : M. P. Fournier
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. Pignault
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. Coulet
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur J-C. Augros
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. R. Bernard

Table des matières

Table des matières 5

Liste des abréviations 7

Introduction générale 9

Chapitre 1 : Etude bibliographique 15

1 La chimie thiol-ène 17

1.1 Mécanisme radicalaire 19

1.2 Mécanisme anionique 21

2 Utilisation de polymères fonctionnalisés à une extrémité par une fonction thiol ou vinyle dans des réactions thiol-ène 24

2.1 Polymères synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée . . . 25

2.1.1 Polymères synthétisés par RAFT 25

2.1.2 Polymères synthétisés par ATRP 42

2.1.3 Polymères synthétisés par NMP 50

2.1.4 Polymères synthétisés par CCTP 52

2.2 Polymères synthétisés par polymérisation ionique 55

2.2.1 Polymères synthétisés par polymérisation anionique 56

2.2.2 Polymères synthétisés par polymérisation cationique . . . 63

2.3 Polymères synthétisés par polymérisation catalytique par coordination-insertion 66

3 Conclusions 71

4 Références bibliographiques 73

Chapitre 2 : Synthèse de polyéthylènes fonctionnels 77

1 Obtention de polyéthylènes fonctionnels en utilisant la polymérisation catalytique par coordination-insertion 79

1.1 Les différentes réactions de transfert 80

1.2 La polymérisation par croissance de chaîne catalysée 82
2 Synthèse de PE–SH 85
2.1 Addition de soufre élémentaire sur du PE–Mg–PE 86
2.1.1 Synthèse de polysulfures de dipolyéthylènyle 86
2.1.2 Réduction des polysulfures en thiols 90
2.2 Synthèse de PE–SH à partir de PE–I 91
2.2.1 Addition d'hydrogénosulfure de sodium (NaSH) 92
2.2.2 Addition de sel de potassium de l'acide éthylxanthique sur PE-I 94
2.3 Synthèse directe de polyéthylènes porteurs d'une fonction thiothiocarbonyle 99
2.4 Conclusions 103
3 Synthèse de PE–Ene 103
3.1 Système BOMg/Nd 105
3.2 Utilisation de complexes phosphinoénolates de nickel 114
3.3 Utilisation de catalyseurs métallocènes 119
3.4 Conclusions 123
4 Conclusions 124
5 Références bibliographiques 126

Chapitre 3 : Synthèse de polyéthylènes fonctionnels par réaction thiol-ène selon un mécanisme radicalaire 129
1 Utilisation de PE–SH 131
1.1 Réaction sur l'alcool allylique 132
1.2 Réaction sur l'undéc-10-èn-1-ol 134
1.2.1 Influence de la quantité d'AIBN 136
1.2.2 Influence du type d'amorceur 137
1.2.2.1 Utilisation du VAZO88 138
1.2.2.2 Utilisation du DMPA 141
2 Utilisation de PE–Ene 144
2.1 Réaction sur l'acide thioglycolique 144
2.1.1 Influence de la quantité en acide thioglycolique 147
2.1.2 Influence du solvant 148
2.1.3 Utilisation du photoamorceur DMPA 149
2.2 Réaction avec d'autres composés thiols fonctionnels 150

2.2.1 Caractérisations des produits obtenus par spectroscopie de RMN . . . 151
2.2.1.1 Réaction sur le 2-mercaptoethanol . . . 151
2.2.1.2 Réaction sur le thioglycérol . . . 153
2.2.1.3 Réaction sur le 3-chloropropanethiol . . . 153
2.2.1.4 Réaction sur le mercaptoacétate de méthyle . . . 156
2.2.1.5 Réaction sur la cystéamine . . . 158
2.2.2 Récapitulatif des analyses . . . 158
3 Conclusions . . . 159
4 Références bibliographiques . . . 162

Chapitre 4 : Synthèse de nouveaux polyéthylènes fonctionnels utilisant la nucléophilie de la fonction thiol 163
1 Synthèse de macromonomères . . . 165
1.1 Utilisation de l'AHPMA . . . 165
1.2 Utilisation de l'AEMA . . . 176
1.3 Utilisation d'ICEM . . . 179
2 Synthèse de copolymères à blocs . . . 182
2.1 Réactions de type thiol-Michael . . . 182
2.1.1 Utilisation de POEA . . . 182
2.1.1.1 Optimisation des conditions de réaction . . . 185
2.1.1.1.1 Modification de la quantité de solvant . . . 185
2.1.1.1.2 Modification de la quantité de PBu_3 . . . 186
2.1.1.1.3 Modification du solvant . . . 187
2.1.1.1.4 Modification de la quantité de POEA . . . 188
2.1.2 Utilisation de PMMA-Ene . . . 189
2.2 Polymérisation anionique du D,L-lactide . . . 194
3 Conclusions . . . 197
4 Références bibliographiques . . . 199

Conclusion générale 201

Annexes 207
A Partie expérimentale . . . 209
A.1 Synthèses . . . 209
A.1.1 Réactifs . . . 209

A.1.2 Synthèse de PE–Ene par le système catalytique $BOMg/Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ ou $EtInd_2ZrCl_2$/MAO 209
A.1.3 Synthèse de polyéthylènes fonctionnels par réaction thiol-ène radicalaire 210
A.2 Caractérisation des polyéthylènes fonctionnels 210
A.2.1 Analyses RMN 210
A.2.2 Analyses CES-HT 210
A.2.3 Analyses MALDI-ToF 211
A.3 Calcul du pourcentage de chaînes saturées, insaturées et fonctionnels 211
A.4 Calcul de masse molaire des polyéthylènes à partir des données obtenues par spectroscopie RMN ^1H 213
B Publications 213
B.1 Polyethylene building blocks by catalyzed chain growth and efficient end functionalization strategies, including click chemistry 215
B.2 Catalyzed chain growth (CCG) on a main group metal: an efficient tool to functionalize polyethylene 219
B.3 Thiol-end-functionalized polyethylenes 227
B.4 Block copolymers via macromercaptan initiated ring opening polymerization 237
B.5 Synthesis of polyethylene-grafted multiwalled carbon nanotubes via a peroxide-initiating radical coupling reaction and by using well-defined TEMPO and thiol end-functionalized polyethylenes . . 249
B.6 Polyethylene end functionalization using radical-mediated thiol-ene chemistry: use of polyethylenes containing alkene end functionality . 259
B.7 Poly(ethylene) brushes grafted to silicon substrates 267
B.8 Polyethylene end functionalization using thia Michael addition chemistry. Use of well-defined thiol end functionalized polyethylenes 275

Liste des abréviations

$Đ$	dispersité
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
AEMA	méthacrylate de 2-(acryloyloxy)éthyle
AHPMA	méthacrylate de 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyle
AIBN	azobisisobutyronitrile
Allyl	fonction allyle
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
Boc	*tert*-butoxycarbonyle
BOMg	(n-butyl)(n-octyl)magnésium
C_6D_6	benzène deutéré
CCTP	Catalytic Chain Transfer Polymerization
CES	chromatographie d'exclusion stérique
CES-HT	chromatographie d'exclusion stérique à haute température
CoBF	cobaloxime boron fluoride
Cp^*	pentaméthylcyclopentadiényle
CPDB	dithiobenzoate de cyanoisopropyle
DdSh	dodécanethiol
DMF	diméthylformamide
DMPA	2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthan-1-one
DMPP	diméthylphénylphosphine
DMSO	diméthylsulfoxyde
DTB	fonction dithiobenzoate
FT-IR	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ICEM	méthacrylate de 2-isocyanatoéthyle
$LiAlH_4$	hydrure de lithium et d'aluminium
MAL	fonction maléimide
MALDI-ToF	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation Time-of-Flight
MAO	méthylaluminoxane
MMA	méthacrylate de méthyle
MPTMS	3-triméthoxysilylpropane-1-thiol
$NaBH_4$	borohydrure de sodium

NaSH	hydrogénosulfure de sodium
Nb	fonction norbornyle
NEt_3	triéthylamine
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
PABu	poly(acrylate de *n*-butyle)
PBu_3	tributylphosphine
PE	polyéthylène
PE–DTC	chaîne de polyéthylène portant une fonction dithiocarbamate terminale
PE–Ene	chaîne de polyéthylène portant une fonction vinyle terminale
PE–I	chaîne de polyéthylène portant un atome d'iode terminal
PE–Mg–PE	di(polyéthylènyl)magnésium
PE–S–PE	sulfure de dipolyéthylényle
PE–S–S–PE	disulfure de dipolyéthylényle
PE–SH	chaîne de polyéthylène portant une fonction thiol terminale
PE–X	chaîne de polyéthylène portant une fonction xanthate terminale
$PhCH_2SH$	toluènethiol
PHPMA	poly(*N*-(2-hydroxypropyl)methacrylamide)
PhSH	benzènethiol
PIB	poly(isobutène)
PLA	poly(L-lactide)
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PNIPAM	poly(*N*-isopropylacrylamide)
POE	poly(oxyde d'éthylène)
POEA	acrylate de poly(oxyde d'éthylène)
POEMA	méthacrylate de poly(oxyde d'éthylène)
POSS	oligomère polyhédrique de silsesquioxane
PP	polypropylène
PRC	polymérisation radicalaire contrôlée
PS	poly(styrène)
RAFT	Reversible Addition Fragmentation chain Transfer
RMN	résonance magnétique nucléaire
TCE	tétrachloroéthylène
TCEP	tris(2-carboxyethyl)phosphine
THAP	2,4,6-trihydroxyacétophénone
THF	tétrahydrofurane
$TiCl_4$	tétrachlorure de titane
TMA	triméthylaluminium
TTC	fonction trithiocarbonate
VAZO88	1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile)

Introduction générale

Les polyoléfines, principalement le polyéthylène haute densité (HDPE), le polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) et le polypropylène isotactique, sont aujourd'hui les polymères les plus produits, les plus utilisés et les plus indispensables dans la vie de tous les jours. Ce type de polymère représente plus de la moitié de la production mondiale de matériaux plastiques et constitue un enjeu économique important. Ce sont des thermoplastiques peu coûteux, non toxiques, relativement faciles à mettre en œuvre et qui présentent des propriétés mécaniques telles qu'ils restent incontournables dans de nombreuses applications.

Les polyoléfines peuvent être produites par polymérisation radicalaire (LDPE) mais surtout par polymérisation catalytique par coordination-insertion (catalyseurs Ziegler-Natta et Phillips). Dans ce dernier cas, la productivité très élevée qui provient du caractère catalytique du système de polymérisation rend ces matériaux très intéressants d'un point de vue industriel.

Composées uniquement d'atomes d'hydrogène et de carbone, les polyoléfines souffrent du manque de polarité, d'adhérence et de compatibilité avec d'autres matériaux. Par conséquent, des polymères ou des traitements plus onéreux trouvent parfois leur place dans des applications où des polyoléfines pourraient être utilisées. Afin de lever ces limitations, il serait nécessaire de synthétiser des polyoléfines possédant des fonctions ou des segments polaires.

Industriellement, il existe plusieurs techniques qui permettent d'obtenir différentes gammes de polyoléfines, comme la copolymérisation radicalaire de monomères polaires et de l'éthylène dans des procédés haute pression ou la modification chimique d'une polyoléfine par extrusion réactive. Cependant, le peu de nouveaux polymères incorporant des polyoléfines et produits par ces stratégies ne permet pas de lever complètement les limitations mentionnées ci-dessus.

La polymérisation catalytique par coordination-insertion quant à elle reste très intolérante à la présence de fonctionnalités. Seuls des catalyseurs à base de palladium semblent capable de permettre efficacement la copolymérisation des oléfines avec des monomères polaires,[a] mais le coût du métal associé à des productivités faibles n'ont pas permis de développer ces systèmes eu niveau industriel. Préparer de façon contrôlée des polyoléfines réactives ou fonctionnelles et accéder à de nouvelles architectures macromoléculaires incorporant des segments de polyoléfines constituent un des derniers grands défis dans le mondes des polyoléfines tant au niveau industriel qu'académique.

a. A. Nakamura, S. Ito, K. Nozaki, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5215-5244.

Une voie – très prometteuse – consiste en la synthèse de segments polyéthylènes possédant une fonction réactive en extrémité de chaîne et qui pourrait réagir de manière efficace avec d'autres matériaux pour leur conférer de nouvelles propriétés.

Dans ce contexte et depuis une vingtaine d'années, le LCPP a acquis un savoir faire reconnu dans cette thématique de recherche. L'objectif de ce travail a pour but de combiner la chimie de coordination à des chimies simples, efficaces et robustes afin de synthétiser de nouvelles macromolécules à base de polyéthylène ou de former des architectures macromoléculaires plus complexes incorporant des segments PE, tout en apportant un lien chimique fort entre le PE et le reste de la structure.

Parmi les chimies qui peuvent être mises en œuvre à partir de polyéthylènes, la chimie thiol-ène apparaît comme particulièrement attrayante. L'utilisation de dérivés thiol dans les réactions chimiques remonte à plus d'un siècle, englobant un certain nombre de domaines allant de la biochimie à la chimie des polymères. À titre d'exemple, un dérivé thiol peut être, en présence de radicaux libres, impliqué dans une réaction avec un alcène pour former un thioéther. Cette chimie, plus connue sous le nom de réaction thiol-ène a été découverte au milieu du xx^{e} siècle. Dans le domaine des polymères, elle est surtout connue pour la production de réseaux via des réactions de photopolymérisation entre des dérivés thiol et des alcènes multifonctionnels. De plus, son insensibilité à l'oxygène et sa grande tolérance vis-à-vis des fonctionnalités, font de cette chimie un moyen efficace de produire des films industriels ou des plastiques thermodurcissables possédant des propriétés physiques et mécaniques sans précédent. Grâce à ces caractéristiques uniques, cette chimie est avantageusement utilisée dans le domaine de la fonctionnalisation des polymères, en particulier pour former des polymères porteurs de fonctions réactives ou concevoir de nouvelles architectures macromoléculaires.[b] De ce fait, elle apparaît comme un moyen simple, peu onéreux et robuste pour synthétiser de nouveaux polyéthylènes fonctionnels.

Cependant, afin d'engager des polyéthylènes dans des réactions thiol-ène, il est avant tout primordial de synthétiser des polyéthylènes porteurs de fonctions thiol (PE−SH) ou vinyle (PE−Ene). Pour ce faire, les réactions de transfert survenant durant la polymérisation catalytique de l'éthylène par coordination-insertion seront mises à profit. Parmi elles, la réaction de β-H élimination s'avère particulièrement intéressante dans notre cas puisqu'elle est intrinsèque à tout système de polymérisation

b. C. E. Hoyle, A. B. Lowe, C. N. Bowman, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1355-1387.

catalytique par coordination-insertion et permet d'obtenir directement des chaînes de PE porteuses de fonction vinyle terminale (PE−Ene). La réaction de transfert à un composé organométallique, fait également partie des réactions intéressantes à étudier, puisqu'elle permet la synthèse de chaînes de polyéthylènes fonctionnalisées en extrémité par un métal.

Mais, dans ce dernier cas, la réaction de transfert est généralement lente et irréversible. Cependant, il a été démontré qu'en utilisant des alkyles métalliques de type dialkylmagnésium (MgR_2), ce transfert pouvait s'avérer rapide et réversible. C'est ce qu'on appelle la polymérisation par croissance de chaîne catalysée. Associé à un catalyseur à base de néodyme $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$, ce dialkylmagnésium se comporte comme un agent de transfert de chaîne qui, utilisé en large excès, permet le stockage des chaînes et la formation en très grande majorité de composés de type dipolyéthylènylmagnésium (PE−Mg−PE).[c] La réactivité de la liaison carbone-magnésium pourra alors être utilisée à travers diverses réactions de chimie simples et efficaces, pour obtenir des chaînes de polyéthylène porteuses d'une fonction thiol terminale.

Le travail est présenté à travers quatre chapitres différents.

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique consacrée à la chimie thiol-ène et aux différents mécanismes réactionnels qui y sont mis en jeu. La synthèse de macromolécules fonctionnalisées à une extrémité par une fonction thiol ou vinyle et l'utilisation des macromolécules résultantes dans des réactions thiol-ène sera ensuite abordée.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de la chimie par catalyse de coordination-insertion et des réactions de transfert ainsi qu'à la synthèse de chaînes de polyéthylènes porteuses d'une fonction thiol ou vinyle en extrémité. Le système de polymérisation par croissance de chaîne catalysée sera premièrement combiné à différentes réactions de chimie organique pour obtenir un PE−SH avec un taux de fonctionnalisation maximum. Puis dans une deuxième partie, l'utilisation première de ce système sera détournée afin de permettre la synthèse de PE−Ene. D'autres systèmes catalytiques seront également étudiés afin d'obtenir des PE−Ene possédant des taux de fonctionnalisation plus élevés.

Dans un troisième chapitre, l'utilisation de PE−SH et PE−Ene dans des réactions thiol-ène en présence de radicaux sera décrite. La synthèse de polyéthylènes porteurs de groupements d'intérêts sera alors envisagée et des études concernant l'influence de

c. J.-F. Pelletier, A. Mortreux, X. Olonde, K. Bujadoux, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1854-1856.

divers paramètres, tels que la quantité ou le type d'amorceur (activation thermique ou photochimique) ainsi que la nature du solvant utilisé, sur l'efficacité de la réaction thiol-ène seront décrites.

Dans un dernier chapitre, le caractère nucléophile de la fonction thiol présente en extrémité des chaînes de PE sera utilisé dans des réactions d'additions 1,4 de type thiol-Michael, mais également dans des réactions de type thiol-isocyanate afin de synthétiser des macromonomères à base de PE ainsi que différents copolymères à blocs. Enfin, le PE−SH sera utilisé comme amorceur de la polymérisation anionique de la polymérisation par ouverture de cycle du D,L-lactide permettant la synthèse de nouveaux copolymères à blocs.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Le but principal de cette thèse est de synthétiser des polyéthylènes fonctionnalisés à une extrémité par une fonction thiol ou vinyle afin de les utiliser dans des réactions thiol-ène pour avoir accès à des architectures macromoléculaires plus complexes telles que des copolymères à blocs, greffés, statistiques ou en étoiles. L'étude bibliographique qui suit décrit la préparation de macromolécules portant en leur extrémité des fonctions thiol ou vinyle et leur mise en œuvre dans des réactions de type thiol-ène afin de synthétiser de nouvelles macromolécules porteuses de groupements d'intérêt.

La première partie de cette étude sera ainsi consacrée à la présentation de la chimie thiol-ène. Après un bref rappel historique, nous présenterons les deux mécanismes réactionnels de cette réaction basés sur un processus radicalaire ou anionique.

Dans une deuxième partie, nous décrirons de la façon la plus exhaustive possible tous les travaux effectués concernant la synthèse de macromolécules fonctionnalisées à une extrémité par une fonction thiol ou vinyle et leur utilisation dans des réactions thiol-ène. Nous diviserons cette partie selon que les polymères aient été synthétisés en utilisant la polymérisation radicalaire contrôlée, la polymérisation ionique ou la polymérisation catalytique par coordination-insertion.

1 La chimie thiol-ène

La réaction dite thiol-ène consiste en la réaction d'une fonction thiol R−SH sur une fonction vinyle CH_2=CH−R' (Figure 1.1) pour former un thioéther R−S−CH_2−CH_2−R'. Le lien thioéther formé entre ces deux molécules s'avère être robuste et stable dans de nombreux environnements chimiques (en présence d'acides ou de bases fortes ainsi que dans des conditions oxydantes ou réductrices).

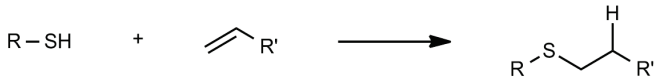


Figure 1.1 – Réaction thiol-ène entre un composé thiol R−SH et un composé vinyle.

L'utilisation de la chimie des dérivés thiols datent du début du xx^{e} siècle.[1] Aujourd'hui, ils sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la biochimie ou les matériaux polymères. Dans ce dernier cas, la chimie thiol-ène est historiquement connue comme une réaction permettant la synthèse de réseaux très bien définis et la formation de films possédant des propriétés physiques et mécaniques uniques. En effet, dès la fin des années 1930, la réaction de molécules polyfonctionnelles thiols sur des molécules

comportant également plusieurs doubles liaisons C=C dans des réactions thiol-ène par le biais d'un mécanisme radicalaire a été décrite et conduit à des réseaux par utilisation de la photopolymérisation.[2–5] Plus récemment, cette chimie a été utilisée non plus pour former des réseaux, mais plutôt comme un outil permettant de fonctionnaliser des macromolécules en faisant réagir des polymères porteurs de double liaison C=C sur des composés thiols ω-fonctionnels.[6–11] Cette chimie s'est révélée être une stratégie très efficace et surtout peu coûteuse pour synthétiser des polymères à haute valeur ajoutée.

Depuis le début des années 2000 et l'introduction par Sharpless et son équipe du concept de "click chemistry",[12] de nombreuses réactions chimiques, comme la chimie thiol-ène, ne cessent d'être remises au goût du jour. Une simple recherche du terme "thiol-ene" sur la base de données "Web of knowledge" nous donne près de 600 résultats. Alors que les premières publications utilisant ce terme datent du milieu des années 1970, la grande majorité d'entre elles ont été publiées ces dernières années (Figure 1.2).

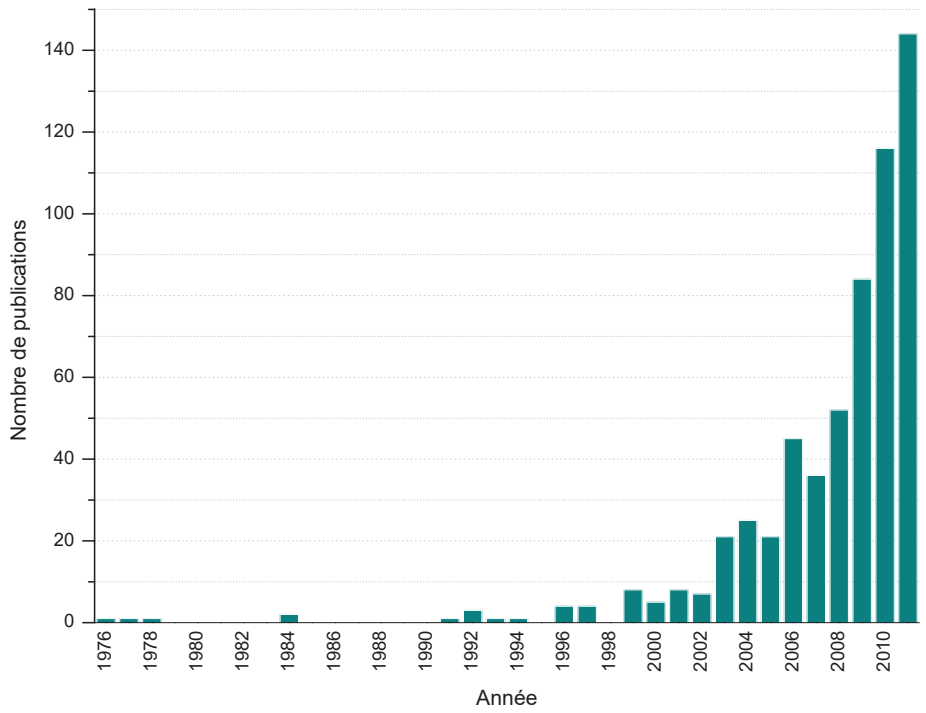


Figure 1.2 – Nombre annuel de publications scientifiques comportant le terme "thiol-ene" de 1976 à 2011.

Pour qu'une réaction chimique puisse être assimilée à ce nouveau concept, elle doit répondre à plusieurs caractéristiques. Elle doit tout d'abord conduire à des rendements élevés en utilisant des quantités de réactifs stœchiométriques, tout en évitant la formation

de sous produits. Elle se doit d'être tolérante vis-à-vis des différents groupes fonctionnels composants les réactifs et tolérante vis-à-vis des solvants utilisés et des conditions dans lesquelles a lieu la réaction (sous oxygène ou sous atmosphère inerte, à basse ou à haute température). C'est également une chimie qui doit pouvoir se produire à différentes interfaces, solide/liquide par exemple.

La chimie thiol-ène est à même de répondre à un certain nombre de ces caractéristiques.

En premier lieu, un large éventail de double liaison C=C peuvent servir de substrats appropriés pour cette réaction. Cependant, la réactivité peut varier considérablement en fonction du mécanisme de réaction mis en jeu. Par ailleurs, même si la réactivité peut couvrir plusieurs ordres de grandeur selon la force de la liaison S-H, presque tous les types de dérivés thiols peuvent être utilisés. Ces réactions sont généralement quantitatives et extrêmement rapides se terminant parfois en quelques secondes. De plus, cette réaction peut également se faire dans de nombreux solvants, en particulier dans des solvants très polaires.

Ainsi, la chimie thiol-ène apparaît aujourd'hui comme un outil puissant[13–15] dans le domaine des polymères permettant le design d'architectures macromoléculaires complexes comme des copolymères à blocs, statistiques, greffés ou en étoiles.[16,17]

De plus, elle peut être réalisée soit en présence de radicaux et suivre un mécanisme radicalaire, soit en présence de catalyseurs permettant la formation d'un anion thiolate et suivre un mécanisme anionique.

1.1 Mécanisme radicalaire

Historiquement, la réaction thiol-ène est connue pour se dérouler selon un mécanisme radicalaire, bien souvent amorcé photochimiquement. Dans de telles conditions, le processus de la réaction inclut trois étapes essentielles que sont la formation du radical thiyle, l'addition du radical thiyle sur une oléfine et le transfert du radical sur le composé thiol pour former à nouveau un radical thiyle (Figure 1.3).

Durant la première étape, les radicaux thiyles $RS^{\cdot}$ présents dans le milieu, sont formés via la décomposition d'amorceurs photochimiques en les exposant à une source irradiante ou via la décomposition d'amorceurs thermiques. Il est même rapporté la formation de radicaux en l'absence de tout amorceur. La deuxième étape consiste en la réaction du radical thiyle $RS^{\cdot}$ sur une double liaison $CH_2{=}CH{-}R_1$ formant ainsi un radical intermédiaire $RS{-}CH_2{-}CH^{\cdot}{-}R_1$. Celui-ci est capable de transférer le radical sur une autre molécule thiol pour former d'une part, le produit d'addition

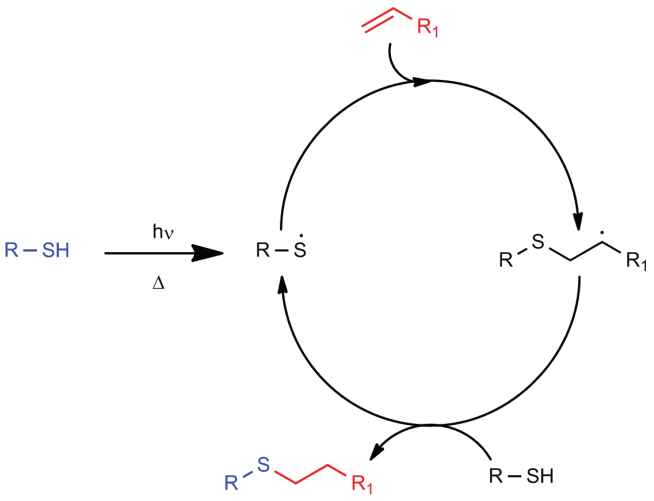


Figure 1.3 – Mécanisme de la réaction thiol-ène en présence d'amorceurs thermiques ou photochimiques.

thiol-ène ($RS{-}CH_2{-}CH_2{-}R_1$), selon une orientation anti-Markovnikov, et d'autre part, un nouveau radical thiyle $RS^{\cdot}$ capable de réagir à son tour. Durant cette réaction, il se peut que des réactions secondaires impliquant notamment la formation de composés de type disulfure par réaction de couplage entre deux radicaux thiyles ($RS^{\cdot} + RS^{\cdot} \longrightarrow RSSR$) aient lieu.

Comme indiqué précédemment, l'efficacité de la réaction thiol-ène peut varier considérablement en fonction de la structure chimique des réactifs, alcène et thiol, utilisés. A ce propos, l'équipe d'Hoyle a mis en évidence les tendances générales en mesurant notamment la réactivité de trois types de thiol (3-mercaptopropionate d'alkyle, thioglycolate d'alkyles et alkylthiols, Figure 1.4) avec de nombreux alcènes.[13]

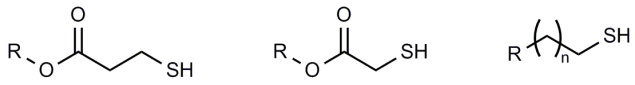


Figure 1.4 – Molécules comportant une fonction thiol utilisées par Hoyle[13] dans des réactions thiol-ène.

L'ordre de réactivité des alcènes dans les réactions thiol-ène, de la molécule la plus réactive à la molécule la moins réactive, a ainsi pu être établi : norbornène > éther vinylique > éther propénylique > alcène ≈ ester vinylique > *N*-vinylamide > éther allylique ≈ isocyanurate de triallyle > acrylate > maléimide *N*-substitué > acrylonitrile ≈ méthacrylate > styrène > diène conjugué (Figure 1.5).

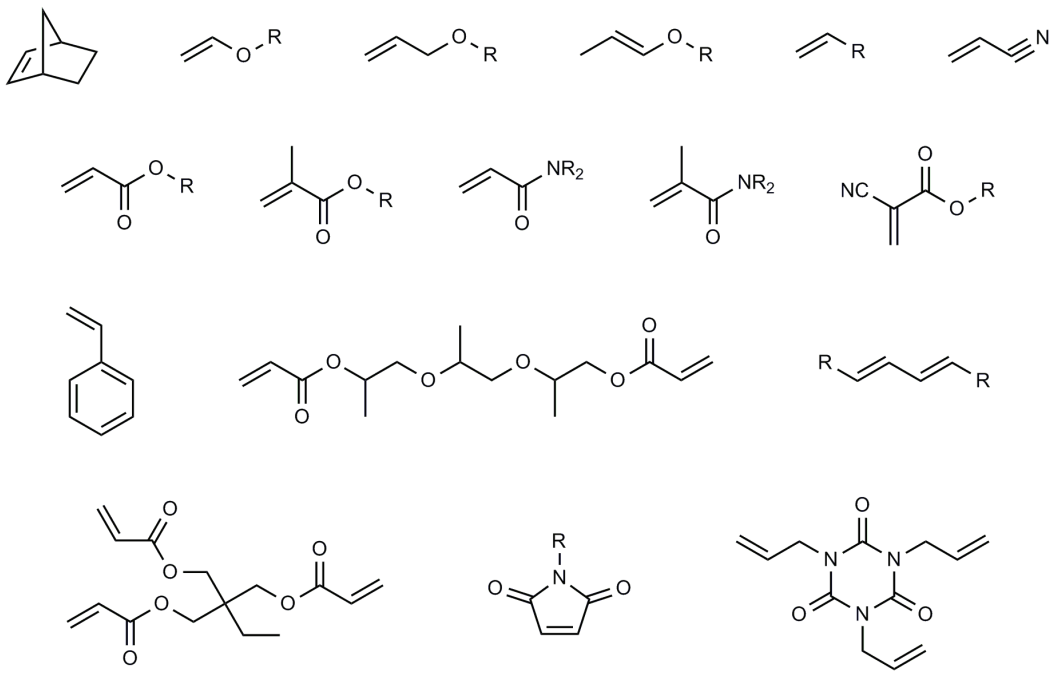


Figure 1.5 – Molécules comportant une double liaison C=C activée et susceptibles d'être utilisées dans des réactions thiol-ène.

À l'exception des molécules de type norbornènes, méthacrylates, styrènes et diènes conjugués, il apparaît que la réactivité des alcènes décroit lorsque la densité d'électrons de la double liaison C=C diminue. Il est noté que la réactivité anormalement élevée du norbornène peut s'expliquer par une distorsion de l'angle de liaison entraînant la perte de tension du cycle lors de l'addition d'un radical thiyle. En revanche, les faibles réactivités des méthacrylates, styrènes et diènes conjugués seraient dues à la stabilité relativement élevée des radicaux intermédiaires formés rendant l'étape de transfert beaucoup plus lente.

Ils ont également rapporté que l'efficacité de la réaction thiol-ène radicalaire est fonction du degré de substitution de l'alcène utilisé. Ainsi, une molécule fonctionnalisée à une extrémité comme le 1-hexène est 8 fois plus réactive que le trans 2-hexène, qui lui même est 18 fois plus réactif que le trans 3-hexène, soulignant clairement que les effets stériques ne sont pas négligeables.

1.2 Mécanisme anionique

Outre le mécanisme radicalaire, la réaction thiol-ène peut se faire par le bais d'un mécanisme anionique en présence de catalyseurs permettant la formation d'un anion thiolate. Pour que cette réaction ait lieu, il est indispensable que l'alcène mis en

jeu possède une double liaison C=C activée, c'est à dire qu'elle doit être déficiente en électrons. Toutefois, étant donné le très grand nombre de molécules possédant une double liaison C=C activée disponibles commercialement, y compris des espèces multifonctionnelles (Figure 1.5), cette voie s'avère très prometteuse pour la synthèse de nouvelles macromolécules.

Ce type de réaction thiol-ène est également appelé plus communément réaction thiol-Michael en raison de sa ressemblance avec l'addition de Michael. En effet, l'addition de Michael est fortement utilisée dans le domaine des polymères et permet le design de nombreuses architectures macromoléculaires comme le résume la revue de Long.[18] Elle consiste en l'addition d'un anion énolate, appelé aussi donneur de Michael, sur une molécule α,β-insaturée, appelée aussi accepteur de Michael.

Dans le cas de la réaction thiol-Michael, c'est l'anion thiolate qui joue le rôle d'espèce active et de donneur de Michael. Afin de former cet anion, il n'est pas nécessaire d'utiliser des bases fortes comme dans les additions de Michael traditionnelles, puisqu'il est beaucoup plus facile de déprotoner une fonction thiol qu'une fonction alcool. En effet, l'utilisation de bases faibles comme la triéthylamine (NEt_3) est suffisante pour catalyser le processus et ce, en raison de la faible valeur de pKa des thiols.

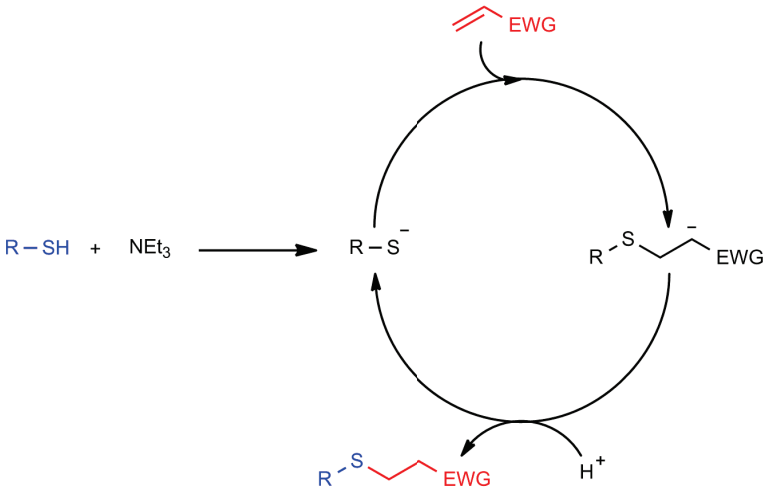


Figure 1.6 – Mécanisme de la réaction thiol-ène catalysée par la triéthylamine.

Dans la Figure 1.6, il apparaît que la réaction d'un thiol avec NEt_3 résulte en la déprotonation du thiol et en la formation de l'anion thiolate R−S^- et du cation triéthylammonium. L'anion thiolate, connu comme un nucléophile puissant, attaque la double liaison C=C de l'alcène activée en position β (CH_2=CH−EWG) formant un intermédiaire de type carbanion. Ce carbanion, R−S−CH_2−CH^-−EWG, capte ensuite

un proton qui provient soit d'un autre thiol, soit du cation ammonium pour donner à nouveau, de façon régiosélective et selon une orientation anti-Markovnikov, le produit thiol-ène. Ainsi, dans ce mécanisme, une base relativement faible (NEt_3) est utilisée pour générer une base beaucoup plus forte (le carbanion) qui sert de catalyseur dans la réaction thiol-Michael.

Cette réaction thiol-ène peut également être conduite en utilisant d'autres catalyseurs comme des amines primaires ou secondaires, voire des phosphines. Cependant, dans ce cas, le mécanisme est différent de celui suivi en présence de NEt_3. En se basant sur le mécanisme proposé par Stewart et al.[19] décrivant l'hydroxylation de molécules ènes activées catalysée par des phosphines, Hoyle et son équipe ont proposé un mécanisme similaire pour la réaction thiol-ène sur des substrats activés (Figure 1.7).[20,21]

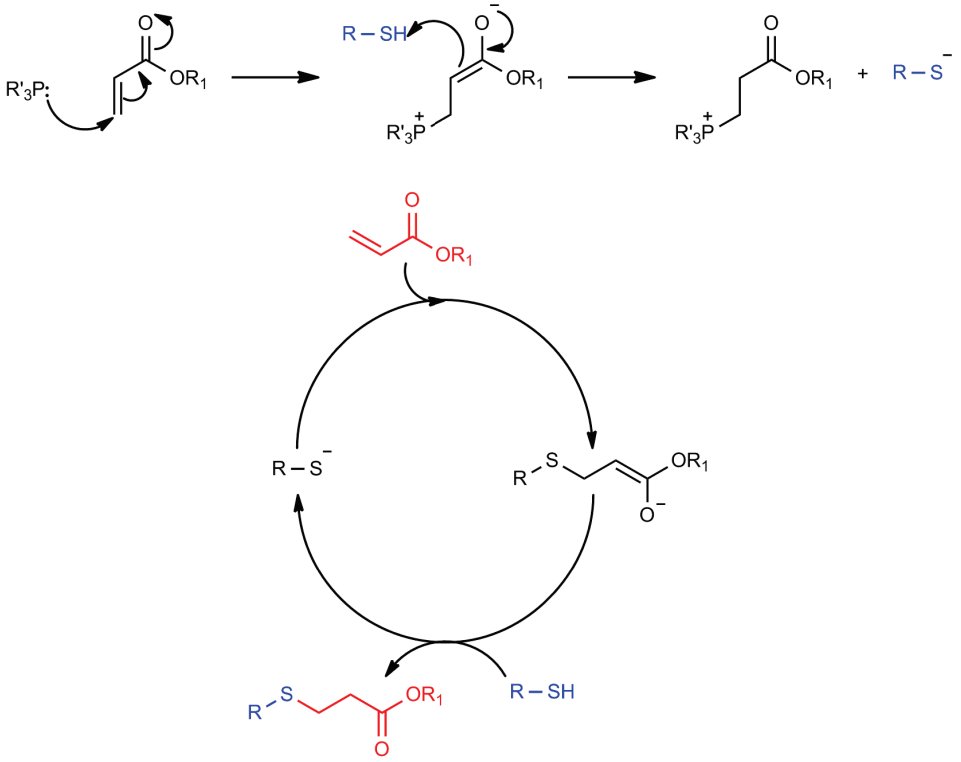


Figure 1.7 – Mécanisme de la réaction thiol-ène catalysée par une phosphine.

Contrairement au mécanisme catalysé par NEt_3 où une base faible est utilisée pour générer une base forte, cette réaction fait intervenir un nucléophile fort pour générer une base forte. La première étape correspond à l'attaque nucléophile du catalyseur sur l'alcène activé formant un intermédiaire zwitterionique. Cet intermédiaire agit comme une base forte et déprotone le thiol, générant un anion thiolate. Le thiolate résultant, réagit sur la double liaison C=C activée selon un processus anionique d'addition 1,4 pour

synthétiser le produit thiol-ène. Même si la Figure 1.7 ne détaille que le mécanisme de la réaction thiol-ène en présence d'une phosphine, celui-ci est sensiblement le même en présence d'amines primaires et secondaires.

Il convient également de noter que ce mécanisme catalysé par les amines ou les phosphines ne requiert pas de précautions particulières notamment vis-à-vis de l'humidité. En effet, la faible valeur de pKa des dérivés thiol combinée à la très forte réactivité de l'anion thiolate dans de telles réactions permet l'obtention de produits thiol-ène avec une efficacité proche de 100% même en présence de solvants protiques comme l'eau.

2 Utilisation de polymères fonctionnalisés à une extrémité par une fonction thiol ou vinyle dans des réactions thiol-ène

Comme il a déjà été mentionné précédemment, la modification de polymères par utilisation de la chimie thiol-ène a été rapportée pour la première fois dans les années 1930, pour former des réseaux et des films par photopolymérisation. Depuis peu de temps, cette chimie est utilisée comme un véritable outil de fonctionnalisation des polymères car elle apporte, sans altérer les caractéristiques liées à la structure polymère, des propriétés nouvelles en impliquant uniquement et souvent de façon quantitative, des molécules porteuses de fonctions thiol ou vinyle.

C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous allons tout particulièrement nous intéresser aux travaux effectués par des équipes de recherche relatant la modification de polymères porteurs de fonctions thiol ou de double liaison C=C à une extrémité par l'utilisation de la chimie thiol-ène.

Ainsi, nous verrons que pour synthétiser des polymères porteurs en leur extrémité d'une fonction thiol ou vinyle, les études présentées font appel à quatre techniques de polymérisation différentes que sont :

– la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) qui diffère de la polymérisation radicalaire classique par l'ajout d'un agent de contrôle dans le milieu réactionnel qui vient se fixer en extrémité de la chaîne en croissance selon un mécanisme de transfert réversible (RAFT) ou de terminaison réversible (NMP). Ainsi, l'utilisation d'un agent de contrôle adéquat, possédant des groupements précurseurs de fonction thiol ou vinyle, rend possible la synthèse de polymères pouvant être utilisés dans

des réactions thiol-ène.

- la polymérisation radicalaire par transfert catalytique par coordination (CCTP). Cette polymérisation est réalisée en présence d'un composé organométallique. Dans ce cas, une réaction de transfert du proton situé en position β de la chaîne en croissance sur le métal conduit directement à l'obtention de polymères porteurs d'une fonction vinyle en extrémité.
- la polymérisation ionique, technique de polymérisation vivante, qui utilise comme amorceur de la polymérisation des composés de type cationique ou anionique et qui peut être désactivée à tout moment par l'ajout de composés capables de réagir sur l'ion propagateur. Ainsi, en utilisant des molécules fonctionnelles désactivant la polymérisation, il est possible de synthétiser les polymères fonctionnels souhaités.
- la polymérisation catalytique par coordination-insertion qui utilise des complexes de coordination des métaux de transition permettant la synthèse de polyoléfines et notamment la synthèse de polyoléfines porteuses d'une fonction vinyle en extrémité grâce à la réaction de transfert par β-H élimination.

2.1 Polymères synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée

2.1.1 Polymères synthétisés par RAFT

Le procédé RAFT (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer), découvert par Rizzardo et son équipe,[22] fait appel à l'utilisation de composés thiothiocarbonylés comme agents de contrôle d'une polymérisation radicalaire. Également appelés agents RAFT (noté **1** sur la Figure 1.8), ces composés permettent le contrôle de la polymérisation par l'établissement d'un transfert réversible entre les macroradicaux en croissance et des espèces dites dormantes.

Après une étape d'amorçage classique, le polymère en croissance (P$^{\bullet}$) peut s'additionner sur la liaison thiocarbonyle de **1**, formant un radical intermédiaire (**2**) qui peut se fragmenter pour créer une espèce dormante (**3**) et un radical R$^{\bullet}$ capable d'amorcer une nouvelle chaîne. Ce radical polymère P$^{\bullet}$ peut alors s'additionner à son tour sur l'agent RAFT, permettant ainsi à l'équilibre d'addition fragmentation de se mettre en place.

Les conditions expérimentales en termes de températures, solvants et procédés étant très proches de celles utilisées en polymérisation radicalaire conventionnelle, ce procédé

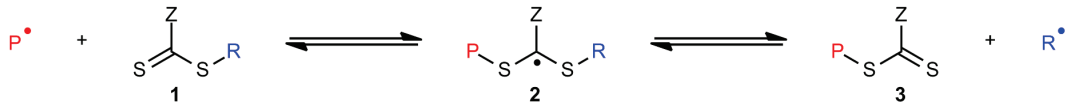


Figure 1.8 – Mécanisme du procédé de polymérisation de type RAFT.

de polymérisation permet alors de contrôler la polymérisation d'une grande variété de monomères.

Mais ce qui rend ce procédé très intéressant, c'est l'obtention en très grande majorité de chaînes α, ω fonctionnalisées en extrémité par les groupements R et Z présents sur l'agent RAFT initial.

Dans notre cas, ceci présente un très grand avantage puisque les polymères synthétisés possèdent tous une fonction thiothiocarbonyle en extrémité de chaîne qui peut être facilement réduite en fonction thiol, faisant de ces polymères d'excellents candidats pour la chimie thiol-ène.

Les équipes de Müller et Barner-Kowollik[23] ont ainsi synthétisé un polymère hydrosoluble de type poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM), fonctionnalisé à une extrémité par un thiol (PNIPAM−SH, M_n = 5300 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,14) en réduisant un PNIPAM obtenu par RAFT selon une procédure établie par Mc Cormick.[24]

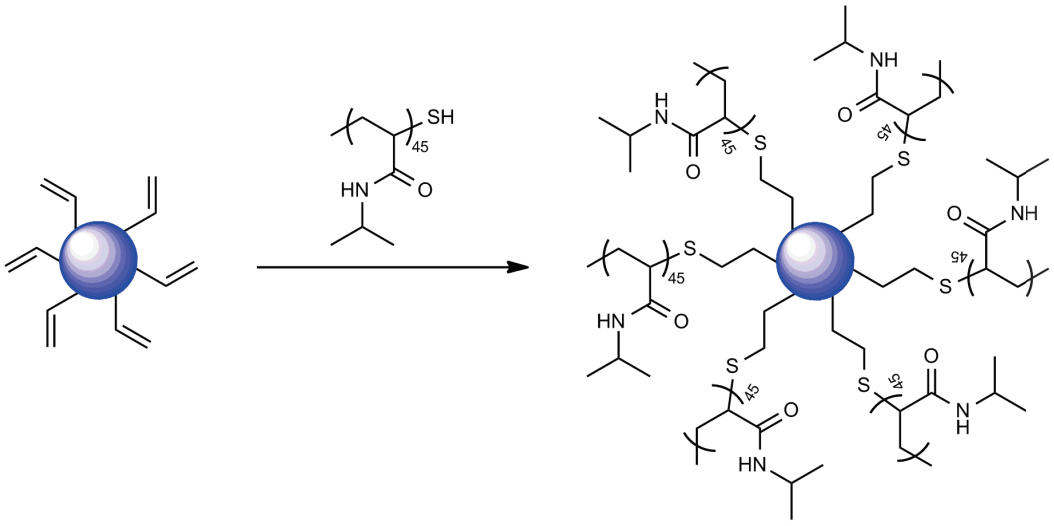


Figure 1.9 – Modification de microsphères de PDVB avec du PNIPAM-SH par réaction thiol-ène radicalaire.

Après une première étape de réduction de la fonction thiothiocarbonyle par ajout

de borohydrure de sodium ($NaBH_4$), un mélange de PNIPAM−SH et de produits couplés de type PNIPAM−S−S−PNIPAM est obtenu. Afin de supprimer les produits de couplage et d'obtenir uniquement du PNIPAM−SH, une phosphine hydrosoluble, la TCEP (tris(2-carboxyethyl)phosphine), est utilisée en très large excès (150 équivalents par rapport au polymère). Ce PNIPAM−SH a ensuite été mis en œuvre dans une réaction thiol-ène pendant 48 heures à 70°C en présence de microsphères de poly(divinylbenzène) (PDVB) porteuses de groupements vinyle en surface et d'un amorceur thermique, l'azobisisobutyronitrile (AIBN) (Figure 1.9).

Le succès de cette réaction a été confirmé en effectuant des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ainsi qu'en réalisant des images par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 1.10).

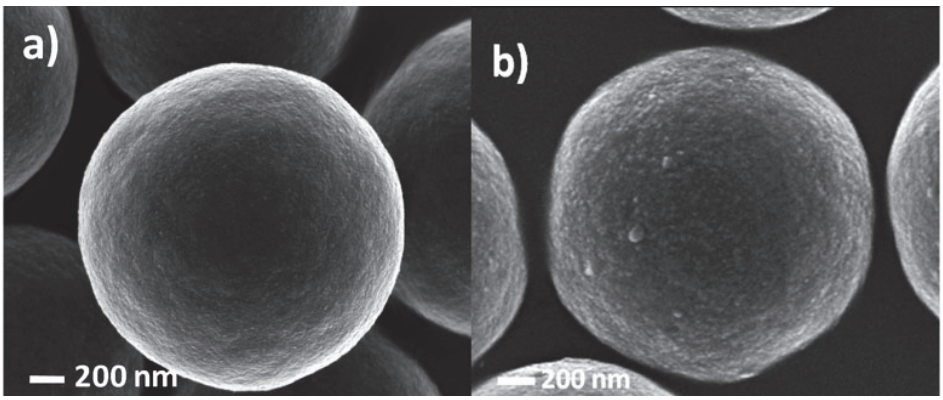


Figure 1.10 – Images MEB des microsphères de PDVB avant (a) et après (b) greffage du PNIPAM. Il apparaît clairement que la surface des microsphères PDVB−PNIPAM est nettement plus rugueuse en comparaison avec les microsphères PDVB seules.

Du Prez et Barner-Kowollik ont rapporté l'utilisation d'un poly(styrène) (PS) synthétisé par RAFT en utilisant un trithiocarbonate (TTC) comme agent de contrôle.[25] Après une étape d'aminolyse qui permet de réduire l'agent RAFT en thiol en présence de propylamine, 90% des chaînes de PS possèdent une fonction thiol en leur extrémité (PS−SH). Cette fonctionnalité est tout à fait en accord avec d'une part, le procédé RAFT qui ne peut empêcher la formation de chaînes mortes par recombinaison, et avec d'autre part, l'étape de réduction par aminolyse qui n'est pas efficace à 100%. Ces remarques sont également applicables pour l'exemple précédent même si la fonctionnalité du PNIMAM−SH obtenu n'est pas mentionnée.

Par la suite, la réactivité du PS−SH (M_n = 4000 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,18) a été étudiée sur différents alcènes comme le 1-(vinyloxy)dodécane (DVE), l'éther allyléthylique

(AEE), l'acide undéc-10-énoïque (UDA) et le 4-(vinyloxy)butan-1-ol (BDVE), dans des réactions thiol-ène radicalaire en présence d'un photoamorceur, le DMPA (2,2-diméthoxy-2-phénylacetophénone) (Figure 1.11). Pour chaque réaction, un rapport molaire des réactifs PS−SH/alcène/DMPA de 1/5/0,2 a été utilisé. Après désoxygénation, les réactions ont été menées à température ambiante dans le THF (tétrahydrofurane) pendant 1 heure et en utilisant une lampe UV irradiant à une longueur d'onde de 365 nm.

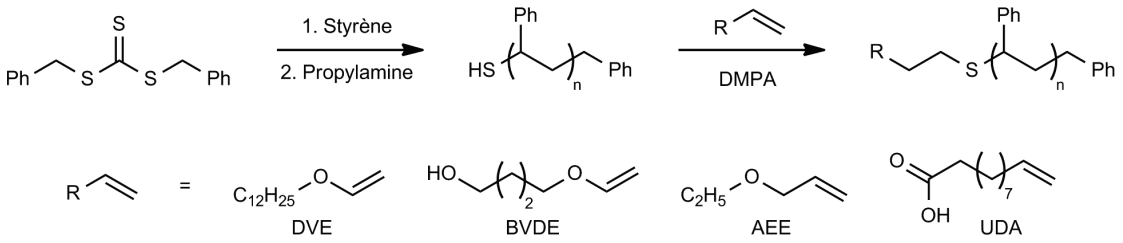


Figure 1.11 – Réactions thiol-ène en présence de DMPA entre différents alcènes et un PS−SH obtenu suite à l'aminolyse d'un PS−TTC synthétisé par polymérisation RAFT.

La réaction fonctionne très bien avec le DVE, l'AEE et le BVDE conduisant à des fonctionnalités respectives de 90, 89 et 80% calculées par spectroscopie de RMN ^{1}H. En revanche, avec l'UDA, seulement 30% des chaînes ont réagi. Des études montrant l'influence de la quantité d'alcène, de la source d'irradiation et de la présence d'oxygène ont également été réalisées mais uniquement avec le DVE. Alors que la présence d'air dans le milieu fait diminuer la fonctionnalité de 90 à 77%, l'absence de photoamorceur se traduit par l'absence totale de réaction. La lampe UV irradiant à une longueur d'onde proche du visible (365 nm), une expérience a été réalisée en disposant le milieu réactionnel à la lumière naturelle pendant 4 heures menant à une fonctionnalité de 88%. Enfin, afin de s'approcher de la stœchiométrie en réactifs, deux réactions impliquant respectivement 1 et 2 équivalents de DVE ont été réalisées et des fonctionnalités de 89% ont été calculées dans les deux cas. Ces résultats montrent bel et bien que la réaction thiol-ène en présence de radicaux est très efficace entre un polymère et des molécules de faibles masses molaires.

Par la suite, et pour montrer qu'il est possible d'utiliser la chimie thiol-ène pour former des architectures macromoléculaires plus complexes, des réactions entre un polymère possédant une fonction thiol et un polymère possédant une fonction vinyle ont été effectuées. Ainsi, une étude de réactivité du PS−SH sur un poly(acétate de vinyle) (PVAc) fonctionnalisé en extrémité par une fonction vinyle (PVAc−Ene) afin

de former directement par réaction thiol-ène un copolymère à blocs PS-*b*-PVAc a été réalisée (Figure 1.12). Ce PVAc−Ene (M_n = 1800 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,50) a également été synthétisé par RAFT en utilisant un agent de contrôle possédant une double liaison C=C non polymérisable par voie radicalaire à l'extrémité du groupement R. Les conditions de réactions sont identiques à celle décrites ci-dessus.

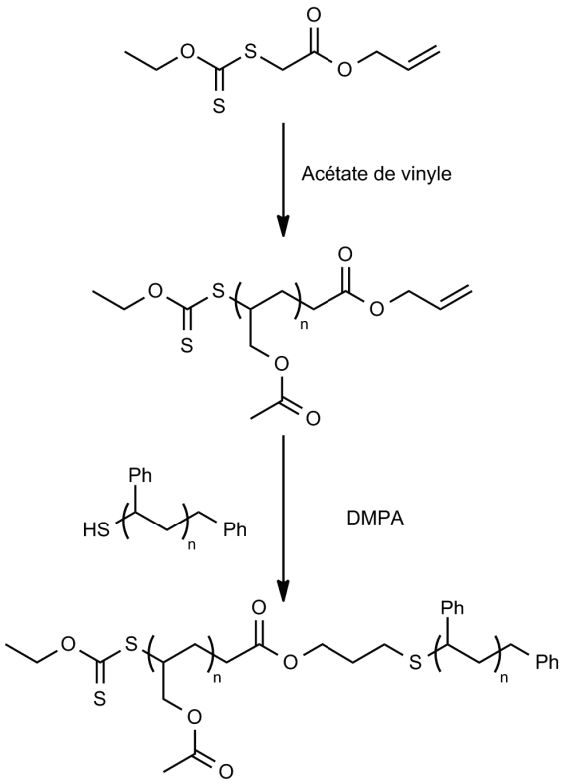


Figure 1.12 – Réaction thiol-ène en présence de DMPA entre un PVAc−Ene et un PS−SH synthétisés par polymérisation RAFT.

Alors qu'en utilisant un rapport stœchiométrique de PS−SH et de PVAc−Ene, le chromatogramme réalisé par chromatographie d'exclusion stérique (CES) montre la présence d'une seule et unique population décalée vers les hautes masses molaires par rapport au PS-SH de départ, suggérant une réaction quantitative, les analyses RMN ^{1}H et les analyses élémentaires montrent la formation de seulement 25% du copolymère à blocs PS-*b*-PVAc. En première approche, la réaction thiol-ène par mécanisme radicalaire n'est donc pas aussi efficace quant il s'agit de faire réagir deux polymères ensemble dans des proportions stœchiométriques.

Afin d'améliorer la formation du copolymère, les stœchiométries en PS−SH (jusqu'à 5 éq. par rapport au PVAc−Ene), ou en PVAc−Ene (jusqu'à 2 éq. par rapport au PS−SH) ont été modifiées sans succès. Des expériences utilisant une lampe UV irradiant à 254 nm

au lieu de 365 nm avec des temps de réaction allant de 1 à 5 heures ont également été réalisées mais sans aucune conséquence sur la réaction thiol-ène. Enfin, pour comprendre l'obtention d'une seule et unique population par CES, des expériences témoins ont été menées en mettant en œuvre uniquement le PS−SH ou le PVAc−Ene dans le milieu en présence de DMPA sous une lampe UV à 365 nm pendant 1 heure. Cependant, quel que soit le polymère utilisé dans la réaction témoin, les distributions des masses molaires des produits obtenus sont décalées vers les hautes masses molaires. Dans le cas du PS−SH, la réaction de couplage conduisant à PS−S−S−PS est à l'origine de ce décalage, alors que dans le cas du PVAc−Ene, ce sont des réactions de terminaison radicalaire bimoléculaires menant à la formation de PVAc−PVAc qui sont mises en cause. Ainsi, ces réactions secondaires sont en concurrence directe avec la réaction thiol-ène radicalaire menant à la formation de copolymères à blocs ce qui limite considérablement l'accès à de nouvelles architectures macromoléculaires dans les conditions de synthèse utilisées ici.

Du Prez et son équipe ont prolongé leurs recherches en synthétisant des agents RAFT basés sur des fonctions trithiocarbonate, xanthate et dithiobenzoate (DTB) dont le groupement R est composé soit d'une fonction norbornyle (Nb), soit d'une fonction allyle[26] comme le montre la Figure 1.13.

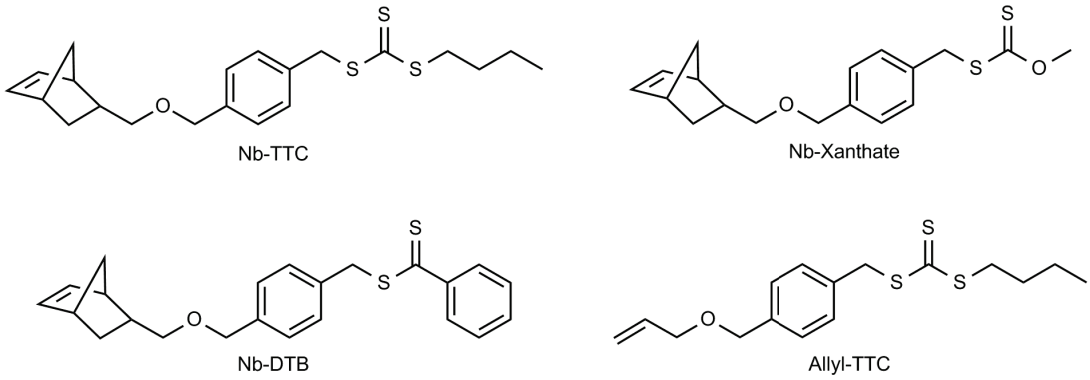


Figure 1.13 – Agents RAFT comportant une double liaison C=C de type norbonyle ou allyle.

Ces agents ont ensuite été testés comme agents de contrôle dans l'homopolymérisation du styrène, de l'acétate de vinyle, de l'acrylate de méthyle et de l'acrylate de 2-ethoxyéthyle. Par la suite, les PS synthétisés à l'aide du trithiocarbonate fonctionnalisé par un groupement Nb (PS−Nb, M_n = 5000 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,27) ou par un groupement allyle (PS−Allyl, M_n = 4200 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,28) ont été utilisés dans des réactions thiol-ène en présence de radicaux provenant d'un amorçage photochimique (DMPA) et de

différents thiols comme le dodécanethiol (DdSh), l'acide 2-mercaptopropionique (MPA) et le toluènethiol ($PhCH_2SH$) (Figure 1.14) pendant 15 minutes sous UV (365 nm).

En utilisant un rapport stœchiométrique de PS−Nb et de thiols, des analyses par spectroscopie de RMN ^1H leur ont permis de calculer des fonctionnalités de 90, 75 et 45% pour les réactions respectivement entreprises avec le MPA, le $PhCH_2SH$ et le DdSH. Ceci est tout à fait en accord avec les études de Hoyle[13] qui stipulaient que la réaction thiol-ène se faisait plus rapidement avec des mercaptopropionate d'alkyles qu'avec des thioglycolate d'alkyles ou des alkylthiols.

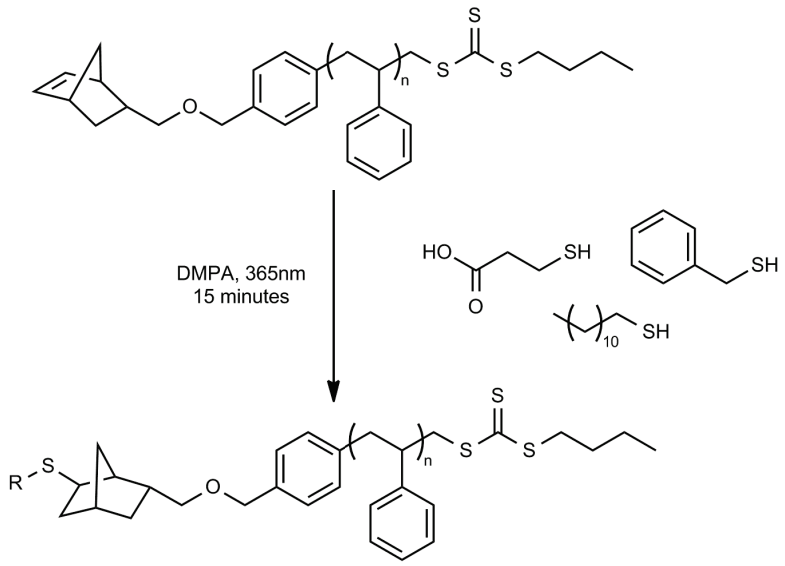


Figure 1.14 – Réaction thiol-ène avec amorçage photochimique (DMPA) entre un PS−Nb et différents thiols comme le dodecanethiol , l'acide 2-mercaptopropionique et le toluènethiol.

Avec 5 équivalents de $PhCH_2SH$ et de DdSH, la réaction est quasi-quantitative et les fonctionnalités sont supérieures à 90%. En revanche, les réactions menées avec le PS−Allyl conduisent à des fonctionnalités de 30, 20 et 15% pour les réactions entreprises respectivement avec le MPA, le $PhCH_2SH$ et le DdSH dans des proportions stœchiométriques. Ainsi, le groupe norbornène est nettement plus réactif que la fonction allyle dans des réactions thiol-ène radicalaire pour fonctionnaliser des polymères.

Boyer et al. se sont intéressés à l'utilisation de différents polymères fonctionnalisés par un thiol dans des réactions thiol-Michael.[27,28] Pour ce faire, ils ont tout d'abord synthétisé par polymérisation RAFT des poly(*N*-(2-hydroxypropyl)methacrylamide) (PHPMA), poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et PNIPAM en utilisant comme agents de contrôle un trithiocarbonate (PNIPAM) et un dithiobenzoate (PHPMA et

PMMA) et comme amorceur l'AIBN (Figure 1.15).

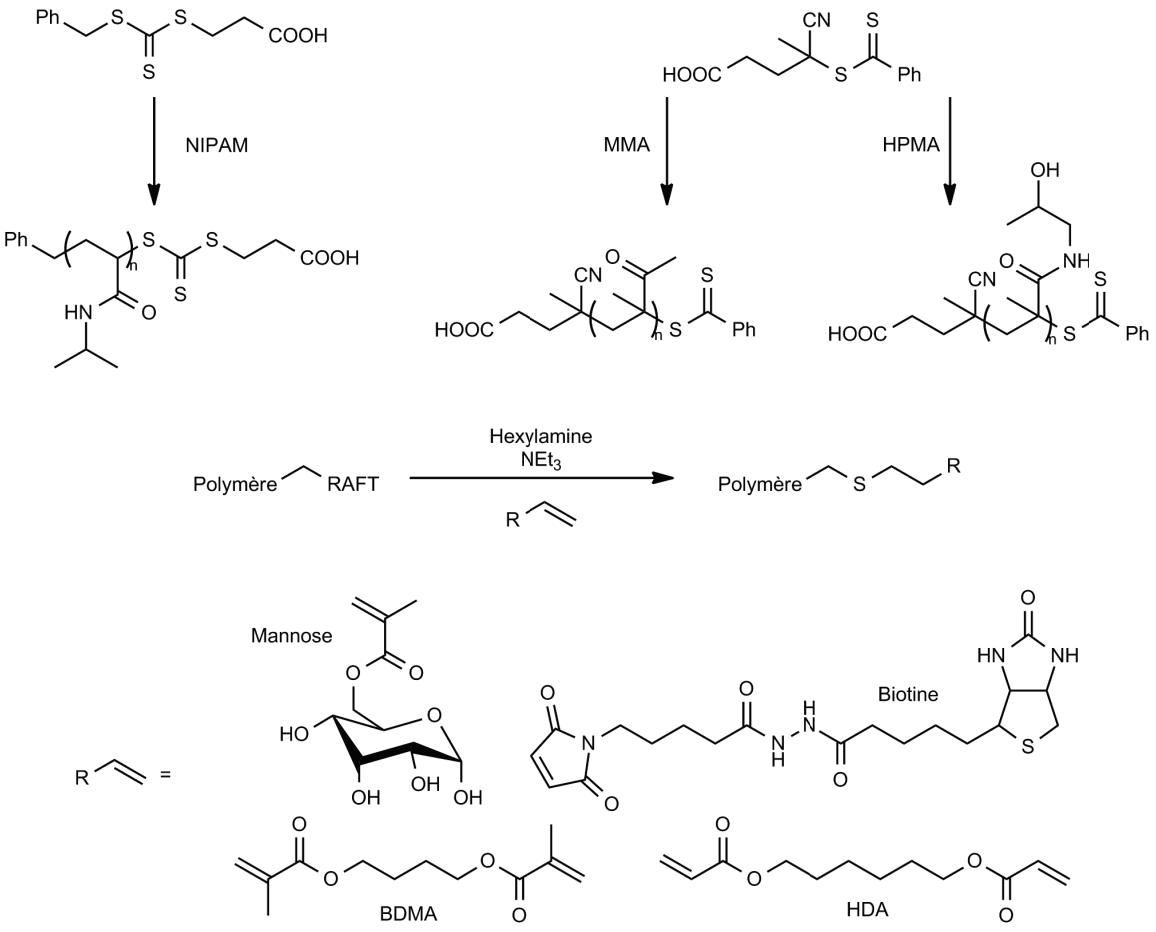


Figure 1.15 – Synthèse de PHPMA, PMMA et PNIPAM par polymérisation RAFT et leur utilisation dans des réactions thiol-ène.

Ces polymères ont ensuite été mis en œuvre après réduction de l'agent RAFT en thiol dans des réactions thiol-Michael en présence de biomolécules porteuses de fonctions vinyle telles qu'une biotine fonctionnalisée par une fonction maléimide ou un mannose modifié par une fonction méthacrylate pour produire des polymères biofonctionnalisés. Des macromonomères ont également été préparés en présence de molécules difonctionnelles telles que le diacrylate d'hexaméthylène (HDA) et le diméthacrylate de tétraméthylène (BDMA). L'étape de réduction des agents RAFT par aminolyse et la réaction thiol-ène ont été effectuées simultanément en présence d'hexylamine (2,5 éq.) et de NEt_3 (3 éq.).

Quel que soit l'alcène utilisé, les résultats sont très satisfaisants et les analyses prouvent que les réactions sont quasi quantitatives en moins de 4 heures avec des fonctionnalités calculées par spectroscopie de RMN ^{1}H qui vont de 87% à 95% (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 – Masses molaires et fonctionnalités des produits obtenus après réaction thiol-ène anionique effectuée entre des polymères fonctionnalisés par un thiol et des alcènes.[27]

Polymère	Ene	[Ene]/[RAFT]^a	Avant modification			Après modification			
			M_n ^{b} g.mol^{-1}	M_n ^{c} g.mol^{-1}	$Đ^c$	M_n ^{b} g.mol^{-1}	M_n ^{c} g.mol^{-1}	$Đ^c$	f ^{d} %
PHPMA	Biotine	2,5	7600	14000	1,06	7900	14100	1,07	90
	HDA	10	4400	8200	1,04	4400	8400	1,04	90
	HDA	20	13000	25000	1,04	14100	25000	1,04	87
PNIPAM	Biotine	2,5	2400	2300	1,12	2500	2800	1,13	95
	Biotine	2,5	4200	5800	1,08	4000	6200	1,08	90
	Mannose	2,5	4200	5800	1,08	4000	5500	1,12	95
	HDA	20	13500	11500	1,09	13500	11500	1,10	90
	BDMA	20	2900	3100	1,12	2900	3100	1,14	90
PMMA	HDA	10	6200	6600	1,14	6200	6600	1,14	90
	BDMA	10	1700	1800	1,10	1700	1800	1,10	90

^{a}Rapport molaire. ^{b}Déterminée par RMN ^{1}H. ^{c} Déterminés par CES. ^{d}Fonctionnalités déterminées par RMN ^{1}H.

Fort de ces succès, le même groupe de recherche a entrepris la synthèse de copolymères à blocs en utilisant les macromonomères précédemment synthétisés. Ils ont tout d'abord effectué une réaction thiol-ène dans l'eau à 40°C en présence d'une phosphine hydrosoluble (TCEP) comme catalyseur entre un PHMA fonctionnalisé acrylate (PHPMA−HDA) obtenu par réaction thiol-Michael sur le HDA (ligne 2 du Tableau 1.1), et un poly(oxyde d'éthylène) (POE) porteur d'une fonction thiol (POE−SH, $M_n = 2000$ g.mol^{-1}, $Đ = 1.02$, 1,3 éq.) synthétisé à partir de POE−OH commercial. Après une étape de purification par dialyse afin d'éliminer le POE−SH résiduel, le produit a été analysé par spectroscopie de RMN ^{1}H et par CES. La disparition complète des signaux correspondant aux protons acryliques et l'apparition de signaux caractéristiques de la formation d'un thioéther, ainsi que l'obtention d'une seule population ($M_n = 11000$ g.mol^{-1}, $Đ = 1{,}03$) montrent que la réaction thiol-ène a bien fonctionné et que le copolymère à blocs PHMPA-*b*-POE a bien été formé.

Par la suite, les auteurs se sont à nouveau servis de la fonctionnalité acrylate présente à l'extrémité des polymères pour synthétiser des copolymères à blocs biohybrides. Ainsi, ils ont réalisés des réactions entre le PHPMA−HDA (ligne 2 du Tableau 1.1) ou le PNIPAM−HDA (ligne 7 du Tableau 1.1) et un oligodésoxyribonucléotide (ODN) possédant une fonction thiol (ODN−SH, 15 à 25 éq.) pour former des copolymères à blocs PHPMA-*b*-ODN et PNIPMA-*b*-ODN. Grâce à des analyses réalisées par électrophorèse, technique qui permet de séparer des protéines en fonction de leurs masses molaires, les

auteurs ont observé que les copolymères à blocs PHPMA-*b*-ODN et PNIPAM-*b*-ODN présentaient des masses molaires plus importantes que l'ODN−SH seul. Ceci montre donc que la réaction thiol-ène a correctement fonctionné. De plus, en comparant les intensités des bandes obtenues après et avant fixation du polymère sur l'ODN−SH, ils ont calculé un taux de conjugaison entre les deux réactifs d'environ 65% et ont également observé la formation de disulfure de type ODN−S−S−ODN.

L'équipe de Lowe s'est elle aussi intéressée à la synthèse de PNIPAM par RAFT en utilisant le dithiobenzoate de cyanoisopropyle (CPDB) comme agent de contrôle.[21] De la même façon que précédemment décrit, ce PNIPAM (M_n = 3100 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,18) fonctionnalisé par un groupement dithiobenzoate a été réduit par aminolyse en utilisant l'octylamine (15 éq.) puis mis en œuvre dans une réaction thiol-Michael en une seule et même étape. Les réactions avec l'acrylate de propargyle (PROPA) ou le méthacrylate d'allyle (ALMA) ont été catalysées par la diméthylphosphine (DMPP, 0,05 éq.). La synthèse quantitative d'un PNIPAM possédant soit une fonction alcyne (PNIPAM−PROPA), soit une fonction allyle (PNIPAM−ALMA) à une extrémité a ainsi été réalisée (Figure 1.16).

Le PNIPAM−ALMA a par la suite été utilisé dans des réactions thiol-ène radicalaire en présence d'un photoamorceur en utilisant trois molécules différentes : l'hexane-1-thiol, le 6-mercaptohexan-1-ol et un oligomère polyhédrique de silsesquioxane fonctionnalisé par une fonction thiol POSS−SH.

D'une taille nanométrique, les POSS sont des composés composites organique/inorganique ayant une conformation géométrique unique. Alors que la partie inorganique se compose d'une cage, possédant une excellente inertie thermique et chimique, la partie organique sert à rendre compatible le cœur inorganique avec le milieu organique environnant. Les POSS sont notamment utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux polymères et contrairement aux nanocharges conventionnelles qui requièrent un traitement de surface pour les rendre organophiles, ils possèdent l'avantage de développer intrinsèquement des interactions favorables avec le milieu organique (polymère, solvant).

Les mêmes réactions ont également été menées sur le PNIPAM−PROPA afin d'effectuer une double réaction thiol-ène et de fonctionnaliser le PNIPAM par deux groupements identiques. Dans ce cas, il est plus judicieux de parler de réaction thiol-yne plutôt que de réaction thiol-ène puisque la réaction se fait entre une fonction thiol et une fonction alcyne.

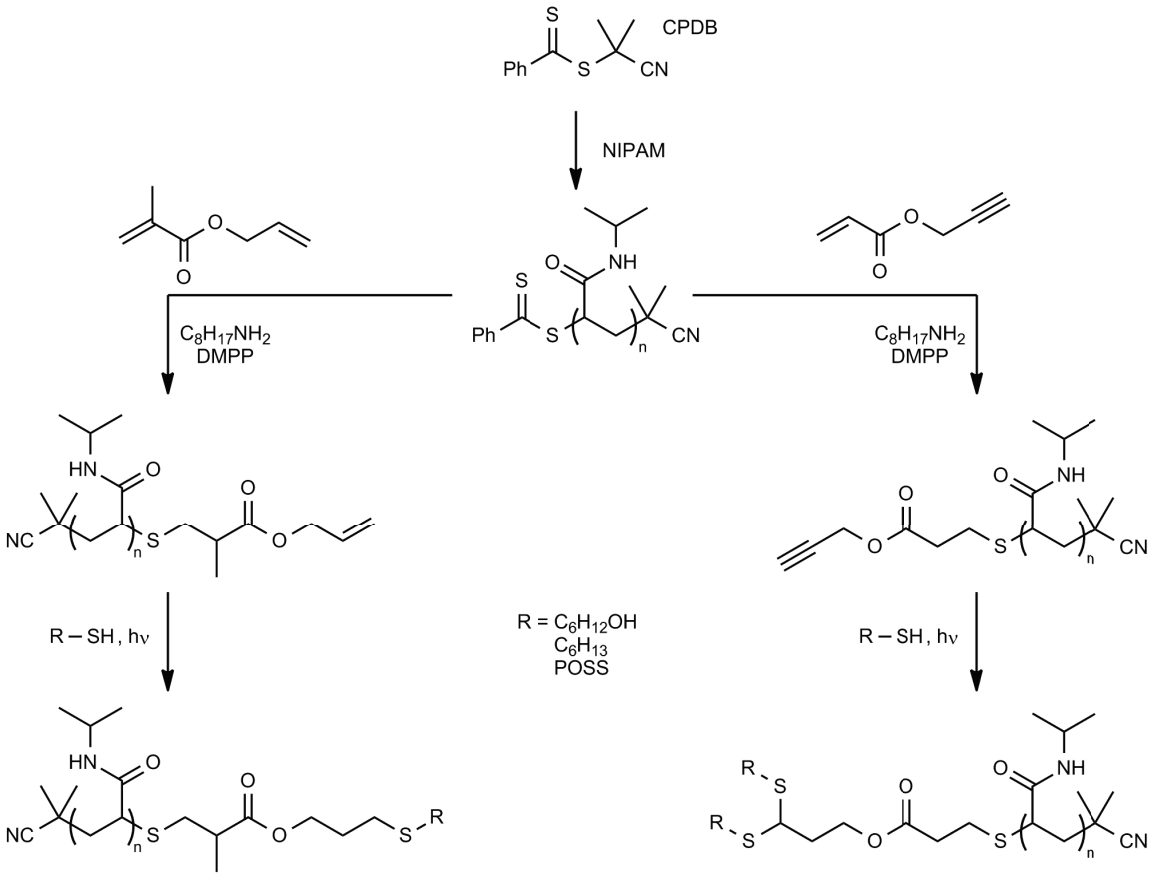


Figure 1.16 – Synthèse de PNIPAM par polymérisation RAFT et son utilisation dans des réactions thiol-ène et thiol-yne.

Les analyses réalisées par spectroscopie de RMN ^{1}H montrent la disparition complète des signaux correspondant aux protons de la fonction vinyle ou de la fonction alcyne, et l'apparition de nouveaux signaux correspondant à la formation des macromolécules attendues que ce soit suite à la réaction thiol-ène ou à la réaction thiol-yne.

Scales et son équipe se sont eux aussi servi de PNIPAM synthétisé par RAFT dans des réactions thiol-ène pour introduire à une extrémité du PNIPAM un groupement fluorescent à base de pyrène.[24] En utilisant comme agent de contrôle un trithiocarbonate, ils ont synthétisé un PNIPAM−TTC (M_n = 39500 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,07) qui a été réduit en PNIPAM−SH en présence de $NaBH_4$ et de TCEP. Ce PNIPAM−SH a été mis en œuvre dans une réaction thiol-Michael en présence d'un pyrène possédant une fonction maléimide (N-(1-pyrényl)-maléimide, PM, 150 éq.) et en ajoutant comme catalyseur l'éthylène diamine (Figure 1.17).

Alors que le chromatogramme obtenu par le détecteur UV de la CES montre un

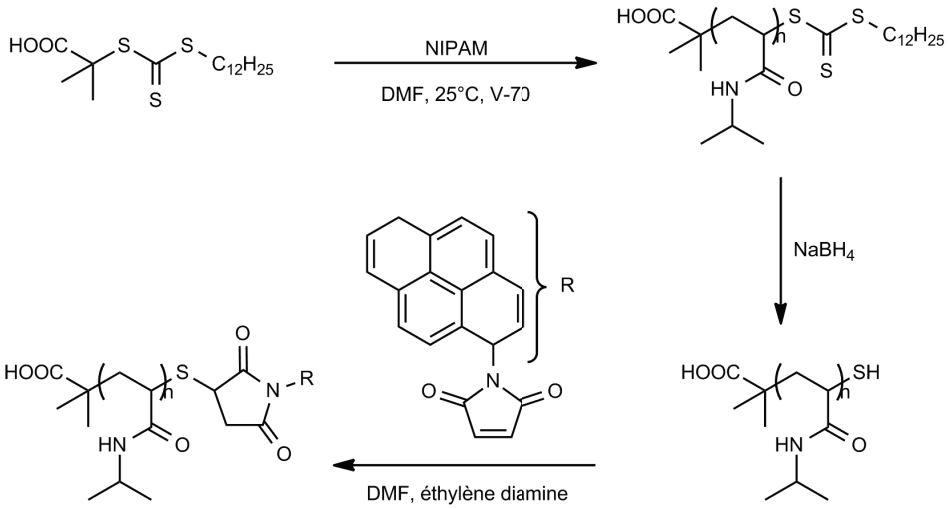


Figure 1.17 – Synthèse de PNIPAM par RAFT et son utilisation dans des réactions thiol-ène.

pic négligeable avant modification du PNIPAM par le PM, après modification, un signal UV intense est observé au même temps d'élution que le polymère, suggérant que les chaînes PNIPAM−SH ont été modifiées avec succès par le groupement pyrène. Le degré de conjugaison du PNIPAM−SH avec le PM a été obtenu en utilisant une courbe d'étalonnage réalisée à partir d'échantillons présentant des concentrations en PM variables et qui relie la concentration en pyrène de l'échantillon au temps d'élution. Ainsi, une fonctionnalité de 83% a été calculée. Cependant, il convient de s'interroger quant à l'efficacité de cette réaction réalisée avec près de 150 équivalents de PM.

Li et al. ont également rapporté la synthèse de PNIPAM par RAFT en présence d'un agent de contrôle possédant une fonction trithiocarbonate, et son utilisation dans une réaction thiol-ène sur une fonction maléimide.[29–31] Cependant, dans leur cas, ils utilisent une molécule ayant deux fonctions maléimide permettant ainsi de coupler deux molécules ou macromolécules possédant une fonction thiol en effectuant deux réactions thiol-ène consécutives. Les PNIPAM−TTC (M_n = 3500 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,21 et M_n = 19500 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,27) sont réduits en PNIPAM−SH en présence d'amine primaire (10 à 50 éq.) et de tributylphosphine (PBu_3, 1 à 10 éq.) puis utilisés dans une réaction thiol-Michael en présence d'un large excès de 1,8-bis-maléimidodiéthylèneglycol (BM, 10 éq.) afin de former des PNIPAM porteurs d'une fonction maléimide terminale (PNIPAM−MAL) (Figure 1.18).

Un PNIPAM−MAL (M_n = 3500 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,21) a été mis en œuvre dans une

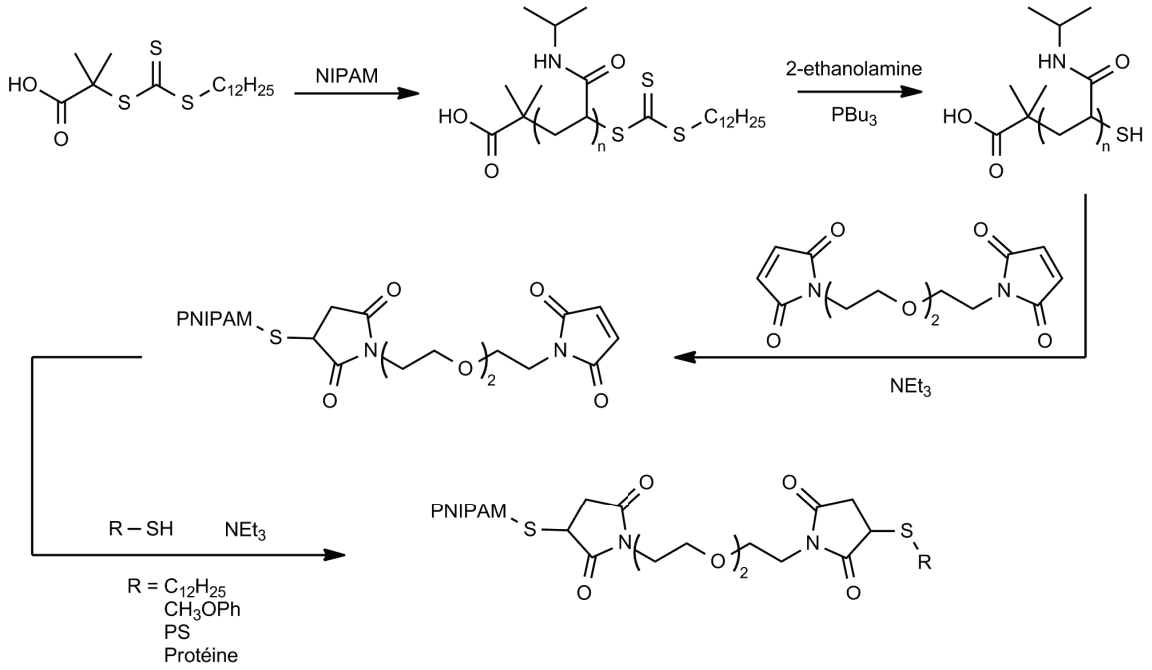


Figure 1.18 – Synthèse de PNIPAM par RAFT et son utilisation dans des réactions thiol-ène.

seconde réaction thiol-Michael en présence de molécules de faibles masses molaires comme le 4-méthoxy-toluènethiol ou le DdSH, mais aussi en présence de macromolécules comme le PS−SH (M_n = 2510 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,20) obtenu par RAFT afin de former un copolymère à blocs PNIPAM-*b*-PS. Un autre PNIPAM−MAL (M_n = 20800 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,24) a, quant à lui, été utilisé dans une réaction thiol-ène en présence de protéines telles que l'albumine sérique bovine (BSA) qui possède une fonction thiol, ou l'ovalbumine (OVA) qui possède trois fonctions thiol après réduction par TCEP, afin de former des macromolécules biohybrides. Une nouvelle fois, les réactions thiol-ène s'avèrent être très efficaces puisque dans tous les cas, les analyses effectuées par CES, par spectroscopie de RMN ^{1}H et par électrophorèse confirment l'obtention de façon quantitative des macromolécules désirées.

Fontaine et al. se sont quant à eux intéressés à la synthèse de PNIPAM porteur d'une fonction oxazolone en extrémité de chaîne.[32] Pour ce faire, un PNIPAM a été synthétisé par RAFT (M_n = 3200 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,05) puis la fonction thiothiocarbonyle a été réduite en présence d'hexylamine (10 éq.) et de DMPP (1,5 éq.). La réaction thiol-Michael a ensuite été entreprise entre le PNIPAM−SH et la diméthylvinyloxazolinone (VDM, 5 éq.) en utilisant comme catalyseur la DMPP (1 éq.) (Figure 1.19).

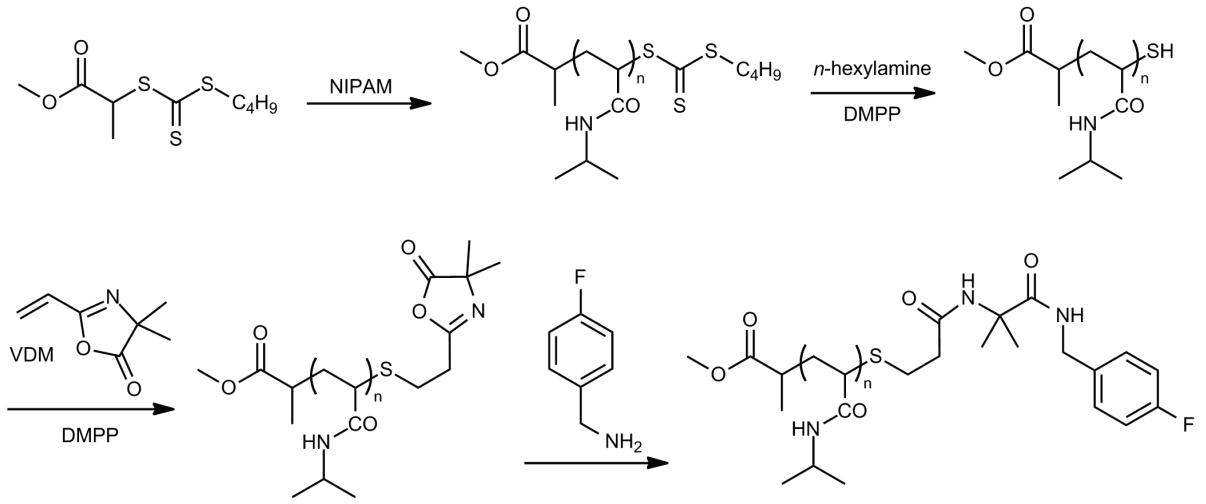


Figure 1.19 – Synthèse de PNIPAM par RAFT et son utilisation dans des réactions thiol-ène en présence de VDM.

L'obtention d'un PNIPAM−VDM a été démontrée en effectuant des analyses par spectroscopie de RMN ^{1}H, par CES et par MALDI ToF. Enfin, les auteurs ont prouvé que ce PNIPAM−VDM était très réactif vis-à-vis des amines en le mettant en présence de la 4-fluorobenzylamine.

Très récemment, l'équipe d'Armes a publié un article relatant la synthèse de PNIPAM par RAFT en utilisant un agent de contrôle possédant également un groupement trithiocarbonate.[33] Des PNIPAM-TTC de différents degrés de polymérisation (20, 30, 40, 50, 60 et 75) correspondant à des masses molaires allant de 2900 à 9000 g.mol^{-1} et présentant tous des dispersités inférieures à 1,08 ont ainsi été obtenus. Ces PNIPAM−TTC ont ensuite été réduits in situ et utilisés comme réactifs dans des réactions thiol-ène en utilisant un mélange d'hexylamine (3 éq.) et de DMPP (0.1 éq.). Afin de vérifier la sélectivité de la réaction thiol-Michael, ils ont utilisé une molécule possédant à la fois une fonction acrylate et une fonction méthacrylate, le méthacrylate de 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyle (AHPMA) (Figure 1.20).

En utilisant différentes quantités en AHPMA (1,5 à 10 éq.), il apparaît que la réaction thiol-ène ne se produit jamais sur la fonction méthacrylate, ce qui démontre la très grande réactivité des fonctions acrylate comparée à celle des méthacrylates, vis-à-vis d'une fonction thiol. Ceci confirme les tests de réactivité réalisés par Prestwich[34] entre la cystéine et différents carbonyles α,β-insaturés et qui avaient menés à l'ordre de réactivité suivant : acrylate $\gg$ méthacrylate $>$ acrylamide $>$ méthacrylamide. En

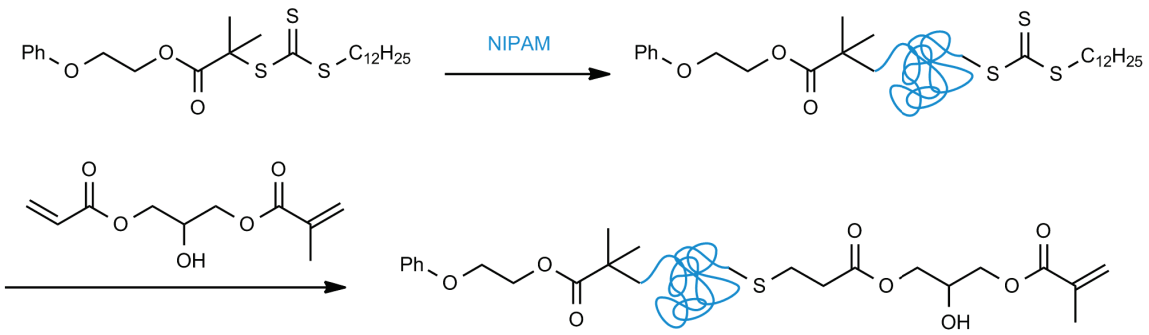


Figure 1.20 – Synthèse de PNIPAM par RAFT et son utilisation dans une réaction thiol-ène en présence d'une molécule contenant à la fois une fonction acrylate et une fonction methacrylate.

utilisant 3 équivalents d'AHPMA, la réaction est quantitative et plus de 90% des chaînes de PNIPAM se retrouvent avec une fonction méthacrylate terminale. Par la suite, les auteurs se servent de ces macromonomères de PNIPAM pour stabiliser des latex de polystyrène.

Qiu et Winnik se sont quant à eux intéressés à la synthèse de PNIPAM téléchéliques par polymérisation RAFT en utilisant un agent de contrôle possédant deux fonctions trithiocarbonate.[35–37] Ils ont ainsi obtenu une gamme d'α,ω–PNIPAM–TTC dont les masses molaires sont comprises entre 7000 et 23000 g.mol^{-1} et les dispersités inférieures à 1,08.[37] En présence de *n*-butylamine (10 éq.) et de TCEP (0,05 éq.), les groupements trithiocarbonate ont été réduits formant des α,ω–PNIPAM–SH dont les fonctionnalités vont de 92% à 94%.

Un de ces α,ω–PNIPAM–SH (M_n = 13300 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,05) a été ensuite utilisé dans des réactions thiol-Michael en utilisant la TCEP comme catalyseur de la réaction et en employant comme alcènes, soit l'acrylate de *n*-butyle, soit l'acrylate de 2-hydroxyéthyle (Figure 1.21).

Les analyses des produits obtenus, réalisées par spectroscopie de RMN ^{1}H et CES, montrent que l'introduction des deux fonctions thiol aux extrémités du PNIPAM est un succès puisque les fonctionnalités calculées sont supérieures à 90%. D'autres modifications de l'α,ω–PNIPAM–SH ont été réalisées en utilisant le méthacrylate de 2-aminoéthyle et le *N*-isopropylacrylamide mais des conversions très faibles ont été obtenues dans les deux cas ce qui confirment une nouvelle fois les affirmations faites par Prestwich[34] sur la réactivité des alcènes.

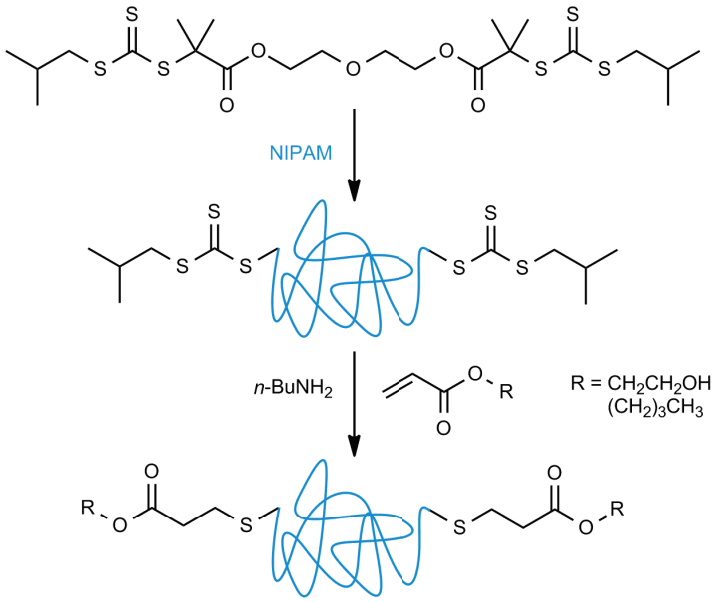


Figure 1.21 – Synthèse d'α,ω–PNIPAM–TTC par RAFT et réduction en α,ω–PNIPAM–SH afin de l'utiliser dans une réaction thiol-ène en présence d'acrylate de *n*-butyle et d'acrylate de 2-hydroxyéthyle.

En 2008, Spruell et al. ont rapporté la synthèse d'homopolymères de PS et de copolymères à blocs PMMA-*b*-PS par polymérisation RAFT en utilisant le CPDB comme agent de contrôle ainsi que leurs modifications par réaction thiol-ène.[38] Afin de réduire le groupement dithiobenzoate en thiol et de catalyser la réaction thiol-Michael vis-à-vis de divers alcènes activés (Figure 1.22), ils ont soit utilisé un mélange de propylamine et de PBu_3, soit utilisé un mélange de $NaBH_4$ et de PBu_3.

Ils ont ainsi fonctionnalisé des PS (M_n = 4000 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,07) possédant en leur extrémité des fonctions diméthylamine, alcyne, alcool ou acide carboxylique dont les fonctionnalités calculées par spectroscopie de RMN ^{1}H sont supérieures à 90%. Ils ont également modifié différents copolymères à blocs PMMA-*b*-PS par l'acrylate de *n*-butyle, l'acrylate de diméthylaminoéthyle et l'acrylate de poly(oxyde d'éthylène) (POEA, M_n = 1000 g.mol^{-1}) pour former dans ce dernier cas un copolymère triblocs de type PMMA-*b*-PS-*b*-POE. Des fonctionnalités supérieures à 86% ont été mesurées.

Il est également possible de former des architectures macromoléculaires plus complexes en utilisant la chimie thiol-ène. C'est ce qu'ont essayé de montrer Chan et al. en s'intéressant à la formation de polymères en étoile en utilisant successivement la polymérisation RAFT, pour la synthèse des polymères, et la chimie thiol-ène,

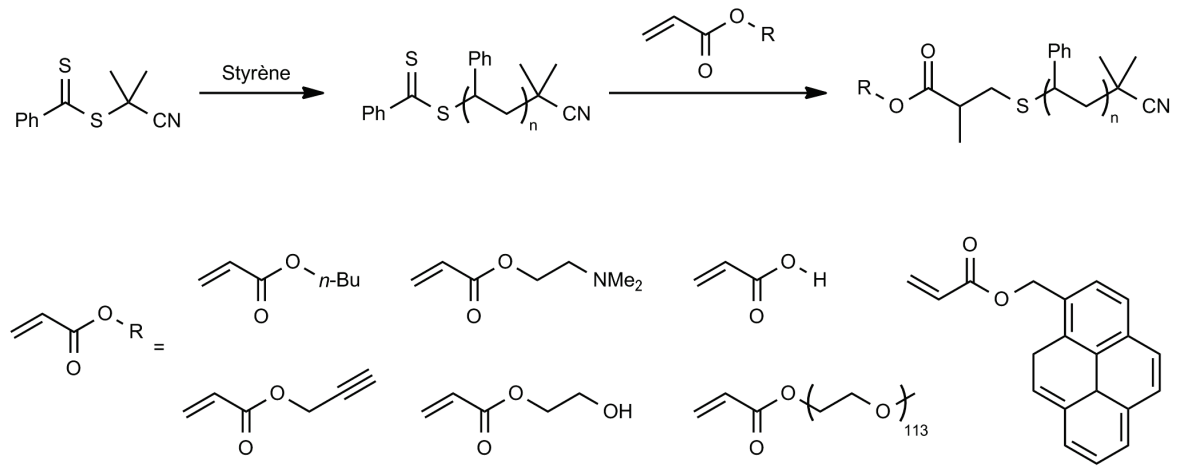


Figure 1.22 – Modification par réaction thiol-Michael de PS synthétisés par polymérisation RAFT.

pour la formation d'étoiles.[39,40] En utilisant le CPDB comme agent de contrôle et l'AIBN comme amorceur, ils ont synthétisé deux polymères fonctionnalisés par un groupement dithiobenzoate (DTB), un poly(N,N-diéthylacrylamide) (PDEAm−DTB, M_n = 3600 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,18) et un poly(acrylate de *n*-butyle) (PABu−DTB, M_n = 4300 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,18). Afin de former une étoile par réaction thiol-ène en présence de ces polymères, ils ont utilisé une molécule ayant la particularité de posséder trois fonctions acrylate, le triméthylolpropane triacrylate (TMPTA) (Figure 1.23).

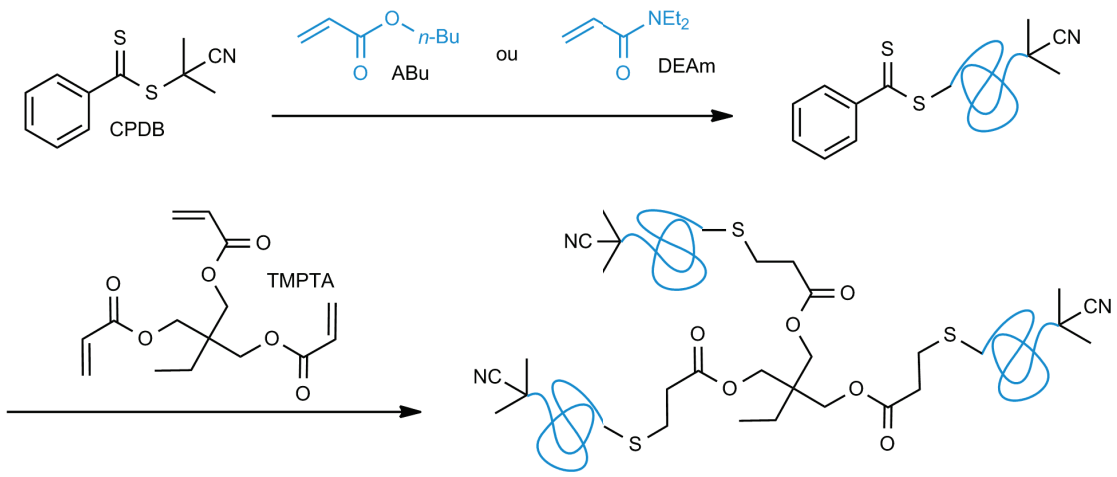


Figure 1.23 – Synthèse de PABu−DTB et PDEAm−DTB par RAFT et leur utilisation dans des réactions thiol-ène anioniques afin de former des polymères en étoile.

L'étape de réduction du groupement DTB et la réaction thiol-ène se font simultanément en utilisant un mélange d'hexylamine (4 éq.) et de DMPP (0,1 éq.)

ainsi que 0,75 équivalent de TMPTA. L'évolution de la réaction thiol-ène a été suivie en temps réel par FT-IR. Cette technique permet de suivre de façon très efficace la réaction puisqu'un alcène présente des bandes d'absorption caractéristiques de la double liaison C=C à $\nu = 1600$ cm^{-1} et de la liaison C−H dans C=C−H à $\nu = 810$ cm^{-1} alors que la consommation du thiol se traduit par la disparition de la bande caractéristique associée à $\nu = 2575$ cm^{-1}.

Quel que soit le polymère utilisé (PABu ou PDEAm), le signal à $\nu = 810$ cm^{-1} disparaît au bout de 5 minutes de réaction prouvant la consommation complète des fonctions acrylate.

Des analyses par spectroscopies de RMN ^{1}H et ^{13}C ont donc été réalisées pour savoir si cette consommation s'est déroulée dans le cadre de la réaction thiol-ène en s'aidant d'un spectre référence obtenu avec un thiol de faible masse molaire. Des signaux caractéristiques de la formation du produit thiol-ène ont ainsi été observés prouvant que les fonctions acrylate avaient bien réagi selon une réaction thiol-Michael. Des analyses par spectrométrie de masse MALDI ToF ont été entreprises pour vérifier la formation d'étoile à 3 branches de polymère. Dans le cas du PDEAm, celles-ci montrent bien la présence d'une population autour de m/z = 11500 correspondant à la formation d'étoiles à 3 branches de polymère PDEAm mais elles révèlent également la présence de deux autres populations à m/z = 3800 et à m/z = 7800 correspondant à la formation de structures possédant respectivement 1 et 2 segments de PDEAm.

Cette réaction confirme une fois de plus que même si la chimie thiol-ène est une chimie très efficace et très tolérante quand il s'agit de faire réagir un polymère sur une molécule de faible masse molaire, elle l'est beaucoup moins quand il s'agit de faire réagir entre elles des molécules de hautes masses molaires comme des polymères par exemple.

2.1.2 Polymères synthétisés par ATRP

La méthode de polymérisation radicalaire contrôlée de type ATRP (Atom Transfert Radical Polymerization), ou polymérisation radicalaire par transfert d'atomes, a été découverte et décrite pour la première fois en 1995, simultanément et indépendamment, par Sawamoto[41] et Matyjaszewski.[42] Elle nécessite la présence d'un monomère, d'un amorceur possédant une liaison carbone-halogène C−X activable, et d'un complexe de coordination. Ce dernier agit comme un catalyseur et possède un métal de transition M (cuivre, ruthénium, ...) dans un état d'oxydation n ainsi qu'un ligand L.

Dès la formation des premiers radicaux, la polymérisation démarre, et très rapidement, un équilibre s'établit entre les espèces actives P$^{\bullet}$ et les espèces dormantes P−X. Cet équilibre est déplacé vers les espèces dormantes afin de limiter au maximum les réactions de terminaison bimoléculaires qui peuvet avoir lieu, comme dans tout procédé radicalaire.

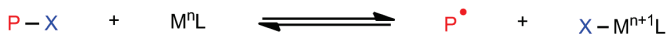


Figure 1.24 – Mécanisme du procédé de polymérisation de type ATRP.

Le catalyseur permet le transfert de l'atome halogène présent en extrémité d'une chaîne dormante (P−X) vers un radical propagateur (P$^{\bullet}$) en changeant d'état d'oxydation. C'est également lui qui détermine la constante d'équilibre entre les espèces actives et inactives. Celle-ci ne doit être ni trop faible, ce qui provoquerait une inhibition complète ou un ralentissement de la polymérisation, ni trop élevée, ce qui conduirait à la perte du contrôle de la polymérisation.

De plus, cette technique est facile à mettre en œuvre et les réactifs sont très souvent commerciaux. En effet, les catalyseurs sont généralement à base de cuivre, les ligands à base de pyridine et les amorceurs sont des halogénures d'alkyle. Outre ces avantages, l'ATRP est une technique très robuste puisqu'elle est tolérante vis-à-vis de nombreux groupes fonctionnels (fonctions allyle, époxy, hydroxy, vinyle, etc) présents sur le monomère ou l'amorceur ce qui rend la synthèse de polymères fonctionnalisés, sur la chaîne ou à une extrémité, facilement accessible.

Campos et al. se sont intéressés à la synthèse de polymères fonctionnalisés par une fonction vinyle à une extrémité en polymérisant le styrène et le méthacrylate de méthyle (MMA) selon le procédé ATRP et en utilisant un amorceur possédant une fonction vinyle terminale non polymérisable par voie radicalaire.[43]

Ces deux polymères, PS−Ene (M_n = 6000 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,08) et PMMA−Ene (M_n = 7900 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,20) ont ensuite été utilisés dans des réactions thiol-ène radicalaire avec amorçage photochimique (DMPA) et thermique (AIBN) en présence de différents thiols afin de modifier ces polymères par des groupements d'intérêt. (Figure 1.25)

Comme le résume le Tableau 1.2, il existe des différences de réactivité non négligeables

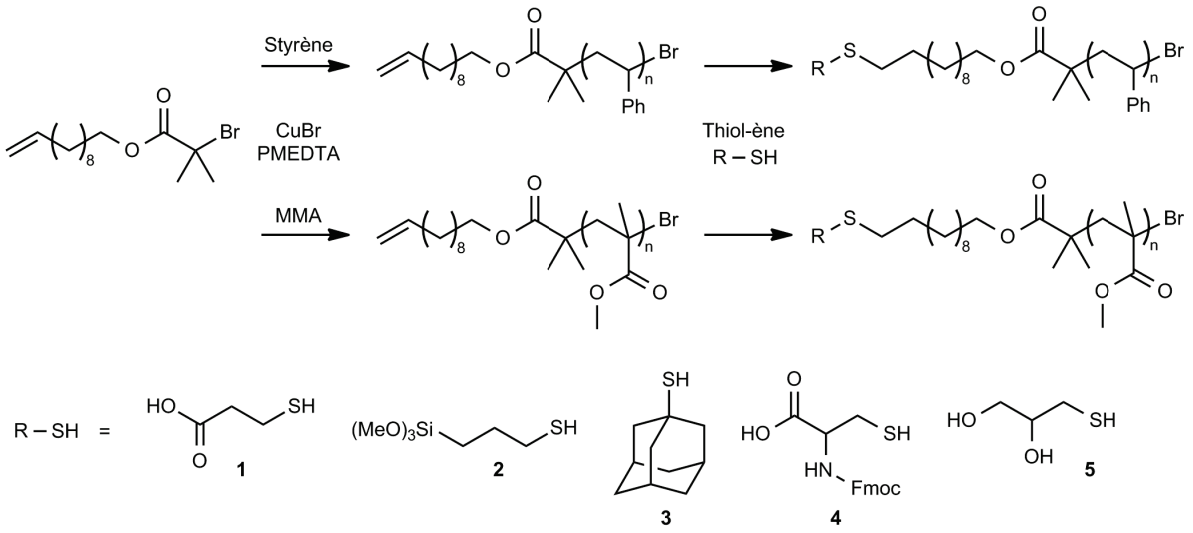


Figure 1.25 – Synthèse de PS−Ene et PMMA−Ene via le procédé ATRP en utilisant un amorceur possédant une fonction allyle terminale et structure des thiols utilisés pour fonctionnaliser un PS et un PMMA synthétisé par ATRP : acide 3-mercaptopropionique (1), 3-triméthoxysilylpropane-1-thiol (2), adamantane-1-thiol (3), cystéine protégée par un groupement Fmoc (chloroformiate de 9H-fluorène-9-ylméthyle) (4), thioglycérol (5).

selon le type de polymère utilisé (PS−Ene ou PMMA−Ene) et selon le type d'amorçage (photochimique ou thermique) mis en œuvre. En présence de DMPA, les réactions sont quantitatives à deux exceptions près alors qu'en utilisant un amorceur thermique, les auteurs obtiennent des conversions plus faibles dans la plupart des cas, et ce même avec des temps de réaction beaucoup plus longs. Ainsi, cette étude montre que la réaction thiol-ène est une réaction tolérante à de nombreuses fonctions différentes et qui s'avère beaucoup plus efficace en présence d'amorceurs photochimiques qu'en présence d'amorceurs thermiques.

Tableau 1.2 – Résumé des conditions des réactions thiol-ène radicalaires effectuées entre le PS−Ene ou le PMMA−Ene avec différents thiols et taux de conversion des réactifs après réaction. [43]

	PS−Ene		PMMA−Ene	
Thiol	Temps de réaction (h) ($h\nu/\Delta$)	Conversion (%) ($h\nu/\Delta$)	Temps de réaction (h) ($h\nu/\Delta$)	Conversion (%) ($h\nu/\Delta$)
1	1/4	100/100	1/4	100/100
2	1/4	100/100	1/4	100/76
3	1/4	100/74	1/24	79/48
4	1/4	100/60	1/4	53/13
5	1/48	100/98	1/4	93/100

Conditions expérimentales : ratio molaire Polymère-Ene : thiol : amorceur = 1 : 5 : 0,5

Tolstyka et al. se sont eux aussi intéressés à la synthèse de PS−Ene via ATRP mais cette fois-ci, en utilisant un amorceur porteur d'un groupe maléimide (Figure 1.26).[44] La fonction maléimide est connue pour être un excellent groupe fonctionnel capable de former des molécules bioconjuguées avec des dérivés de cystéine en raison des très grandes réactivité et sélectivité existantes entre la double liaison C=C présente sur le groupement maléimide et la fonction thiol de la cystéine.[45] Cependant, la fonction maléimide étant également un excellent comonomère dans les polymérisations radicalaires, elle a été protégée par un groupement diméthylfulvène (DMFV) afin de prévenir toute réaction secondaire.

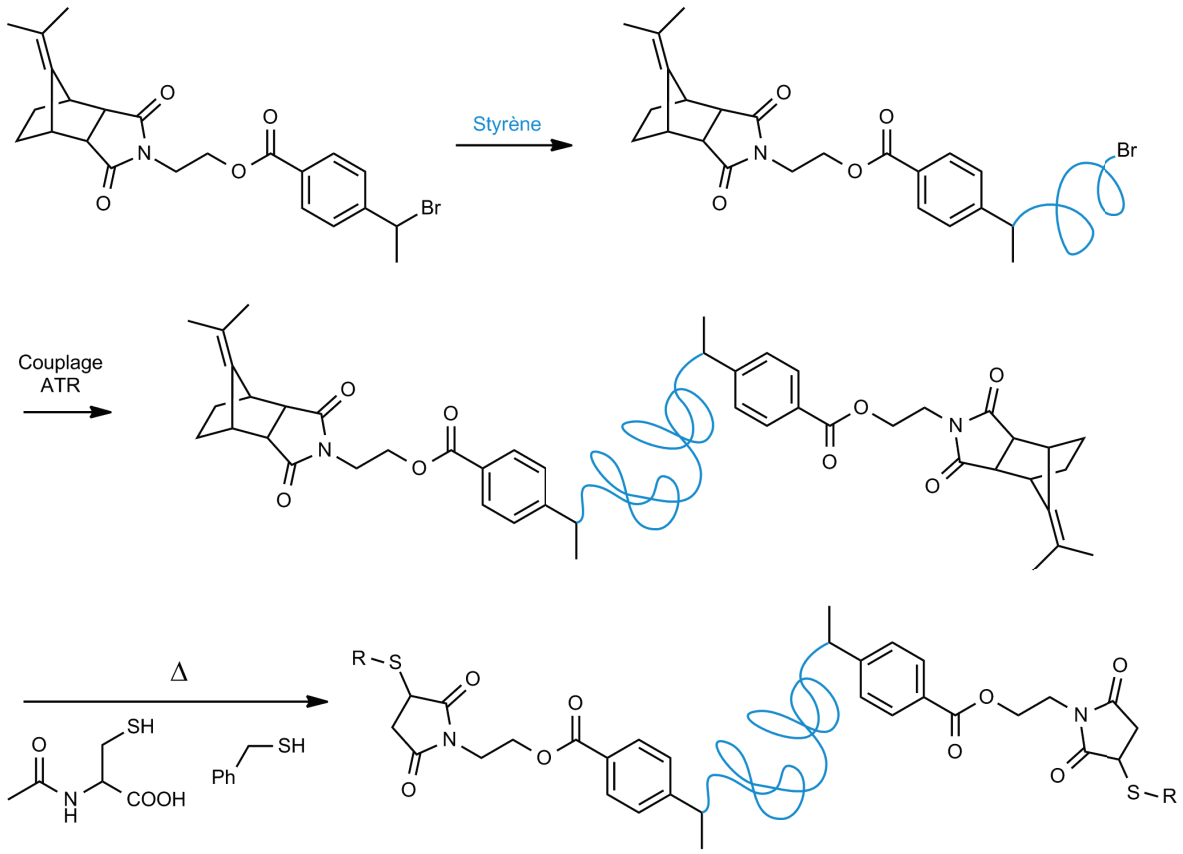


Figure 1.26 – Synthèse de poly(styrène) téléchélique par ATRP et leur utilisation dans une réaction thiol-ène en présence de $PhCH_2SH$ ou de *N*-acétylcystéine.

La polymérisation du styrène a été très bien contrôlée par cet amorceur et un PS fonctionnalisé par une fonction maléimide protégée (MP) à une extrémité (PS−MP, $M_n = 2470$ g.mol^{-1}, $Đ = 1{,}15$) a été obtenu. Afin d'obtenir un PS téléchélique, les auteurs ont utilisé une méthode qui consiste en l'addition de Cu^0 sur le PS−DMFV en présence

du catalyseur de polymérisation afin de former des radicaux polymères. En l'absence de monomère, ces radicaux couplent entre eux produisant un poly(styrène) fonctionnalisé aux deux extrémités par une fonction MP (α,ω–PS–MP, M_n = 5040 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,32).

La déprotection de la fonction maléimide ainsi que la réaction thiol-ène sont réalisées in situ en chauffant le milieu à 110°C pendant 24 heures en présence de $PhCH_2SH$ ou de *N*-acétylcystéine. En l'absence d'amorceur thermique ou photochimique, les radicaux sont formés in situ. Des analyses par spectroscopie de RMN ^{1}H ainsi que des analyses élémentaires ont été effectuées et ont permis de démontrer que cette réaction était quantitative dans les deux cas. Cette stratégie est donc une voie très intéressante pour fonctionnaliser des polymères à l'aide de biomolécules comme la cystéine afin de les utiliser dans le domaine des biotechnologies.

Liras et al. se sont quant à eux intéressés à la synthèse de PMMA porteur d'un thiol terminal (PMMA−SH).[46] Les synthèses de PMMA ont été réalisées par ATRP en utilisant comme amorceur le 2-bromoisobutyrate d'éthyle afin d'obtenir des PMMA fonctionnalisés par un atome de brome en extrémité de chaîne (PMMA−Br) de différentes masses molaires (M_n∼ 8000, 24500, 30000 et 33000 g.mol^{-1}) et possédant de très faibles dispersités ($Đ$ ∼ 1,05-1,19).

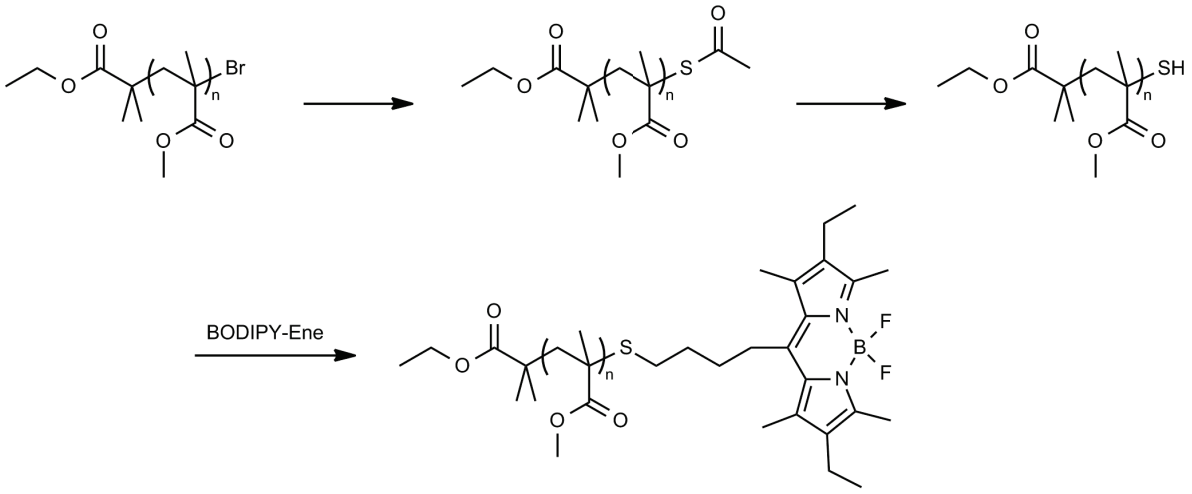


Figure 1.27 – Synthèse d'un PMMA par ATRP. Fonctionnalisation du PMMA à une extrémité par une fonction thioester et sa réduction pour former un PMMA−SH. Utilisation de ce PMMA−SH dans une réaction thiol-ène en présence de BODIPY−Ene.

En ajoutant du thioacétate de potassium sur le PMMA-Br, un PMMA fonctionnalisé par un thioester est obtenu. La réduction du thioester en thiol par le méthanolate de sodium permet d'envisager son utilisation dans une réaction thiol-ène. Afin d'éviter tout

couplage entre deux fonctions thiol, la formation de PMMA−SH et sa réaction avec un chromophore modifié possédant une double liaison (BODIPY−Ene) dans une réaction thiol-ène radicalaire ont été réalisées en une seule étape en présence de méthanolate de sodium et d'AIBN (Figure 1.27).

Pour quantifier l'efficacité de cette réaction, et l'introduction d'un groupe fluorescent en extrémité PMMA, les auteurs ont procédé à des mesures d'absorption des produits obtenus en utilisant comme référence le coefficient d'extinction (ε) du BODIPY commercial (ε = 80 000 $M^{-1}.cm^{-1}$) . L'intensité de l'émission (et d'absorption) dépendant linéairement du pourcentage massique de BODIPY présent dans la molécule analysée, plus la masse molaire du PMMA est élevée, plus le pourcentage massique du BODIPY est faible et plus la valeur d'absorption diminue. En s'aidant d'une droite d'étalonnage reliant l'absorption au pourcentage massique de BODIPY, les auteurs ont alors observé que les résultats expérimentaux s'ajustaient assez bien avec les résultats théoriques. Par conséquent, ils ont estimé que la réaction thiol-ène menant à un PMMA−BODIPY était quantitative, ce qui sous entend que la conversion du thioester en thiol était elle aussi quantitative quel que soit le PMMA étudié.

Yagci et son équipe s'intéressent quant à eux à l'influence que peut avoir l'amorceur sur la réaction thiol-ène radicalaire.[47] Pour cela, ils ont tout d'abord synthétisé un PS−Br par ATRP en utilisant comme amorceur le 2-bromopropionate d'éthyle. Ce PS−Br a été modifié d'une part, par le bromure d'allyle pour former un PS−Ene et d'autre part, par la thiourée afin de former un PS porteur d'une fonction thiouronium qui en milieu basique se réduit en thiol pour obtenir un PS−SH.[48] Des réactions thiol-ène ont ensuite été réalisées entre le PS−SH et divers alcènes comme l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle ou le bromure d'allyle, et entre le PS−Ene et l'acide 3-mercaptopropionique en présence de différents amorceurs thermique comme l'AIBN et photochimiques comme le DMPA, l'oxyde de diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphinele (TMDPO), la benzophénone (BP), le thioxanthène-9-one (TX) ou encore la camphorquinone (CQ).

Les réactions thiol-ène ont été réalisées durant 4 heures en utilisant à chaque fois 1 équivalent de PS fonctionnel pour 10 équivalents de molécules modèles ainsi qu'un équivalent d'amorceur thermique ou photochimique. Le milieu réactionnel a été chauffé à 80°C pour les réactions entreprises avec l'AIBN tandis qu'en présence d'un amorceur photochimique, les réactions se sont déroulées à température ambiante en présence d'une lampe UV irradiant à 350 nm. Les analyses effectuées par FT-IR et par spectroscopie de RMN ont permis de montrer que quel que soit l'amorceur utilisé les converions étaient

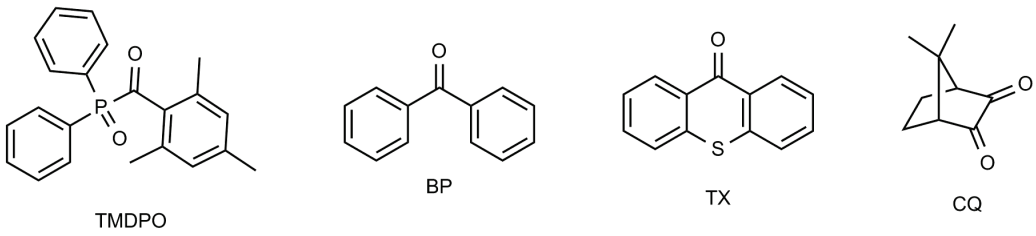


Figure 1.28 – Différents amorceurs photochimiques utilisés par Yagci et al. dans des réactions thiol-ène radicalaire mettant en œuvre des PS−Ene et PS−SH.

toutes supérieures à 85%. Néanmoins, l'ordre d'efficacité de la réaction thiol-ène en fonction de l'amorceur utilisé est le suivant : DMPA > TMPDO > BP ≫ TX ≫ CQ > AIBN.

Da Pieve et al. rapportent la synthèse, via la polymérisation ATRP d'un macromonomère commercial, le méthacrylate de POE (POEMA, M_n = 1100 g.mol^{-1}), en présence d'un amorceur porteur d'un groupe maléimide, de trois poly(méthacrylate de POE) (PPOEMA, M_n = 17000 g.mol^{-1}, 40000 g.mol^{-1}et 60000 g.mol^{-1}) fonctionnalisés à une extrémité par un groupement maléimide (PPOEMA−MAL) et leur utilisation dans des réactions thiol-ène en présence d'oligonucléotides modifiés, également appelés aptamères (Figure 1.29).[49]

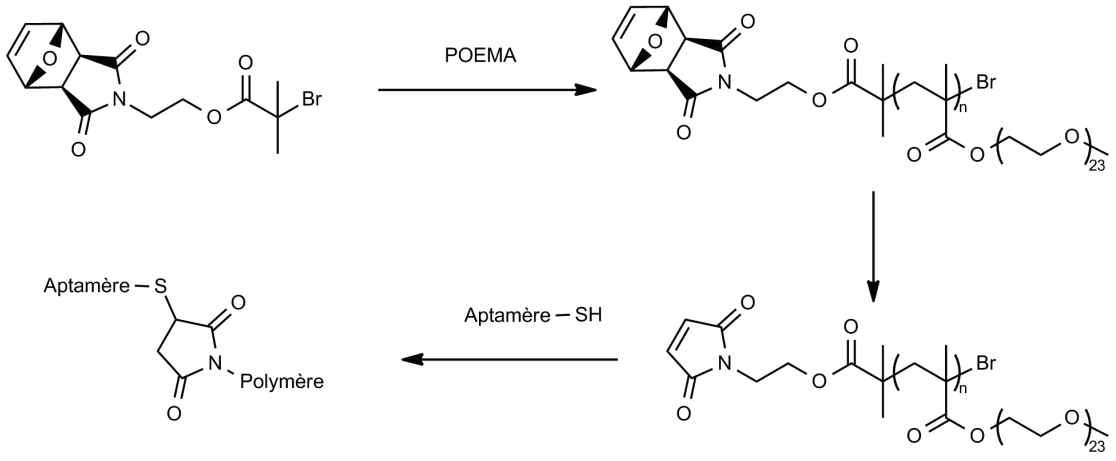


Figure 1.29 – Synthèse de PPOEMA−MAL par ATRP suivie de leur modification par réaction thiol-ène anionique en présence d'aptamères.

A l'instar des travaux réalisés par Tolstyka et al.,[44] le groupement maléimide a été protégé par un groupement furane durant la polymérisation afin d'éviter toute

réaction secondaire puisque la fonction maléimide peut interagir avec les radicaux. Une fois la polymérisation terminée, le groupement furane est éliminé par réaction de rétro Diels-Alder en chauffant le milieu réactionnel.

Deux oligonucléotides différents (AptD et AptF) possédant une fonction disulfure ont été utilisés dans le cadre de la réaction thiol-Michael en présence de 5 équivalents de PPOEMA−MAL. La phosphine, TCEP, a servi à la fois d'agent réducteur de la fonction disulfure présente sur les oligonucléotides et de catalyseur de la réaction. Après une heure de réaction à 37°C, des analyses par électrophorèse ont été effectuées pour contrôler l'efficacité de la réaction. La migration du produit final vers les hautes masses molaires montre que la réaction entre les oligonucléotides et les PPOEMA−MAL a bien eu lieu et grâce à des analyses par CES, des taux de conjugaison supérieurs à 75% ont été calculés.

Il est également possible de produire des polymères téléchéliques par ATRP non pas en couplant les chaînes comme nous l'avons vu précédemment, mais en utilisant un amorceur difonctionnel. De cette façon, la chaîne de polymère formée est α, ω fonctionnalisée par un atome d'halogène. Même si les travaux de Syrett et al. s'inspirent de cette idée, l'originalité de leurs études ne reposent pas sur la transformation de l'atome d'halogène présent aux extrémités en thiol ou en vinyle afin de mettre en œuvre le polymère dans des réactions thiol-ène, mais sur le fait que l'amorceur utilisé contient un pont disulfure.[50] Ainsi, les chaînes de polymère formées possèdent en leur milieu un pont disulfure qu'il suffit de réduire pour obtenir des chaînes de polymères porteuses d'une fonction thiol en extrémité, les rendant utilisables dans des réactions thiol-ène. Ils ont ainsi synthétisé un α,ω–PMMA–Br (M_n = 6400 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,10) en utilisant le disulfure de bis[2-(2-bromoisobutyryloxy)éthyle] (Figure 1.30).

Des réactions thiol-Michael ont ensuite été menées en présence de DMPP (1,5 éq.) qui sert à la fois de réducteur et de catalyseur, et de divers (méth)acrylates (2 éq.) comme l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de propargyle, l'acrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, le méthacrylate de 2-(phosphonooxy)éthyle, le méthacrylamide et un acrylate possédant un groupe fluorescent. Quel que soit le (méth)acrylate utilisé, les analyses réalisées sur chaque produit (CES, MALDI-ToF, RMN ^{1}H et RMN ^{19}F) montrent la présence d'une seule et unique population (M_n∼3300 g.mol^{-1}, $Đ$∼1,15) correspondant à l'obtention de façon quantitative de la molécule désirée.

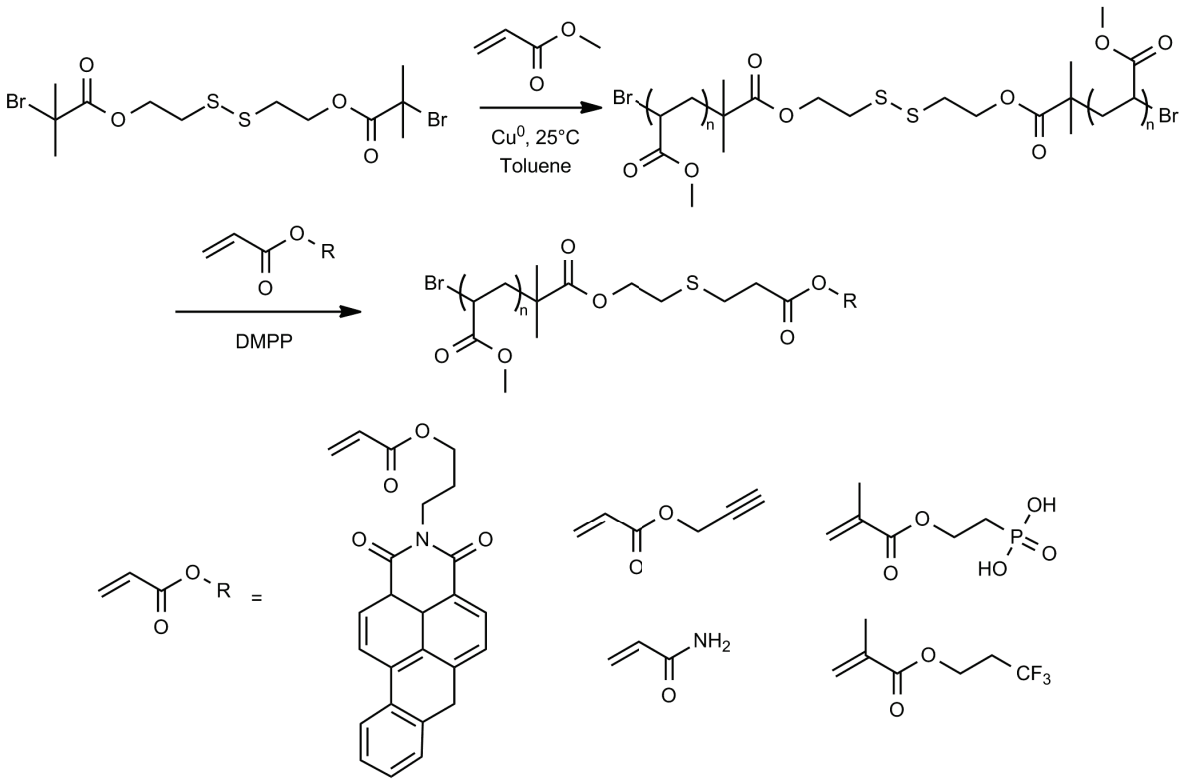


Figure 1.30 – Synthèse d'α,ω–PMMA–Br en utilisant un amorceur contenant un pont disulfure et son utilisation dans des réactions thiol-ène en présence de divers (méth)acrylates.

2.1.3 Polymères synthétisés par NMP

La méthode de polymérisation radicalaire contrôlée de type NMP (Nitroxide Mediated Polymerization), ou polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, a été décrite pour la première fois dans les années 1980 par Rizzardo. Cette polymérisation repose sur un équilibre réversible entre les espèces dormantes (macroalcoxyamines) et les espèces actives (macroradicaux en croissance), équilibre déplacé vers les espèces dormantes. La rupture homolytique de la liaison C−ON permet de former un radical capable de propager et un radical nitroxyle stable, ne pouvant que se recombiner avec des radicaux propagateurs, et jouant le rôle d'agent de terminaison réversible (Figure 1.31). Comme dans chaque procédé présenté auparavant, il est impossible d'empêcher complètement les réactions de terminaisons bimoléculaires.

Il existe de nombreux nitroxydes comme le TEMPO, le SG1, le TIPNO ou le DPAIO (Figure 1.32) qui permettent de contrôler la polymérisation d'une large gamme de monomères.

Comme les autres techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, cette technique

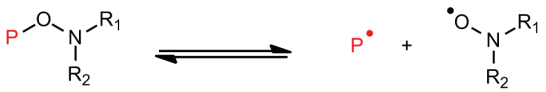


Figure 1.31 – Équilibre de terminaison réversible impliqué dans le procédé de polymérisation de type NMP.

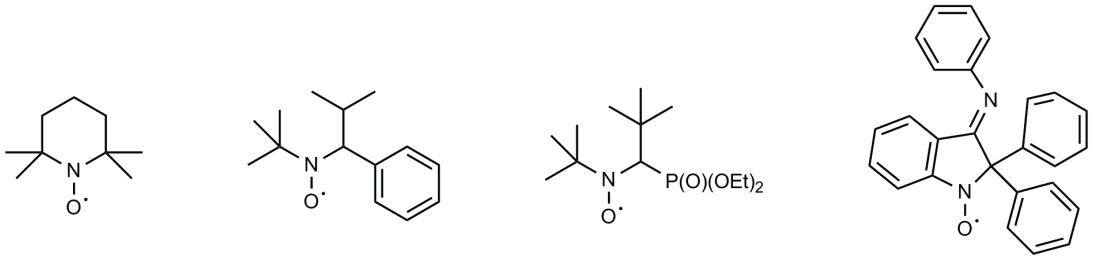


Figure 1.32 – Exemples de quelques nitroxydes utilisés en NMP.

est facile à mettre en œuvre. Elle est également très tolérante aux groupes fonctionnels et permet la synthèse de diverses architectures macromoléculaires complexes.

Seule une publication rapporte l'utilisation d'un polymère fonctionnalisé à une extrémité synthétisé par NMP dans une réaction thiol-ène via un mécanisme radicalaire. Ces travaux, réalisés par Bernhardt et al., consistent en la synthèse d'un PABu fonctionnalisé à une extrémité par une fonction vinyle (PABu−Ene).[51] En se basant sur les travaux de Vinas et al.[52] décrivant l'obtention d'un dérivé du "BlocBuilder" portant une fonction ester activé *N*-succynimidyle (MAMA−NHS), les auteurs ont réussi à synthétiser une alcoxyamine porteuse d'une double liaison C=C non polymérisable par voie radicalaire (MAMA−Ene) en ajoutant du chlorure de 3-but-1-ène ammonium en présence de soude sur la MAMA−NHS (Figure 1.33).

Après avoir montré que cette nouvelle alcoxyamine était capable de contrôler les polymérisations du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle, ils ont décidé de se servir du PABu−Ene (M_n = 1360 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,7) comme réactif en présence de benzènethiol (PhSH) dans une réaction thiol-ène amorcée photochimiquement par la benzophénone (0,1 éq.). Suivie par spectroscopie de RMN ^{1}H, la réaction s'est révélée être quantitative.

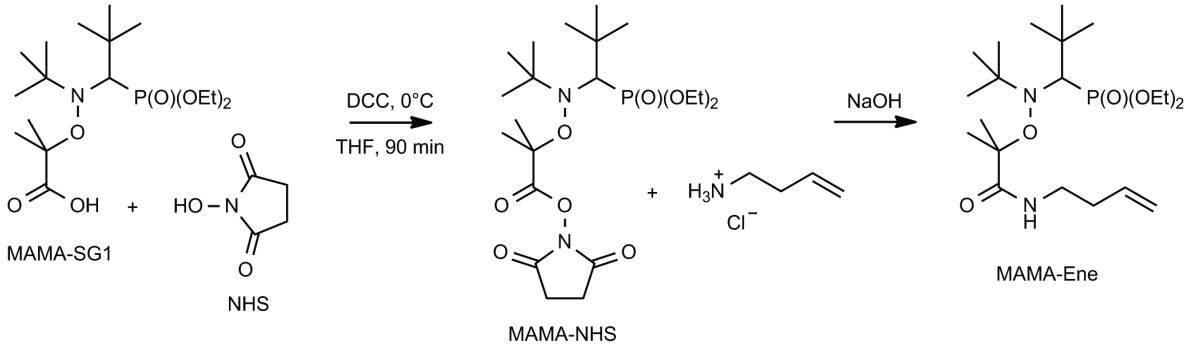


Figure 1.33 – Synthèse de l'alcoxyamine MAMA−Ene.

2.1.4 Polymères synthétisés par CCTP

La polymérisation radicalaire par transfert de chaînes par coordination (CCTP, Catalytic Chain Transfer Polymerization) est une technique qui a été décrite pour la première fois en 1975 par Smirnov alors qu'il entreprenait la synthèse de PMMA en présence de porphyrines de cobalt.[53,54] Il a observé que la présence d'un agent de transfert de type organométallique, en sus de l'amorceur et du monomère, permettait d'obtenir des chaînes plus courtes qu'en polymérisation radicalaire classique. Les mêmes observations ont également été réalisées en présence de complexes de diméthylglyoxime de cobalt (Figure 1.34).

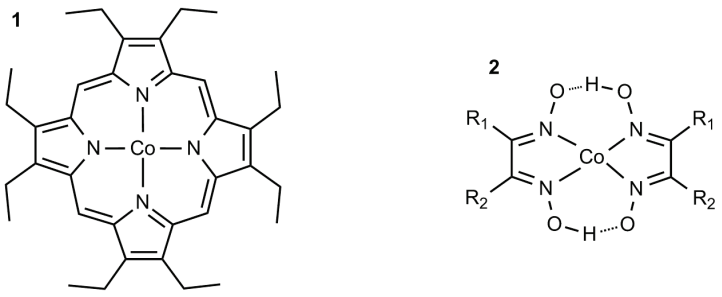


Figure 1.34 – Exemples de complexes de cobalt utilisés comme agents de transfert dans le cadre de la CCTP supportés par des ligands de type porphyrine (1) ou diméthylglyoxime (2).

En présence d'un dérivé de cobalt(II), le radical polymère en croissance peut réagir avec un radical de cobalt formant un complexe organométallique (Figure 1.35). Ce complexe peut à son tour donner naissance, via un transfert d'atome d'hydrogène en position β du polymère sur le cobalt(II), à un polymère possédant une liaison vinyle en extrémité de chaîne ainsi qu'à un hydrure de cobalt Co^{III}−H. Les espèces Co^{III}−H

réagissent ensuite avec une entité monomère pour former une nouvelle liaison Co^{III}−alkyle réamorçant par la même la croissance d'une nouvelle chaîne polymère. Par conséquent, en fin de polymérisation, des polymères porteurs d'une fonction vinyle en extrémité sont obtenus très majoritairement.

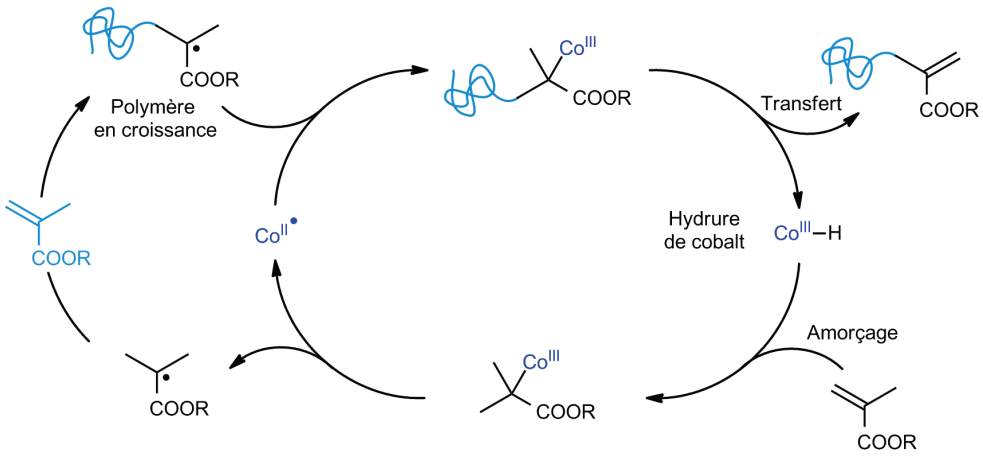


Figure 1.35 – Mécanisme de la CCTP en présence de Co^{II}.

Même si les espèces à base de Co^{II} ont été découvertes en premier comme étant capable de contrôler un procédé de polymérisation radicalaire de cette façon, il existe aujourd'hui une large gamme d'espèces organométalliques, y compris des complexes à base de Cr^{I},[55,56] Mo^{III},[56] Fe^{I},[57] et V^{0} [58] capable de contrôler les masses molaires dans ce type de polymérisation et de former des polymères fonctionnalisés par une fonction vinyle en extrémité.[59]

Cette technique de polymérisation par transfert de chaîne catalysée par des complexes organométalliques est notamment utilisée industriellement par des sociétés comme DSM et DuPont, et les macromonomères obtenus sont très souvent employés comme additifs de peintures dans le domaine de l'industrie automobile.

Haddleton et son équipe ont ainsi utilisé un complexe de cobalt (CoBF, Figure 1.36) pour polymériser un méthacrylate de propargyle protégé par une fonction triméthylsilane afin que la triple liaison C≡C n'intervienne pas dans la polymérisation.[60] Après polymérisation et déprotection en présence d'acide acétique, un poly(méthacrylate de propargyle) (PMAP) fonctionnalisé à une extrémité par une fonction vinyle (PMAP−Ene, M_n = 2200 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,15) est obtenu.

Les réactions thiol-ène ont ensuite été effectuées en présence de deux thiols différents

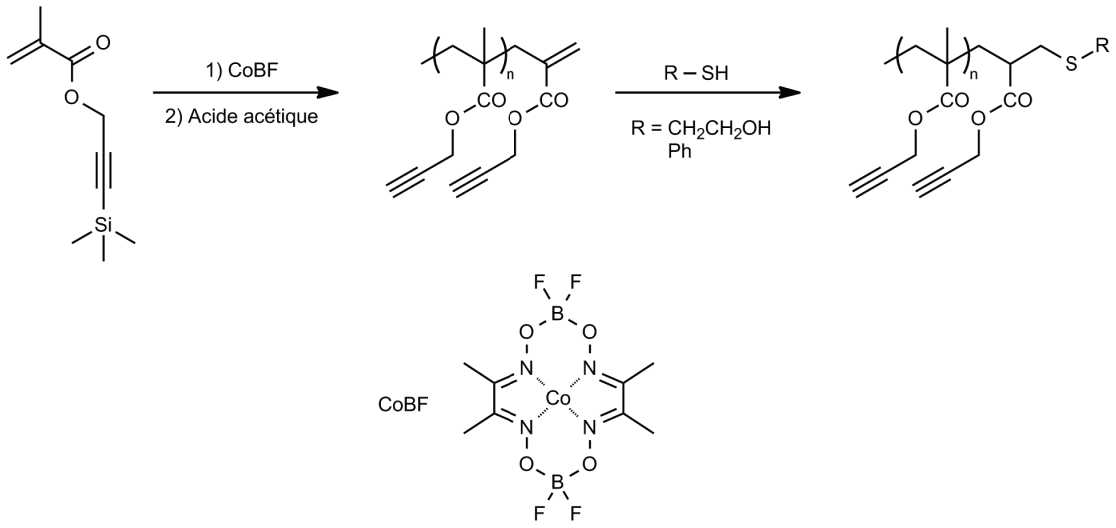


Figure 1.36 – Synthèse de PMAP−Ene par CCTP en utilisant le CoBF et modification par réaction thiol-ène anionique.

(PhSH et mercaptoéthanol, 1,5 éq.) et de DMPP (1 éq.). Dans les deux cas, les analyses par spectroscopie de RMN ^{1}H montrent la complète disparition des signaux correspondant aux protons vinyliques et l'apparition de signaux caractéristiques des produits désirés prouvant que la réaction thiol-Michael a très bien fonctionné. Les analyses MALDI ToF confirment l'obtention des produits désirés mais il apparaît également une deuxième population correspondant à l'addition de la DMPP sur le polymère. Ce produit d'addition étant une espèce cationique, ils s'attendent à observer un signal très large par spectroscopie de RMN ^{1}H au niveau des aromatiques mais aucun signal n'est observé. De plus, le phosphore n'étant pas détectable par RMN ^{31}P, la formation de ce sous-produit est considéré comme négligeable.

Soeriyadi et al. ont très récemment publié un article rapportant la synthèse de polymères possédant une liaison insaturée à une extrémité en présence de CoBF.[61,62] En utilisant comme monomères, le méthacrylate de dioxyde d'éthylène (DOEMA) et le méthacrylate de POE (POEMA, M_n = 475 g.mol^{-1}), ils ont synthétisé un poly(méthacrylate de dioxyde d'éthylène) (PDOEMA) possédant une fonction vinyle en son extrémité (PDOEMA−Ene, M_n = 2500 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,5) ainsi qu'un copolymère statistique PDOEMA−PPOEMA−Ene (M_n = 3000 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,50) présentant un rapport molaire DOEMA/POEMA de 90/10 (Figure 1.37).

Des réactions thiol-Michael ont ensuite été effectuées entre le PDOEMA−Ene et le mercaptoethanol en présence de NEt_3 dans trois solvants différents (acétone, acétonitrile

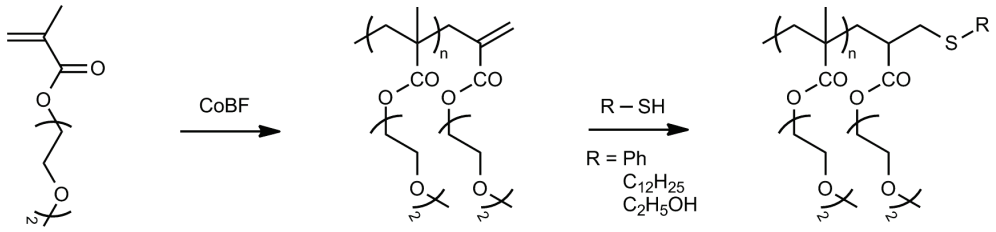


Figure 1.37 – Réactions thiol-ène entre un PDOEMA−Ene synthétisé par CCTP en présence de CoBF et et différents thiols.

et diméthylsulfoxyde (DMSO)) afin de déterminer dans quel solvant la réaction serait la plus efficace. Ils ont ainsi établi l'ordre de réactivité suivant : DMSO > acétonitrile > acétone. En effet, la réaction menée dans le DMSO atteint une conversion quantitative au bout de 10 heures tandis qu'avec l'acétone, la conversion ne dépasse pas 30% au bout d'une semaine. Ceci est tout à fait en adéquation avec les études de Chan[63] qui montrent que les réactions nucléophiles fonctionnent davantage dans des solvants polaires comme le DMSO. Les auteurs ont également testé deux autres catalyseurs en plus de l'amine tertiaire NEt_3 : une phosphine (DMPP) et une amine primaire (hexylamine). Afin de prévenir la formation de produits secondaires en présence de DMPP,[60] seulement 0,05 équivalent de DMPP ont été utilisés. Mais même dans ce cas, la formation de sous-prosuits est observable par MALDI ToF. En revanche, les réactions avec NEt_3 et l'hexylamine ne montrent aucune formation de sous-produits et l'hexylamine se révèle être un catalyseur bien plus efficace que NEt_3 puisque la réaction est quantitative en moins d'une heure. Ainsi, le PDOEMA−Ene a été modifié par d'autres thiols comme PhSH et DdSH pour des résultats tout aussi satisfaisants. Ces trois thiols ont également permis de modifier quantitativement le copolymère PDOEMA−PPOEMA−Ene et les caractérisations effectuées par MALDI ToF et spectroscopie de RMN ^1H confirment que la réaction thiol-ène est d'une très grande efficacité.

2.2 Polymères synthétisés par polymérisation ionique

Les polymérisations ioniques sont des polymérisations en chaîne qui utilisent comme amorceurs non pas des radicaux comme nous venons de le voir mais des ions. Il existe deux types de polymérisations ioniques : la polymérisation anionique et la polymérisation cationique.

2.2.1 Polymères synthétisés par polymérisation anionique

Découverte par Szwarc en 1956,[64] c'est une polymérisation dans laquelle le centre actif est de nature anionique. Ce type de polymérisation n'est possible que si le carbanion propagateur est stabilisé par la présence de groupements électro-attracteurs sur le monomère de départ. L'amorçage se fait en utilisant des composés organométalliques tels que des alkyles lithium, des bases fortes de type organiques (amidure de sodium, $NaNH_2$) ou minérales (soude, potasse) ou des métaux alcalins. C'est une étape très importante car de l'efficacité de l'amorceur va dépendre la masse molaire des polymères obtenus. En effet, une molécule d'amorceur permet la synthèse d'une seule chaîne de polymère. A la différence des processus radicalaires, la terminaison bimoléculaire n'est pas possible en polymérisation anionique. Lorsque la polymérisation est effectuée dans des conditions de grande pureté, dans des solvants aprotiques (cyclohexane, THF, dioxane, ...), afin d'éviter la réaction de transfert d'hydrogène avec le solvant, l'étape de terminaison est absente et la réaction se poursuit jusqu'à consommation complète du monomère.

Certaines équipes de recherches se sont appuyées sur la polymérisation anionique afin de synthétiser des polymères porteurs d'une fonction vinyle à une extrémité pour les utiliser dans des réactions thiol-ène.

L'équipe de Cheng s'est ainsi intéressée à la polymérisation anionique du styrène en utilisant comme amorceur le 4-penténylllithium afin d'obtenir un poly(styrène) porteur d'un contre ion lithium à une extrémité et d'une fonction vinyle à l'autre (Li−PS−Ene).[65–67] Ces polymères ont été ensuite traités par du méthanol, de l'oxyde d'éthylène et du chlorodiméthylsilane afin de produire respectivement un PS−Ene (M_n = 2400 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,06), un HO−PS_1−Ene (M_n = 2500 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,04) et un $HSiMe_2$−PS−Ene qui lui même peut réagir avec l'alcool allylique pour donner un HO−PS_2−Ene (M_n = 11200 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,01). Ces différents PS−Ene ont ensuite été utilisés dans des réactions thiol-ène sous UV (365 nm) pendant 15 minutes à température ambiante et en présence d'un amorceur photochimique (DMPA, 5% mol) (Figure 1.38).[65]

Quel que soit le thiol utilisé (chlorure de 2-éthanethiol ammonium, acide thioglycolique ou 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluoro-1-décanethiol (1,1 éq.)), les différentes analyses réalisées (RMN ^{1}H, RMN ^{13}C, CES, MALDI ToF) sur les produits obtenus montrent que les réactions thiol-ène sont quantitatives.

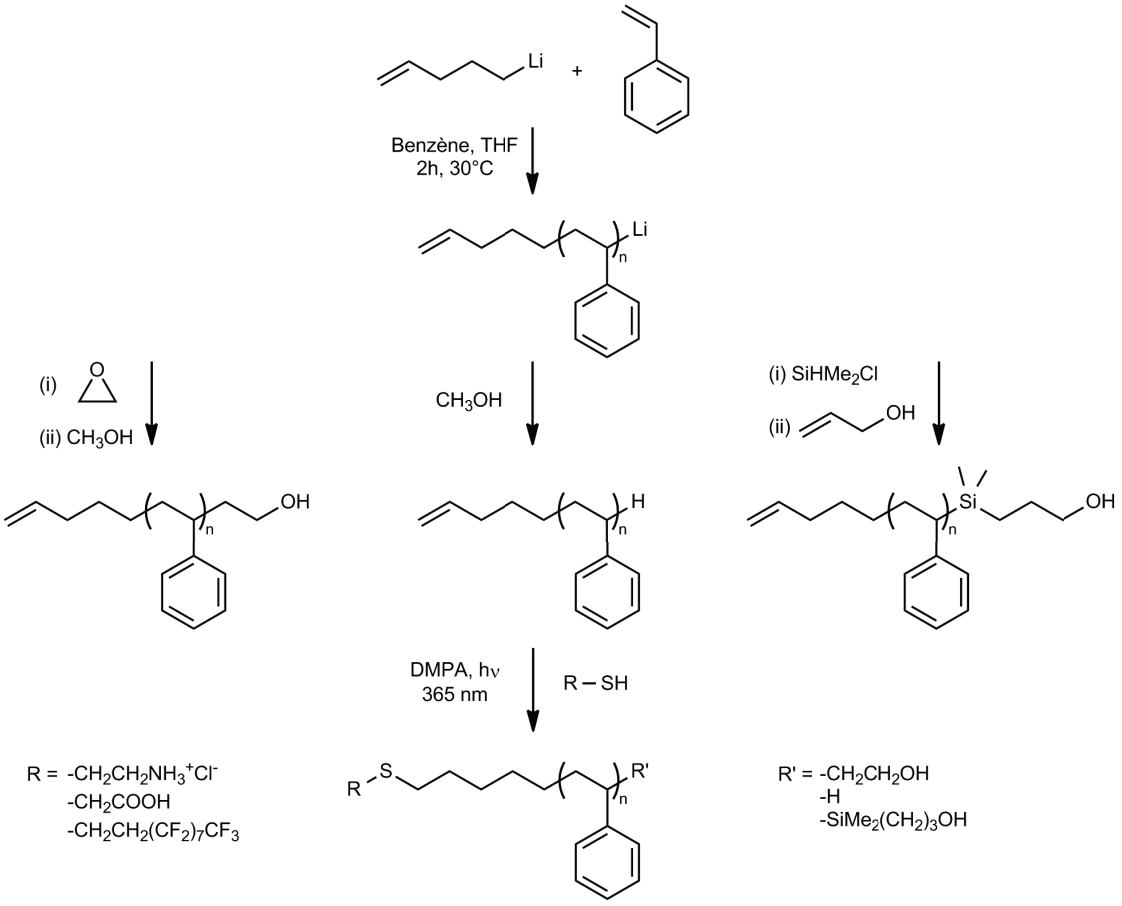


Figure 1.38 – Synthèse de différents PS−Ene monofonctionnels et hétérotéléchéliques par combinaison de la polymérisation anionique et de quelques réactions de chimies organique et leur utilisation dans des réactions thiol-ène radicalaires.

D'autres réactions thiol-ène ont également été conduites en présence de DMPA (0,02 éq.) pendant 30 minutes en utilisant cette fois-ci un POSS−SH (Figure 1.39).[66]

Le succès de la réaction a été une nouvelle fois montré grâce à la réalisation d'analyses par spectroscopie de RMN ^{1}H et par CES. Ceci renforce encore le fait que la réaction thiol-ène peut se faire avec de nombreux thiols et même, dans ce cas, avec des molécules inorganiques fonctionnalisées.

Dans un autre article très récemment publié, la même équipe de recherche a fait réagir le Li−PS−Ene sur le 3-chloropropyldimethylchlorosilane afin d'obtenir un PS−Ene fonctionnalisé par un atome de chlore (Cl−PS−Ene).[67] Cet atome a ensuite été subsitué par un groupement azoture (N_3) en présence d'azoture de sodium (NaN_3) pour former un N_3−PS−Ene. Puis, ce nouveau poly(styrène) hétérotéléchélique a été fonctionnalisé en utilisant d'une part, la réaction thiol-ène avec amorçage photochimique

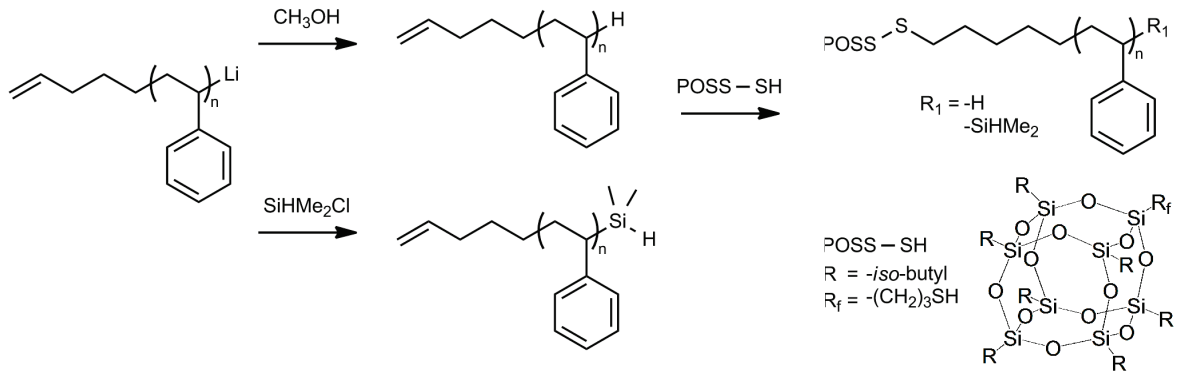


Figure 1.39 – Synthèse de différents PS−Ene et leur utilisation dans des réactions thiol-ène radicalaire en présence de POSS−SH.

(DMPA) en présence de 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluoro-1-decanethiol, et d'autre part, en utilisant la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un azoture (N_3) et un alcyne (C≡C) pour former un lien triazole (Figure 1.40).

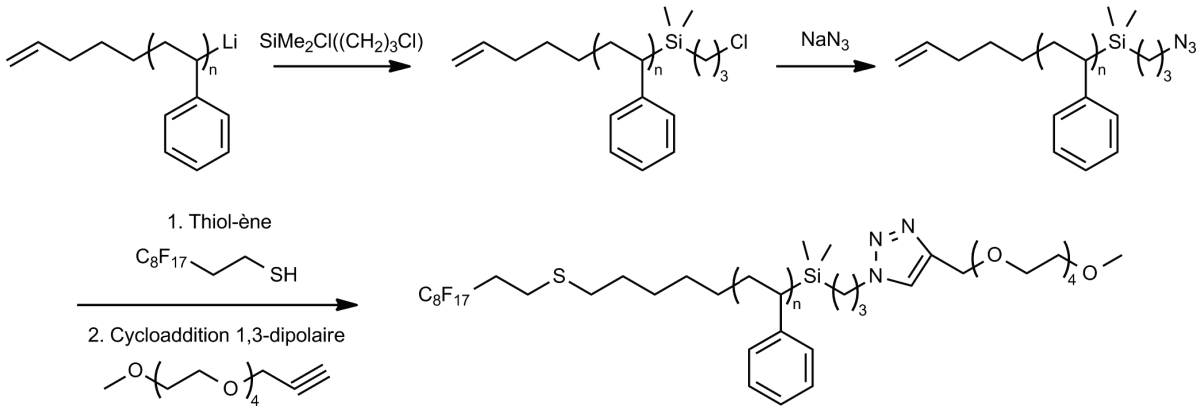


Figure 1.40 – Synthèse d'un N_3−PS−Ene et son utilisation dans des chimies "click" telles que la réaction thiol-ène radicalaire et la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen.

Une nouvelle fois, le caractère quantitatif de ces réactions a été démontré par des analyses de spectroscopie de RMN ^{1}H, RMN ^{13}C ainsi que des analyses par spectrométrie de masse MALDI ToF et par CES.

Le poly(chlorure de vinyle) (PVC) est un polymère qui peut également être synthétisé par polymérisation anionique. En utilisant le *n*-butyllithium comme amorceur et le bromure d'allyle comme agent de désactivation, Dohi et al. ont préparé un PVC (M_n = 3400 g.mol^{-1}) possédant une fonctionnalité vinyle terminale supérieure à 90%

(PVC−Ene) qu'ils ont ensuite mis en œuvre dans une réaction thiol-ène (Figure 1.41).[68]

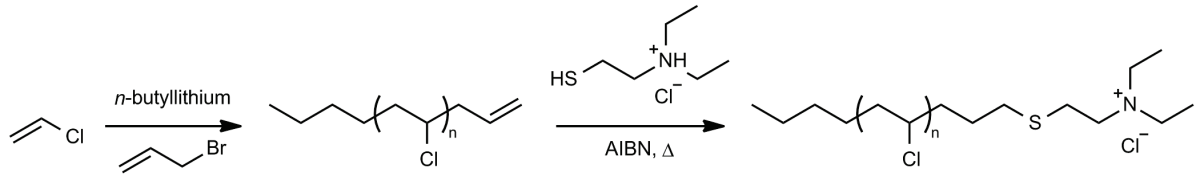


Figure 1.41 – Synthèse de PVC−Ene par polymérisation anionique et son utilisation dans une réaction thiol-ène radicalaire en présence de chlorure de 2-(diéthyl)éthanethiol ammonium.

La réaction a été conduite à 90°C dans le dichloroéthane pendant 3 heures en présence d'AIBN (10 éq.) et de chlorure de 2-(diéthyl)éthanethiol ammonium (100 éq.). Même si les analyses effectuées montrent que la totalité des fonctions vinyle présentes sur le PVC a réagi avec le thiol, il est évident qu'au vu des larges quantités d'amorceur et de thiol utilisés, nous sommes en droit de se questionner sur la réelle éfficacité de la chimie thiol-ène dans un tel exemple.

Après avoir utilisé des PS−Ene et PMMA−Ene synthétisés par ATRP dans des réactions thiol-ène, Campos et al. ont décidé d'utiliser un POE commercial possédant une fonction hydroxy terminale (POE−OH, $M_n = 5000$ g.mol^{-1}).[43] Ce type de polymère est synthétisé par polymérisation anionique par ouverture de cycle de l'oxyde d'éthylène en présence de 2-méthoxyéthanoate comme amorceur.

En faisant réagir ce POE−OH sur du bromure d'allyle, ils ont synthétisé un POE−Ene qu'ils ont utilisé dans des réactions thiol-ène radicalaire avec amorçage photochimique et thermique en présence de différents composés thiol (Figure 1.25, page 44). Les observations sont les mêmes qu'avec le PMMA−Ene, à savoir que les réactions sont toutes quantitatives quand elles sont amorcées photochimiquement alors qu'avec un amorçage thermique, les réactions avec les molécules notées **3** et **4** dans la Figure 1.25 affichent des conversions de 56 et 33% respectivement.

Yue et al. se sont quant à eux intéressés à la synthèse d'un copolymère à blocs poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(L-lactide) possédant en son extrémité une fonction vinyle (Ene–POE-*b*-PLA).[69] Pour ce faire, ils ont tout d'abord polymérisé l'oxyde d'éthylène par polymérisation anionique par ouverture de cycle en utilisant comme amorceur le sel de sodium de l'alcool allylique pour former un POE porteur d'une fonction vinyle

(Ene−POE−OH, M_n = 6400 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,09).

Le copolymère à blocs Ene–POE-*b*-PLA (M_n = 11500 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,17) a ensuite été synthétisé en polymérisant le L-lactide en se servant du Ene−POE−OH comme macroamorceur et de l'octanoate d'étain ($SnOct_2$) comme catalyseur (Figure 1.42).

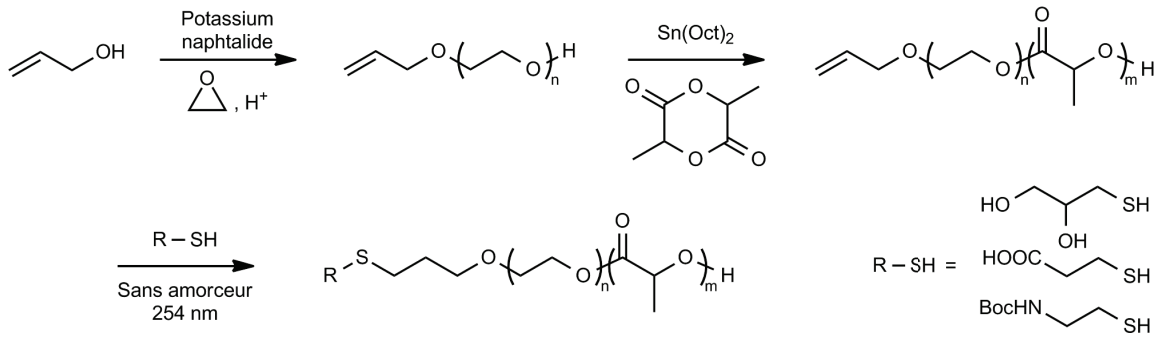


Figure 1.42 – Synthèse d'un copolymère à blocs Ene–POE-*b*-PLA et son utilisation dans des réactions thiol-ène radicalaires.

Puis ce copolymère à blocs a été mis en œuvre dans des réactions thiol-ène en présence d'acide thioglycolique, de thioglycérol et de 2-(*tert*-butoxycarbonylamino)éthanethiol sous une lampe UV (254 nm) en l'absence d'amorceur. Les réactions s'avèrent être quantitatives en 1 à 2 heures selon le thiol utilisé.

Dove et son équipe ont rapporté en 2008, la synthèse de PLA fonctionnalisé par un groupement maléimide à une extrémité (PLA−MAL) en utilisant un amorceur porteur d'une fonction maléimide protégée par un groupement furane.[70]

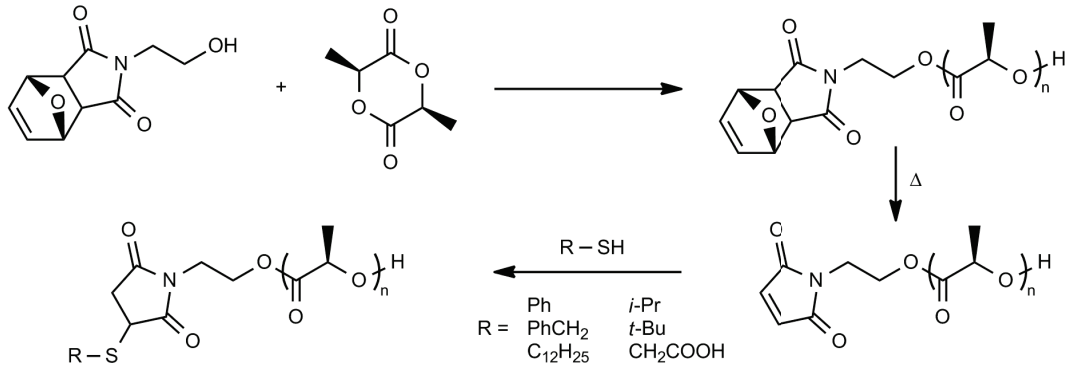


Figure 1.43 – Synthèse de PLA−MAL par polymérisation anionique et son utilisation avec divers thiols dans des réactions thiol-ène anionique.

Ils ont ainsi synthétisé trois PLA−MAL différents dont les degrés de polymérisation

de 20, 50 et 100 correspondent respectivement à des masses molaires de 5240, 13600 et 24200 g.mol^{-1} et dont les dispersités respectives sont de 1,09, 1,05 et 1,04.

Ces PLA−MAL ont ensuite été utilisés dans des réactions thiol-Michael en présence de nombreux thiols comme le benzènethiol (PhSH), le toluènethiol ($PhCH_2SH$), le dodécane-1-thiol (DdSH), l'isopropanethiol (^{i}PrSH), le tert-butanethiol (^{t}BuSH), l'acide 3-mercaptopropionique (3MPA), la cystéamine, le cystéinate d'éthyle et le glucathion (Figure 1.43).

Les conditions de réaction et les résultats des expériences réalisées sont résumés dans le Tableau 1.3.

Tableau 1.3 – Résumé des conditions de réaction des réactions thiol-ène anioniques effectuées entre des PLA−MAL et divers thiols.[70]

Exp.	Dp[a]	RSH	[RSH]	[NEt_3][b]	Temps[c]
1	20	PhSH	1,05	1	40 min
2	20	PhSH	2	1	$<$ 5 min
3	20	DdSH	5	2	6 h
4	20	DdSH	1,05	5	120 h
5	20	DdSH	1,05	10	6 h
6	20	^{i}PrSH	5	2	6 h
7	20	^{t}BuSH	5	2	1 semaine
8	20	$PhCH_2SH$	1,05	1	2 h
9	20	Thioglycérol	1,05	1	1,5 h
10	20	3MPA	1,05	1	1,5 h
11	20	Cysteamine	1,05	1	1,5 h
12	20	Cystéinate d'éthyle	1,05	1	1,5 h
13	50	PhSH	1,05	1	1 h
14	50	Glutathion	1,05	1	48 h
15	100	PhSH	1,05	1	1 h
16	100	Glutathion	1,05	1	48 h

[a]Degré de polymérisation du PLA−MAL utilisé mesuré par spectroscopie de RMN ^{1}H. [b]Ratio molaire. [c] Temps nécessaire pour obtenir 99,5% de conversion de la fonction maléimide (déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H).

Même si cela nécessite l'utilisation de quantités variables de thiols et de catalyseurs ainsi qu'un temps de réaction plus ou moins long, il est très intéressant de remarquer que toutes les réactions sont quantitatives (99,5% de conversion) et la plupart d'entre elles sont terminées en un peu moins de deux heures de réaction.

Il y a néanmoins des exceptions comme les expériences réalisées entre le glutathion et des PLA−MAL présentant des degrés de polymérisation de 50 et 100 qui nécessitent 48 heures de réaction pour atteindre des conversions de 99,5% ainsi que les réactions mettant en œuvre les alkyles thiols comme le DdSH, l'isopropanethiol et le tert-butanethiol qui

ont besoin de 6 heures à 1 semaine de réaction selon les conditions expérimentales utilisées.

Des réactions thiol-ène entre les PLA−MAL de 5240 et 13600 g.mol^{-1} et des molécules comme le [1,1'-biphényl]-4,4'-dithiol et le 1,3,5-tris(thiométhyl)benzène possédant respectivement deux et trois fonctions thiol ont également été réalisées afin de coupler les polymères ou de synthétiser des polymères en étoiles. Un léger excès de thiol a été utilisé à chaque fois afin de consommer complètement les fonctions maléimide et la réaction s'est déroulée pendant 24 heures. Les analyses CES montrent dans tous les cas le déplacement du signal vers les hautes masses molaires et l'obtention d'une seule population dont la masse molaire correspond à la masse molaire initiale multipliée par deux ou par trois selon l'architecture macromoléculaire visée, ce qui porterait à croire que les molécules désirées ont été obtenues. Des analyses MALDI ToF seraient nécessaires pour compléter cette étude afin de vérifier la présence d'une ou de plusieurs populations de chaînes de polymères.

Jones et al. se sont quant à eux intéressés à l'utilisation de POE fonctionnalisés à une extrémité de chaîne par une fonction acrylate ou méthacrylate dans des réactions thiol-ène en présence d'un polypeptide possédant un pont disulfure, la calcitonine de saumon (sCT). Cette protéine hormonale est notamment administrée à des sujets pour lesquels le taux de calcium dans le sang est trop élevé. Afin d'augmenter la durée de vie de ce polypeptide dans le plasma humain et de rendre le traitement plus efficace, il est nécessaire d'y attacher des matériaux plus résistants et biocompatibles comme le POE. Ainsi, en présence de TCEP (1,7 éq.), le pont disulfure situé entre deux cystéines est réduit en deux fonctions thiol qui sont mises à réagir sur des (méth)acrylates de POE commerciaux (Figure 1.44).[71]

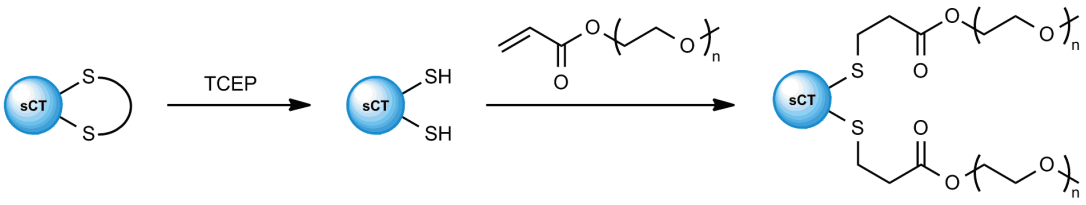


Figure 1.44 – Modification de calcitine de saumon (sCT) par réaction thiol-ène anionique avec des (méth)acrylates de POE commerciaux en présence de TCEP.

La séquence sCT comprend également trois amines primaires, qui pourraient en principe réagir selon une réaction d'addition de Michael sur les fonctions (méth)acrylate.

Cependant, les analyses MALDI ToF montrent la présence d'une seule et unique population dont la distribution isotopique correspond à la formation quantitative de sCT−$(POE)_2$. Différents tests in vitro et in vivo ont ensuite été réalisés et ont montré que la modification de sCT par des polymères de type POE n'avait pas d'impact sur le caractère bioactif de cette protéine et donc que le rôle du pont disulfure était négligeable.

2.2.2 Polymères synthétisés par polymérisation cationique

Dans une polymérisation cationique, il faut utiliser des monomères qui possèdent des groupements électro-donneurs afin de stabiliser le carbocation qui se forme sur l'espèce propageante.[72] L'amorçage se fait en présence d'acide. Des acides de Brönsted comme l'acide sulfurique ou l'acide triflique peuvent ainsi être utilisés, ainsi que des acides de Lewis comme le trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$) ou le tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) qui servent éventuellement de coamorceur.

L'isobutène pouvant uniquement se polymériser par voie cationique, Magenau et al. se sont ainsi intéressés à la synthèse de poly(isobutène) (PIB) mono- et difonctionnel afin de les utiliser dans des réactions thiol-ène. Ils ont tout d'abord synthétisé un PIB fonctionnalisé par une double liaison C=C à une extrémité (PIB−Ene) en utilisant comme amorceur de la polymérisation de l'isobutène un mélange de 2-chloro-2,4,4-triméthylpentane et de $TiCl_4$ et en stoppant la polymérisation par addition de 1,2,2,6,6-pentaméthylpiperidine.[73] Ce dernier réactif étant une base fortement encombrée, il permet d'arracher un hydrogène du carbocation afin de former la double liaison C=C. Ce PIB−Ene (M_n = 1300 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,05) a ensuité été utilisé dans des réactions thiol-ène avec amorçage photochimique (DMPA) en présence de plusieurs thiols tels que le 3-chloropropane thiol, l'acide thioglycolique, le 1-mercapto-6-hexanol et la cystéamine (1,5 à 4 éq.) pour obtenir respectivement des PIB fonctionnalisés par un atome de chlore (PIB−Cl), par un acide carboxylique (PIB−COOH), par une fonction alcool (PIB−OH) et par une fonction amine (PIB−NH_2) (Figure 1.45).

Les réactions menées avec le PIB−Ene sont toutes quantitatives exceptée la réaction qui met en jeu la cystéamine. Dans ce cas, aucun thioéther n'est formé. D'après les auteurs, l'amine présente sur la cystéamine favorise la formation d'un anion thiolate rendant impossible la formation de radicaux thiyles. Afin de rémédier à ce problème, ils ont donc décidé d'utiliser une cystéamine protégée par un groupement

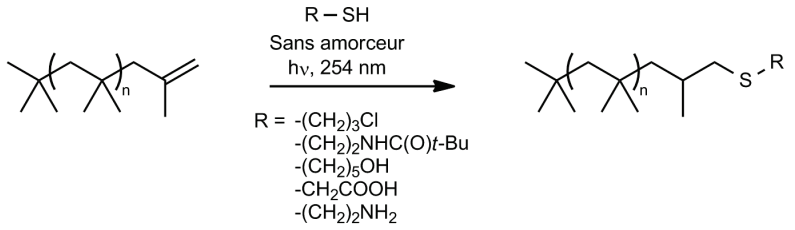


Figure 1.45 – Utilisation de PIB−Ene synthétisé par polymérisation cationique dans des réactions thiol-ène radicalaires.

tert-butoxycarbonyle (Boc), le 2-(*tert*-butoxycarbonylamino)éthanethiol. Dans ce cas, la réaction est quantitative et en présence d'acide trifluoroacétique, la cystéamine est déprotégée dans une seconde étape, menant à la formation de PIB−NH_2. Les auteurs ont également synthétisé un PIB téléchélique α, ω fonctionnalisé par une double liaison C=C en utilisant cette fois-ci comme amorceur de la polymérisation de l'isobutène un mélange de 1,3-bis(2-chloro-2-propyl)-5-tert-butylbenzène et de $TiCl_4$. Cet α,ω–PIB–Ene (M_n = 3600 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,03) a lui aussi été utilisé dans des réactions thiol-ène en utilisant les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus en présence de 3-chloropropane thiol et de 2-(*tert*-butoxycarbonylamino)éthanethiol. Les réactions sont une nouvelle fois quantitatives formant des α,ω–PIB–Cl, α,ω–PIB–Boc et α,ω–PIB–NH_2.

Après avoir synthétisé des PIB fonctionnalisés à une ou deux extrémités par une fonction vinylidène par polymérisation cationique afin de s'en servir dans des réactions thiol-ène en présence de nombreux thiols,[73] Magenau et al. se sont très récemment intéressés à la synthèse de PIB téléchéliques porteurs d'une fonction thiol à chaque extrémité.[74] Pour amorcer la polymérisation de l'isobutène, ils ont utilisé le 1,3-bis-(2-chloro-2-propyl)-5-tert-butylbenzène) en présence de $TiCl_4$. Une fois le monomère complètement consommé, un mélange de 3-bromopropoxybenzène et de $TiCl_4$ a été ajouté pour former un PIB α, ω fonctionnalisé par un atome de brome (α,ω–PIB–Br) (Figure 1.46).

Afin de remplacer l'atome de brome terminal par une fonction thiol, l'α,ω–PIB–Br a tout d'abord été mis en œuvre dans une réaction de substitution nucléophile en présence d'hydrogénosulfure de sodium (NaSH). D'après les analyses du produit obtenu, les atomes de brome présents aux extrémité du PIB auraient complètement disparu. Cependant, une grande partie des chaînes se sont couplées formant un thioéther de type PIB-S-S-PIB. Malgré une étape de réduction de plus de 60 heures, environ 10%

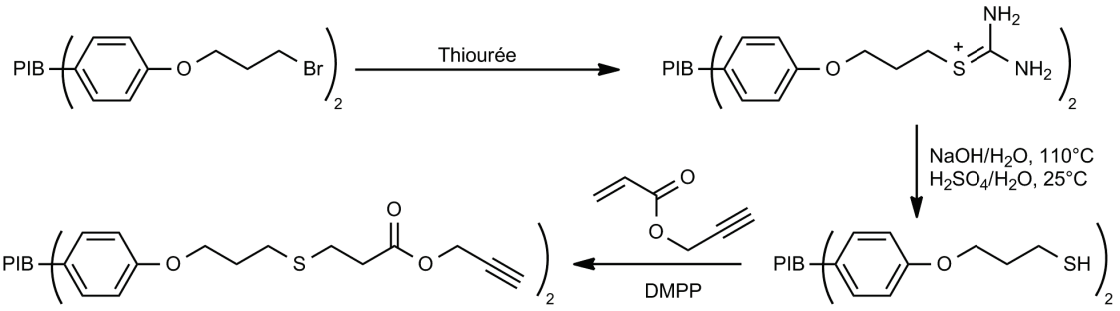


Figure 1.46 – Synthèse d'α,ω–PIB–SH par réduction d'α,ω-PIB fonctionnalisé par un groupement isothiuronium obtenu par addition de thiourée sur un α,ω–PIB–Br.

des chaînes sont encore couplées. Les auteurs se sont alors tournés vers une autre voie d'obtention de ces α,ω–PIB–SH en additionnant la thiourée sur l'α,ω–PIB–Br. La thiourée est couramment employée pour convertir les halogénures d'alkyle en thiol. Cette réaction a résulté en la formation d'un PIB porteur de sels isothiouronium qui en milieu basique sont transformés en thiol formant un α,ω–PIB–SH. Ce PIB a ensuite été utilisé dans une réaction thiol-Michael catalysée par la DMPP (0,05 éq.) en présence d'acrylate de propargyle (1,05 éq.). Au bout de 5 minutes de réaction, les analyses réalisées par spectroscopie de RMN ^{1}H montrent la complète conversion de l'α,ω–PIB–SH en α,ω–PIB–Alcyne qui a été par la suite utilisé dans des réactions thiol-yne en présence de mercaptohexanol afin d'obtenir de façon quantitative un PIB tétra fonctionnel possédant à chaque extrémité deux groupements hydroxy.

Diehl et al. se sont quant à eux intéressés à la synthèse de poly(2-isopropyl-2-oxazoline) (PIPOX) par polymérisation cationique.[75] La polymérisation, amorcée par le tosylate de méthyle et stoppée soit par la *N*-méthylallylamine, soit par la diallylamine, conduit respectivement à la formation de PIPOX possédant soit une, soit deux fonctions allyle terminales PIPOX−Ene et PIPOX−Ene$_2$. Ces PIPOX ont ensuite été utilisés dans des réactions thiol-ène en présence de thiocholestérol et de 2,3,4,6-tetra-O-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranose afin de former des macromolécules bioconjuguées (Figure 1.47).

En présence de thiocholestérol, les analyses de spectroscopie de RMN ^{1}H montrent que les réactions entreprises avec les PIPOX−Ene et PIPOX−Ene$_2$ sont quantitatives. En revanche, en présence de 2,3,4,6-tetra-O-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranose, même si les analyses de spectroscopie de RMN ^{1}H montrent une nouvelle fois que les réactions sont quantitatives au vu de la disparition des signaux correspondant aux fonctions allyle, il

semblerait qu'une seule molécule de glucopyranose ait réagi sur le PIPOX−Ene_2.

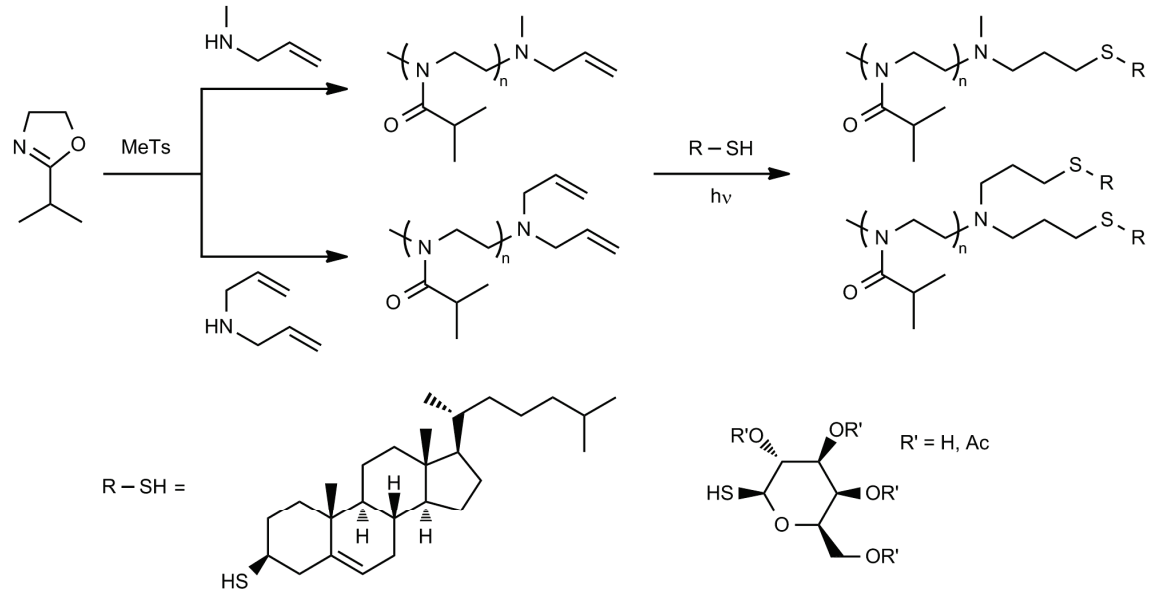


Figure 1.47 – Synthèse d'un PIPOX−Ene par polymérisation cationique et son utilisation dans des réactions thiol-ène radicalaires en présence de thiocholesterol et de 2,3,4,6-tetra-O-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranose.

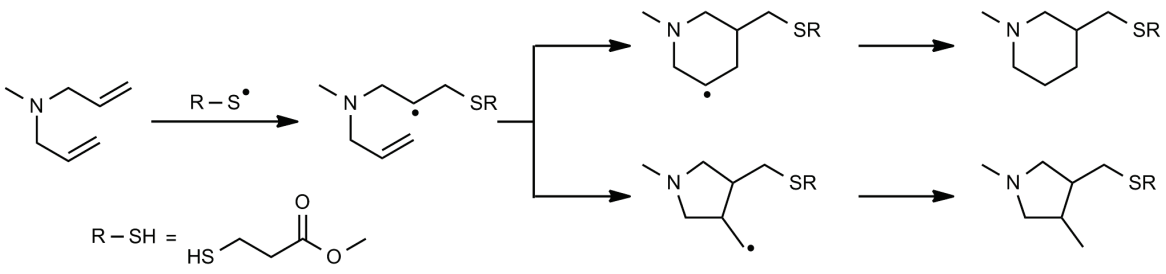


Figure 1.48 – Mécanisme proposé par Diehl et al.[75] expliquant la réaction de cyclisation se produisant lors de la réaction thiol-ène radicalaire en présence d'une fonction diallyle terminale.

L'explication fournie par Diehl et al., confirmée par des analyses de spectroscopie de RMN ^{1}H et la réalisation de réactions modèles, consiste en une réaction de cyclisation, qui a déjà été observée dans le cas du 1,2-poly(butadiène).[76,77] En effet, les deux fonctions allyle sont assez proches dans l'espace l'une de l'autre pour former un hétérocycle à cinq atomes (produit cinétique ; Markovnikoff) ou à six atomes (produit thermodynamique ; anti-Markovnikoff) (Figure 1.48).

2.3 Polymères synthétisés par polymérisation catalytique par coordination-insertion

La polymérisation catalytique par coordination-insertion est un système qui s'est développé à partir des années 1950 et qui permet la polymérisation des monomères non activés tels que l'éthylène, le propylène et les α-oléfines. Depuis la découverte des catalyseurs Ziegler-Natta et Phillips, de nombreux systèmes catalytiques se sont développés, et aujourd'hui les polyoléfines sont les polymères plus produits et les plus utilisés dans la vie de tous les jours. Les catalyseurs Ziegler-Natta, qui sont les plus utilisés, sont basés sur la combinaison d'un complexe d'un métal de transition avec un composé organométallique d'un groupe principal, en particulier AlR_3. L'espèce active possède à la fois une liaison métal-carbone et une lacune de coordination en position cis de cette liaison. La polymérisation s'opère en deux étapes. La première correspond à la coordination de l'oléfine alors que la deuxième étape correspond à l'insertion de l'oléfine dans la liaison métal-carbone libérant un site de coordination capable d'accepter une nouvelle oléfine. Les réactions de transfert sont des éléments clés du mécanisme catalytique car elles permettent de former un grand nombre de chaînes par centre métallique. Parmi ces réactions de transfert, la réaction de β-H élimination est la réaction de transfert principale des catalyseurs de type métallocène en particulier et permet de fournir un polymère possédant une double liaison terminale de type vinyle, vinylène ou vinylidène.

Seuls deux articles traitent de l'utilisation de poly(oléfines) fonctionnalisées à une extrémité dans des réactions thiol-ène radicalaires.

Parent et Sengupta se sont ainsi servis de poly(propylène) (PP) atactiques (aPP−Ene, $M_n = 3400$ g.mol^{-1}, $Đ = 3$) et isotactiques (iPP–Ene, $M_n = 50000$ g.mol^{-1}, $Đ = 3{,}8$) commerciaux possédant une fonctionnalité vinylidène terminale proche de 100%.[78] Ces PP ont été utilisés dans des réactions thiol-ène en présence de différents amorceurs thermiques et de différents thiols comme le 1-dodecanethiol (DdSh), le 3-triméthoxysilylpropane-1-thiol (MPTMS), l'acide mercaptosuccinique (MSA) et l'acide 11-mercaptoundecanoïque (MUA) (Figure 1.49). Contrairement à toutes les réactions thiol-ène que nous avons pu voir jusqu'alors, ces réactions n'utilisent aucun solvant et sont réalisées dans le polymère fondu.

En raison des problèmes de solubilité du MSA et du MUA dans le poly(propylène)

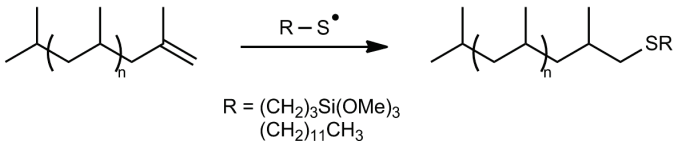


Figure 1.49 – Modifcation de PP−Ene par différents thiols.

fondu, les réactions réalisées entre l'aPP−Ene et ces thiols n'ont pas du tout fonctionné. En revanche, les modifications de l'aPP−Ene par le DdSh (3 éq.) et le MPTMS (4 éq.) montrent des conversions respectives de 80% et 90% en utilisant l'AIBN (1 éq.) comme amorceur dans une réaction réalisée à 90°C pendant 60 minutes. Les mêmes expériences ont été réalisées à 125°C et 160°C en utilisant des amorceurs de type peroxyde dont la durée de demi vie à ces températures est sensiblement la même que l'AIBN à 90°C. En faisant de la sorte, l'efficacité de l'amorçage devrait être le même et la concentration en radicaux ne devrait pas varier considérablement entre les différentes expériences. De façon surprenante, les résultats montrent que plus la température de réaction est élevée, plus la proportion de thioéther formé est faible. En réalisant des expériences modèles à 125°C en remplaçant le PP−Ene par le 2,4-diméthyl-1-heptène, les auteurs ont observé un réarrangement de l'oléfine (Figure 1.50).

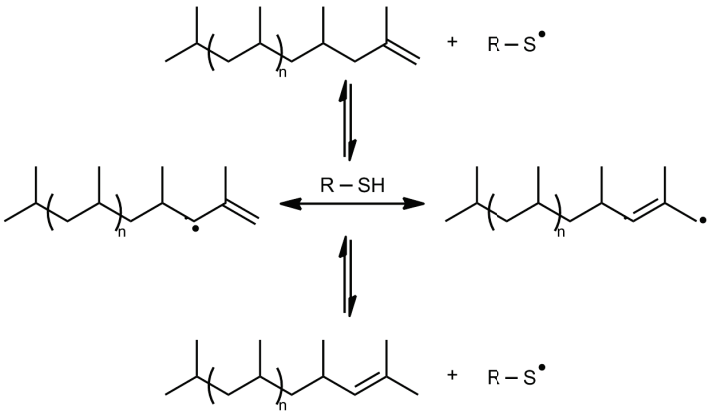


Figure 1.50 – Mécanisme de réarrangement d'oléfines insaturées à une extrémité se produisant à haute température en présence de radicaux thyils.

Ce phénomène, pour la plupart du temps non observable dans des conditions classiques de réaction thiol-ène, s'accentue en augmentant la température. Il implique le transfert d'un atome d'hydrogène entre l'oléfine et un radical thiyle. L'abstraction d'hydrogène est suivie par le piégeage de l'intermédiaire radical allyle par un thiol pour

produire des oléfines porteuses d'une double liaison C=C interne beaucoup moins réactive qu'une double liaison C=C terminale.[13]

L'*i*PP–Ene a lui aussi été utilisé dans des réactions thiol-ène, mais, afin de s'affranchir des problèmes de viscosité qui peuvent survenir dû au haut poids moléculaire de ce PP, la réaction a été réalisée à 170°C pendant 15 minutes en présence de MPTMS en utilisant un peroxyde adéquat. Les conversions ne dépassent pas 35% en utilisant pas moins de 50 équivalents de MPTMS.

Les mêmes auteurs ont également reporté la modification de poly(éthylène) (PE) possédant des fonctions vinyle par chimie thiol-ène.[79] Ils ont tout d'abord utilisé un PE commercial de faible masse molaire (M_w = 4000 g.mol^{-1}) qu'ils ont fait réagir avec du MPTMS en présence de peroxyde de dicumyle (DCP) comme amorceur afin d'obtenir un PE fonctionnalisé par un groupement triméthoxysilane. Après une heure de réaction dans le PE fondu à 150°C, le polymère est analysé par spectroscopies FT-IR et RMN. Ces analyses révèlent la complète disparition des signaux caractéristiques de la fonction vinyle et l'apparition de signaux liés à la présence du thioéther attendu. En intégrant la bande d'absorption de la fonction silane Si$-$CH$_2$ qui est observée autour de ν = 750-800 cm^{-1} et en la comparant à celle des CH$_2-$CH$_2$, ils ont pu montré que la réaction était même quantitative.

Ils ont alors réalisé d'autres expériences en utilisant deux poly(éthylènes) commerciaux de plus hautes masses molaires, un PE haute densité (HDPE, M_w = 70000 g.mol^{-1}) et un PE basse densité (LDPE, M_w = 50000 g.mol^{-1}) dont les concentrations respectives [C=C] sont de 0,05 et 0,07 mmol.g^{-1} et en les faisant réagir cette fois-ci sur le 3-triéthoxysilylpropane-1-thiol (MPTES) pendant 25 minutes à 160°C toujours en présence de DCP. Les auteurs ont à la fois joué sur la quantité de MPTES mise en œuvre dans la réaction ainsi que sur la quantité de DCP. Les polymères ont ensuite été analysés par FT-IR pour déterminer les taux de greffage du MPTES sur le PE.

Après une heure de réaction dans le PE fondu à 150°C, les polymères sont récupérés puis analysés par FT-IR et spectroscopie de RMN. Les analyses réalisées par spectroscopie de RMN leur ont permis d'observer l'apparition de nouveaux signaux liés à la présence du thioéther attendu tandis que celles réalisées par FT-IR ont révélé la présence de nouvelles bandes d'absorption autour de ν = 750-800 cm^{-1} qui leur ont permis de calculer le taux de greffage du MPTES sur les PE$-$Ene utilisés.

Ils ont ainsi montré qu'en utilisant une quantité constante de DCP de 0,5% massique,

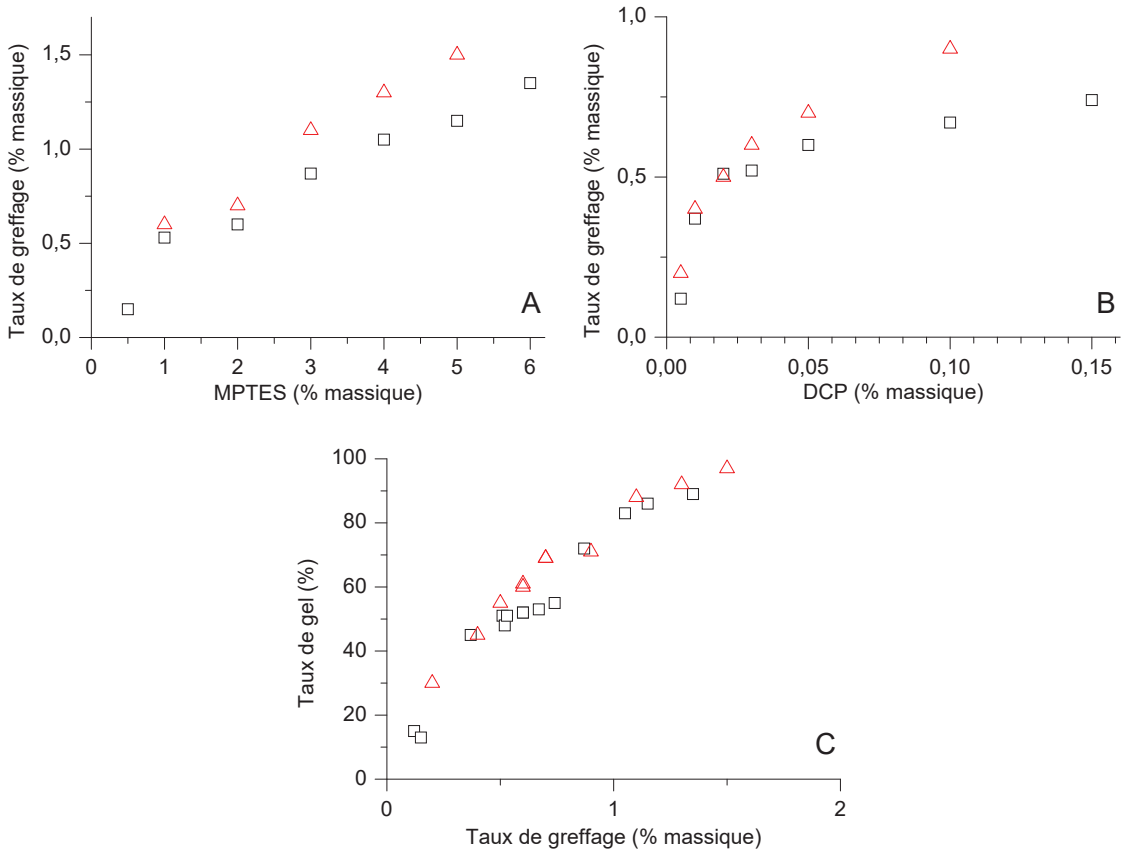


Figure 1.51 – Graphiques représentant (A) l'évolution du taux de greffage en fonction de la quantité de MPTES mise en jeu ([DCP] = 0,05% massique), (B) l'évolution du taux de greffage en fonction de la quantité de DCP mise en jeu ([MPTES] = 2% massique) et (C) l'évolution du taux de gel en fonction du taux de greffage des produits obtenus après réaction thiol-ène mettant en jeu le HDPE (□) ou le LDPE (△).

la réaction thiol-ène était d'autant plus efficace que la quantité de MPTES était grande (Figure 1.51A). De même, le taux de greffage est d'autant plus important que la quantité de DCP mise en jeu dans la réaction est élevée à concentration constante de MPTES (2% massique) (Figure 1.51B).

Enfin, ils ont placé ces polymères dans du toluène à 80°C pendant 4 heures en présence de dilaurate de dibutylétain afin de réticuler les chaînes fonctionnalisées par le MPTES et de former un réseau polymère. Ils ont par la suite procédé à une extraction des chaînes non fonctionnalisées à l'aide de xylène à 120°C. Le polymère récupéré a alors été séché afin de déterminer la fraction insoluble du polymère appelée plus communément taux de gel.

La Figure 1.51C montre ainsi l'évolution du taux de gel en fonction du taux de greffage. Il apparaît que plus le taux de greffage est important, plus le taux de gel est important ce qui est en parfaite adéquation avec les résultats précédents puisque plus les

chaînes sont fonctionnalisées par le MPTES, plus elles sont sujettes à la réticulation et à la formation d'un réseau polymère.

3 Conclusions

Cette étude bibliographique était consacrée à l'utilisation de polymères fonctionnalisés à une extrémité par une fonction thiol ou une fonction vinyle dans des réactions thiol-ène anioniques ou radicalaires. Il existe trois façons d'obtenir ces polymères :

- en utilisant des amorceurs ou des agents de contrôle fonctionnels
- en utilisant des techniques de polymérisation conduisant directement à ces polymères (polymérisation par transfert de chaîne catalysée par le cobalt ou polymérisation catalytique par coordination-insertion)
- en modifiant les extrémités des polymères obtenus par des réactions de chimie organique.

D'une manière générale, de nombreux polymères sont synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée car ces techniques permettent d'avoir accès à des architectures macromoléculaires bien définies possédant des propriétés uniques. La polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT est d'ailleurs la technique la plus largement utilisée en raison de l'obtention de polymères fonctionnalisés en extrémité de chaîne par une fonction thiothiocarbonyle qui est facilement réductible en thiol en présence d'amines, de phosphines ou d'hydrures de métaux alcalins. La technique CCTP par transfert de chaîne permet quant à elle de former des macromonomères directement utilisables dans des réactions thiol-ène tandis que la technique ATRP conduit à des polymères fonctionnalisés par un atome de brome qui subissent des modifications post-polymérisation pour obtenir les polymères voulus.

Aussi, ce chapitre a confirmé la versatilité et l'efficacité de la réaction thiol-ène que ce soit selon un mécanisme radicalaire ou un mécanisme anionique. Quel que soit le polymère utilisé, les modifications par chimie thiol-ène à l'aide de molécules organiques, inorganiques ou de biomolécules se concluent généralement par l'obtention de résultats très satisfaisants.

Dans le cadre de cette thèse, il est important de remarquer que seule une équipe de recherche s'esr intéressée à la fonctionnalisation de poly(oléfines) (poly(propylène) et poly(éthylène)) en utilisant cette chimie. La possibilité d'obtenir des polyoléfines

directement fonctionnalisées par une fonction vinyle par le biais des réactions de β-H élimination intrinsèques au mécanisme de polymérisation catalytique par coordination-insertion en fait des candidats de choix. Cependant, le procédé radicalaire peut s'avérer délicat à mettre en œuvre. Il est intéressant de remarquer ici que l'utilisation de polyoléfines porteuses de fonctions thiol terminales pourrait par ailleurs permettre d'élargir les possibilités de fontionnalisation de ces polymères par chimie thiol-ène. Il en va de soit que la modification de polyéthylènes par cette voie consisterait en un travail très original et novateur qui permettrait notamment d'avoir accès à de nouveaux polyéthylènes fonctionnels voire à des architectures macromoléculaires uniques.

4 Références bibliographiques

[1] T. Posner, *Chem. Ber.* **1905**, *38*, 646–657.

[2] F. Kharasch, M. S. M., *Chem. Ind.* **1938**, *57*, 752.

[3] C. S. Marvel, P. D. Caesar, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1097–1099.

[4] C. S. Marvel, R. R. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 993–998.

[5] S. Patai, *The chemistry of the thiol group - Part 2*, **1974**.

[6] G. E. Serniuk, F. W. Banes, M. W. Swaney, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1804–1808.

[7] E. Ceausescu, S. Bittman, V. Fieroiu, E. G. Badea, E. Gruber, A. Ciupitoiu, V. Apostol, *J. Macromol. Sci. Part A : Pure Appl. Chem.* **1985**, *22*, 525 – 539.

[8] B. Boutevin, Y. Hervaud, G. Mouledous, *Polym. Bull.* **1998**, *41*, 145–151.

[9] G. Boutevin, B. Ameduri, B. Boutevin, J.-P. Joubert, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 1655–1666.

[10] L. Herczynska, L. Lestel, S. Boileau, J. Chojnowski, S. Polowinski, *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 1115–1122.

[11] S. Boileau, B. Mazeaud-Henri, R. Blackborow, *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 1395–1404.

[12] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.

[13] C. E. Hoyle, T. Y. Lee, T. Roper, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5301–5338.

[14] A. Dondoni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8995–8997.

[15] M. J. Kade, D. J. Burke, C. J. Hawker, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2010**, *48*, 743–750.

[16] C. E. Hoyle, A. B. Lowe, C. N. Bowman, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1355–1387.

[17] A. B. Lowe, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 17–36.

[18] B. D. Mather, K. Viswanathan, K. M. Miller, T. E. Long, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 487–531.

[19] I. C. Stewart, R. G. Bergman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8696–8697.

[20] J. W. Chan, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5751–5753.

[21] B. Yu, J. W. Chan, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3544–3557.

[22] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.

[23] A. S. Goldmann, A. Walther, L. Nebhani, R. Joso, D. Ernst, K. Loos, C. Barner-Kowollik, L. Barner, A. H. E. MÃŒller, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3707–3714.

[24] C. W. Scales, A. J. Convertine, C. L. McCormick, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1389–1392.

[25] S. P. S. Koo, M. M. Stamenovic, R. A. Prasath, A. J. Inglis, F. E. Du Prez, C. Barner-Kowollik, W. V. Camp, T. Junkers, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1699–1713.

[26] M. M. Stamenovic, P. Espeel, C. W. Van, F. E. Du Prez, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5619–5630.

[27] C. Boyer, A. Granville, T. P. Davis, V. Bulmus, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3773–3794.

[28] C. Boyer, V. Bulmus, T. P. Davis, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 493–497.

[29] M. Li, P. De, S. R. Gondi, B. S. Sumerlin, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5093–5100.

[30] M. Li, P. De, H. Li, B. S. Sumerlin, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 854–859.

[31] H. Li, M. Li, X. Yu, J. Cao, B. S. Sumerlin, *242nd ACS National Meeting and Exposition*, **2011**, POLY–314.

[32] T. H. Ho, M. Levere, J.-C. Soutif, V. Montembault, S. Pascual, L. Fontaine, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1258–1260.

[33] J. R. McKee, V. Ladmiral, J. Niskanen, H. Tenhu, S. P. Armes, *Macromolecules* **2011**, ASAP.

[34] X. Zheng Shu, Y. Liu, F. S. Palumbo, Y. Luo, G. D. Prestwich, *Biomaterials 25*, 1339–1348.

[35] X.-P. Qiu, F. M. Winnik, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1648–1653.

[36] F. M. Winnik, X.-P. Qiu, *240th ACS National Meeting*, **2010**, POLY–460.

[37] X.-P. Qiu, F. M. Winnik, *Macromolecules* **2007**, *40*, 872–878.

[38] J. M. Spruell, B. A. Levy, A. Sutherland, W. R. Dichtel, J. Y. Cheng, J. F. Stoddart, A. Nelson, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2009**, *47*, 346–356.

[39] J. W. Chan, B. Yu, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, *Chem. Commun.* **2008**, *44*, 4959 – 4961.

[40] J. W. Chan, B. Yu, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, *Polymer* **2009**, *50*, 3158–3168.

[41] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.

[42] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.

[43] L. M. Campos, K. L. Killops, R. Sakai, J. M. J. Paulusse, D. Damiron, E. Drockenmuller, B. W. Messmore, C. J. Hawker, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7063–7070.

[44] Z. P. Tolstyka, J. T. Kopping, H. D. Maynard, *Macromolecules* **2008**, *41*, 599–606.

[45] H. Greg T in *H. Greg T*, Academic Press, New York, **2008**, 391–395.

[46] M. Liras, O. Garcia, I. Quijada-Garrido, R. Paris, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1335–1339.

[47] M. Uygun, M. A. Tasdelen, Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 103–110.

[48] L. Garamszegi, C. Donzel, G. Carrot, T. Q. Nguyen, J. Hilborn, *Reactive and Functional Polymers* **2003**, *55*, 179–183.

[49] C. Da Pieve, P. Williams, D. M. Haddleton, R. M. J. Palmer, S. Missailidis, *Bioconjugate Chemistry* **2009**, *21*, 169–174.

[50] J. A. Syrett, M. W. Jones, D. M. Haddleton, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7181–7183.

[51] C. Bernhardt, F. Stoffelbach, B. Charleux, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 229–235.

[52] J. Vinas, N. Chagneux, D. Gigmes, T. Trimaille, A. Favier, D. Bertin, *Polymer* **2008**, *49*, 3639–3647.

[53] N. S. Enikolopyan, B. R. Smirnov, G. V. Ponomarev, I. M. Belgovskii, *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition* **1981**, *19*, 879–889.

[54] A. Gridnev, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1753–1766.

[55] G. P. Abramo, J. R. Norton, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2790–2792.

[56] L. Tang, J. R. Norton, *Macromolecules* **2003**, *37*, 241–243.

[57] V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2591–2593.

[58] J. Choi, J. R. Norton, *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 3089–3093.

[59] A. A. Gridnev, S. D. Ittel, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3611–3660.

[60] L. Nurmi, J. Lindqvist, R. Randev, J. Syrett, D. M. Haddleton, *Chem. Commun.* **2009**, *45*, 2727–2729.

[61] A. H. Soeriyadi, G.-Z. Li, S. Slavin, M. W. Jones, C. M. Amos, C. R. Becer, M. R. Whittaker, D. M. Haddleton, C. Boyer, T. P. Davis, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 815–822.

[62] G.-Z. Li, R. K. Randev, A. H. Soeriyadi, G. Rees, C. Boyer, Z. Tong, T. P. Davis, C. R. Becer, D. M. Haddleton, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1196–1204.

[63] J. W. Chan, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, M. Bowman, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6381–6388.

[64] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168–1169.

[65] Y. Li, W.-B. Zhang, J. E. Janoski, X. Li, X. Dong, C. Wesdemiotis, R. P. Quirk, S. Z. D. Cheng, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3328–3337.

[66] B. Sun, W.-B. Zhang, J. E. Janoski, R. P. Quirk, S. Z. D. Cheng, *237th ACS National Meeting*, **2009**, PMSE–283.

[67] J. He, W.-B. Zhang, Y. Li, X. Dong, P. Ni, R. P. Quirk, S. Z. Cheng, *242nd ACS National Meeting and Exposition*, **2011**, POLY–278.

[68] K. Dohi, Y. Tsuchiya, K. Endo, A. Masumoto, H. Kawasaki, R. Arakawa, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1808–1813.

[69] J. Yue, X. Li, G. Mo, R. Wang, Y. Huang, X. Jing, *Macromolecules* **2010**, *43*, 9645–9654.

[70] R. J. Pounder, M. J. Stanford, P. Brooks, S. P. Richards, A. P. Dove, *Chem. Commun.* **2008**, 5158–5160.

[71] M. W. Jones, G. Mantovani, S. M. Ryan, X. Wang, D. J. Brayden, D. M. Haddleton, *Chem. Commun.* **2009**, *45*, 5272–5274.

[72] S. Aoshima, S. Kanaoka, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5245–5287.

[73] A. J. D. Magenau, J. W. Chan, C. E. Hoyle, R. F. Storey, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 831–833.

[74] A. J. D. Magenau, T. R. Hartlage, R. F. Storey, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2010**, *48*, 5505–5513.

[75] C. Diehl, H. Schlaad, *240th ACS National Meeting*, **2010**, POLY–427.

[76] N. Ten Brummelhuis, C. Diehl, H. Schlaad, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9946–9947.

[77] J. Justynska, Z. Hordyjewicz, H. Schlaad, *Polymer* **2005**, *46*, 12057–12064.

[78] J. S. Parent, S. S. Sengupta, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5538–5544.

[79] S. S. Sengupta, J. S. Parent, *Polym. Eng. Sci.* **2006**, *46*, 480–485.

Chapitre 2

Synthèse de polyéthylènes fonctionnels

Une partie des travaux mentionnés dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication

Thiol-end-functionalized polyethylenes, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7495-7503
(Annexe B.3, p.227)

Comme il a été décrit dans le chapitre bibliographique, seule une équipe de recherche rapporte la modification de polyéthylène ayant une fonction vinyle terminale dans une réaction thiol-ène en utilisant du MPTMS. Ce deuxième chapitre traite de la synthèse de chaînes de polyéthylène fonctionnalisées en leur extrémité soit par une fonction thiol (PE−SH), soit par une fonction vinyle (PE−Ene) qui seront utilisées ultérieurement pour développer la chimie thiol-ène appliquée au PE. Pour parvenir à cet objectif, les stratégies mises en place visent à répondre au cahier des charges suivant :

- le système catalytique utilisé pour la synthèse du PE devra permettre la synthèse de chaînes de PE présentant des masses molaires variées et ce en changeant uniquement les conditions opératoires de la réaction de polymérisation
- les masses molaires des chaînes de PE synthétisées ne doivent pas être trop élevées pour faciliter, par la suite, leur mise en œuvre dans des réactions thiol-ène
- enfin, l'accent sera mis sur des stratégies simples, efficaces et peu coûteuses permettant la synthèse de chaînes de PE très hautement fonctionnalisées en leur extrémité

Ainsi, dans un premier temps, différentes stratégies permettant l'obtention de polyéthylène fonctionnel seront étudiées en utilisant la polymérisation catalytique par coordination-insertion. Une attention particulière sera portée au système de polymérisation par croissance de chaînes catalysée, système utilisé au laboratoire depuis déjà quelques années et qui est à même de répondre aux trois points cités ci-dessus. Puis, dans une deuxième et une troisième parties, nous verrons comment il est possible de tirer profit de ce système et éventuellement d'autres systèmes pour synthétiser des PE−SH et PE−Ene.

1 Obtention de polyéthylènes fonctionnels en utilisant la polymérisation catalytique par coordination-insertion

La majorité du polyéthylène est produit en utilisant la polymérisation catalytique par coordination-insertion. Ce procédé permet la fabrication de polymères présentant des propriétés mécaniques et thermiques uniques en leur genre. Faisant appel à des catalyseurs d'un métal de transition M possédant une lacune de coordination et une liaison métal-carbone, ce procédé de polymérisation permet la formation de chaînes de

polymère par la répétition successive d'étapes de coordination/insertion du monomère sur le centre métallique (Figure 2.1).

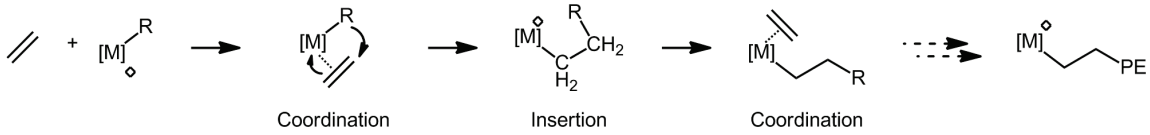


Figure 2.1 – Mécanisme de la polymérisation catalytique par coordination-insertion de l'éthylène.

Grâce à des réactions de transfert se produisant lors de la polymérisation, les chaînes sont terminées et une nouvelle espèce active est formée permettant d'amorcer une nouvelle chaîne de polymère rendant ainsi le procédé catalytique. Il ne suffit donc que d'une quantité infime de catalyseur pour produire en grande quantité des chaînes de PE tant les productivités des catalyseurs sont grandes (1000 tonnes de polymère par mole de métal). Les catalyseurs utilisés étant très sensibles aux fonctionnalités chimiques, la façon la plus efficace pour introduire des groupements d'intérêt en extrémité de chaîne de PE est de mettre à profit ces différentes réactions de transfert.

1.1 Les différentes réactions de transfert

La Figure 2.2 montre les principales réactions de transfert en catalyse de polymérisation de l'éthylène comme la réaction de β-H élimination et les réactions de transfert à un agent de transfert métallique ou organique.

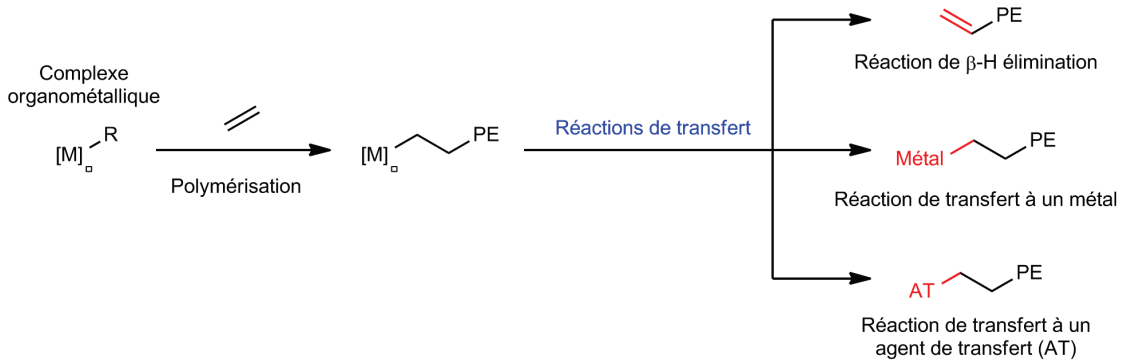


Figure 2.2 – Différentes réactions de transfert se produisant lors de la polymérisation catalytique par coordination-insertion et permettant d'avoir accès à des chaînes de PE fonctionnalisées en leur extémité.

La réaction de β-H élimination, est une réaction intrinsèque au procédé de

polymérisation catalytique par coordination-insertion. Un proton situé sur le carbone en position β de la chaîne en croissance est arraché par le centre métallique formant une liaison métal-hydrure et libérant une chaîne fonctionnalisée en extrémité par une fonction vinyle (PE−Ene). On notera que cette réaction peut également être assistée par le monomère, formant une liaison métal-éthyle. Dans la troisième partie de ce chapitre, les conditions de réaction seront optimisées afin de favoriser cette réaction de transfert et de synthétiser majoritairement du PE−Ene.

La réaction de transfert à des agents de transfert métalliques, plus communément appelée réaction de transfert au métal, est rendue possible par la présence de composés organométtaliques d'un métal du groupe principal dans le milieu réactionnel. Ces composés sont généralement indispensables au bon fonctionnement du procédé de polymérisation catalytique par coordination-insertion car d'une part, ils permettent la formation de la liaison métal-carbone sur le centre actif, liaison essentielle permettant de mener à bien l'étape de coordination/insertion du monomère, et d'autre part, ils jouent le rôle d'agents nettoyants du milieu de polymérisation.

Enfin, des agents de transfert de type borane ou silane peuvent également être ajoutés au milieu, en plus des alkyles métalliques ce qui donne lieu à une autre réaction de transfert via des réactions d'hydroboration ou d'hydrosylilation. Utilisés en quantité suffisamment élevée, ils permettent d'obtenir majoritairement des chaînes de PE fonctionnalisées par ces agents.[1,2]

En général, pour un système catalytique donné, plusieurs mécanismes de transfert coexistent, donnant naissance à des chaînes de polymère ayant des extrémités différentes.

Considérant que dans le cas de la réaction de transfert au métal, le transfert est bien souvent lent et irréversible, un mélange de chaînes est obtenu en fin de polymérisation. Ainsi, les chaînes sont soit liées à un métal et conduisent après désactivation à des chaînes saturées, soit porteuses d'une terminaison vinyle formée par β-H élimination. Plusieurs études cinétiques menées avec différents systèmes métallocène montrent que la constante de propagation est 1000 à 10000 fois plus élevée que la constante de transfert au métal.[3] En revanche, il a été montré que dans le cas de certains catalyseurs utilisés en combinaison avec des alkyles métalliques tels que des dialkylzinc, trialkylaluminimium ou dialkylmagnésium, ce transfert pouvait s'avérer être rapide et réversible. Si, de plus, les conditions de polymérisation sont telles que la réaction de β-H élimination est négligeable, la polymérisation contrôlée par ce transfert réversible est alors appelée polymérisation par croissance de chaîne catalysée (CCC). En fin de polymérisation, toutes les chaînes de

polymère sont liées à un métal. Cette caractéristique sera mise à profit dans la deuxième partie de ce chapitre, afin d'introduire une fonction thiol en extrémité des chaînes de PE.

1.2 La polymérisation par croissance de chaîne catalysée

Cette technique de polymérisation appartient aux procédés de polymérisation par transfert dégénératif (Figure 2.3).

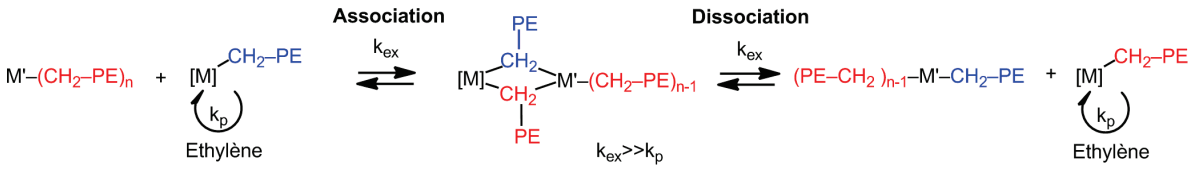


Figure 2.3 – Polymérisation par transfert dégénératif.

Les chaînes sont générées sur le métal de transition puis transférées de façon rapide et réversible sur un métal d'un groupe principal ou du zinc, $M'R_n$ (essentiellement AlR_3, ZnR_2 et MgR_2). Les composés obtenus en fin de polymérisation sont du type $M'(PE)_n$. Le nombre de chaînes formées par métal de transition actif va être directement lié à la quantité d'agent de transfert organométallique introduite. En réalité, tout se passe comme si le centre actif catalysait la croissance de la chaîne polymère sur un autre métal (Figure 2.4).

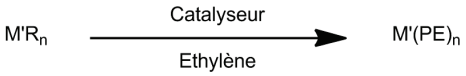


Figure 2.4 – Réaction de polymérisation par croissance de chaîne catalysée.

En l'absence d'une autre réaction de transfert, ce procédé possède toutes les caractéristiques d'une polymérisation pseudo-vivante puisque la croissance des chaînes de polymères a lieu tant qu'il reste du monomère, offrant des dispersités faibles ($Đ < 1{,}2$) et présentant une augmentation linéaire de la masse molaire du polymère en fonction de la consommation du monomère. Ce système est actuellement le seul à permettre la polymérisation d'oléfines de façon contrôlée et sous de réelles conditions catalytiques.

De plus, la réactivité de la liaison carbone-métal présente dans les produits obtenus peut être ensuite mise à profit pour fonctionnaliser des chaînes de PE faisant de ce procédé de polymérisation par transfert dégénératif, un outil très puissant, non seulement pour synthétiser des polyoléfines éventuellement architecturées,[4] mais aussi afin de

synthétiser des chaînes de polyéthylènes possédant une distribution de masses molaires très étroite et fonctionnalisées en extrémité de chaîne. Cette technique fournit également un rapport coût/efficacité très intéressant puisqu'un grand nombre de chaînes est généré par métal actif.

Au laboratoire, un système de polymérisation de l'éthylène décrit par Mortreux et al. en 1996[5,6] fonctionnant suivant le mécanisme de CCC via la combinaison d'un métallocène de néodyme $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ ($Cp^* = C_5Me_5$) avec un dialkylmagnésium ((*n*-butyl)(*n*-octyl)magnésium - BOMg) a été mis en œuvre. La polymérisation est réalisée dans 400 mL de toluène sous 3 bars de pression d'éthylène à 80°C et dans un réacteur en verre de 500 mL en utilisant un rapport de réactifs [Mg]/[Nd] élevé (20 à 200) pour favoriser le stockage des chaînes sur le magnésium. Ce système conduit à la formation de composés di(polyéthylènyl)magnésium (PE−Mg−PE) en utilisant une quantité catalytique de complexe métallocène (Figure 2.5).

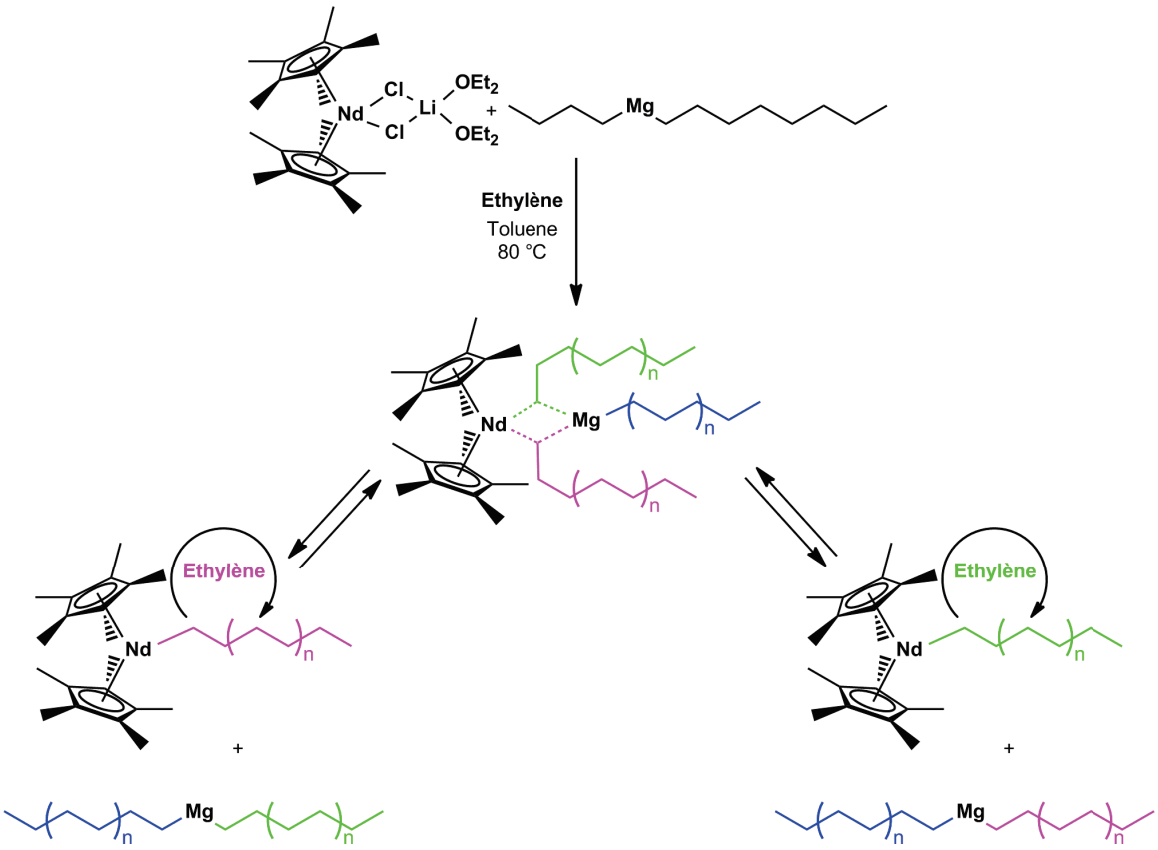


Figure 2.5 – Mécanisme de formation des espèces PE−Mg−PE par utilisation du système $BOMg/Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$.

Ce procédé étant pseudo-vivant, le nombre de chaînes formées correspond au nombre

de moles d'espèces BOMg mises en jeu multiplié par 2 (2 n_{Mg}). Il est donc possible en suivant la consommation d'éthylène, grâce à un capteur de pression situé au niveau du réservoir d'alimentation, d'estimer à tout moment la masse molaire des chaînes de PE et d'arrêter la réaction en temps voulu selon la masse molaire désirée. Ainsi, dans l'absolu, il est possible de synthétiser une gamme d'espèces PE−Mg−PE possédant des masses molaires très variées. Cependant, le phénomène de précipitation des chaînes à partir d'une certaine masse molaire limite celle-ci à une valeur plafond. En effet, si les espèces PE−Mg−PE précipitent, l'échange de ces chaînes avec le néodyme, étape clé de ce procédé de polymérisation, n'a plus lieu, ce qui entraîne une perte de contrôle de la croissance des chaînes et l'obtention de dispersités plus élevées (voire une distribution bimodale) puisque d'autres chaînes vont être formées selon un procédé de polymérisation catalytique conventionnel cette fois-ci.

Travaillant dans un volume de toluène fixé, la précipitation des chaînes à une température donnée est un phénomène qui est fonction à la fois, de la concentration en polyéthylène dans le milieu et de la longueur des chaînes. En effet, il est aisé de comprendre que solubiliser des chaînes de polyéthylène est d'autant plus difficile que la masse molaire visée sera élevée et que la concentration en PE dans le milieu sera importante. Afin de résoudre ce problème de solubilité, la température de polymérisation fixée à 80°C peut être augmentée, mais cela se traduit expérimentalement par une augmentation significative de la réaction de transfert par β-H élimination entraînant la perte du contrôle.

En revanche, il est possible de modifier la cinétique de polymérisation en jouant sur le rapport molaire [Mg]/[Nd]. Ainsi, plus le rapport [Mg]/[Nd] est faible, plus l'équilibre entre espèces actives et dormantes est déplacé vers l'espèce active (Figure 2.6) et plus la vitesse de polymérisation est élevée. En considérant la vitesse de cristallisation des chaînes de PE pour une masse molaire donnée, il est possible en diminuant à la fois, la concentration en magnésium (et donc en PE−Mg−PE) et le rapport [Mg]/[Nd], d'augmenter les masses molaires (jusqu'à 5000 g.mol^{-1} à 80°C) tout en gardant un bon contrôle de la polymérisation.

Ainsi, un rapport [Mg]/[Nd] élevé sera préconisé lorsque de faibles masses molaires seront visées (1000 g.mol^{-1}) puisqu'il favorise la formation de l'espèce dormante ce qui ralentit la croissance des chaînes et permet un meilleur contrôle de la réaction. Il est également important de rappeler que le pourcentage de chaînes liées à un atome de magnésium, susceptibles d'être impliquées dans d'autres réactions par la suite, est d'autant plus important que le rapport [Mg]/[Nd] est élevé.

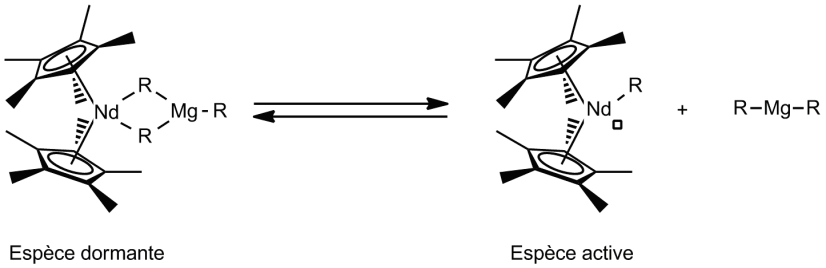


Figure 2.6 – Espèces présentes lors de la polymérisation en utilisant le système $BOMg/Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$.

Un compromis permettant de synthétiser des chaînes de PE hautement fonctionnelles possédant des masses molaires de 500 à 5000 g.mol^{-1} en faisant varier le rapport molaire [Mg]/[Nd] de 200 à 20 a alors été trouvé. Dans ces conditions, il est possible de produire respectivement en une polymérisation jusqu'à 25, 20 et 7 grammes de PE de 1000, 2000 et 5000 g.mol^{-1} avec des dispersités inférieures à 1,3.

Ces espèces PE−Mg−PE ont été mises en œuvre au laboratoire dans diverses réactions afin d'obtenir des polyéthylènes fonctionnalisés[7] par un atome d'iode (PE−I), une fonction azoture (PE−N_3), une fonction amine (PE−NH_2)[8] ou encore un groupement porphyrine[9] ou cyclopentadiényle[10] mais également afin d'obtenir des macromonomères, des macro-agents de contrôle de polymérisation radicalaire contrôlée[11,12] qui ont permis d'avoir accès à des architectures macromoléculaires plus complexes telles que des copolymères à blocs ou de type peigne.[8,10,13,14] Dans ce travail, les composés PE−Mg−PE ont été utilisés pour synthétiser des PE originaux de type PE−SH.

2 Synthèse de PE–SH

En se basant sur l'utilisation du système catalytique de polymérisation par croissance de chaîne catalysée, une stratégie d'obtention du PE−SH reposant uniquement sur l'utilisation des composés di(poly(éthylènyl)magnésium (PE−Mg−PE) a été mise en place. Comme le résume la Figure 2.7, trois principales voies d'obtention du PE−SH ont été évaluées. La première est basée sur l'addition de soufre élémentaire sur le PE−Mg−PE, la deuxième sur l'addition directe d'hydrogénosulfure de sodium sur du PE−I et la troisième sur la réduction de composés thiothiocarbonylés à base de polyéthylène obtenus soit par addition du sel d'acide éthylxanthique sur le PE−I, soit par addition de dérivés de disulfures directement sur PE−Mg−PE.

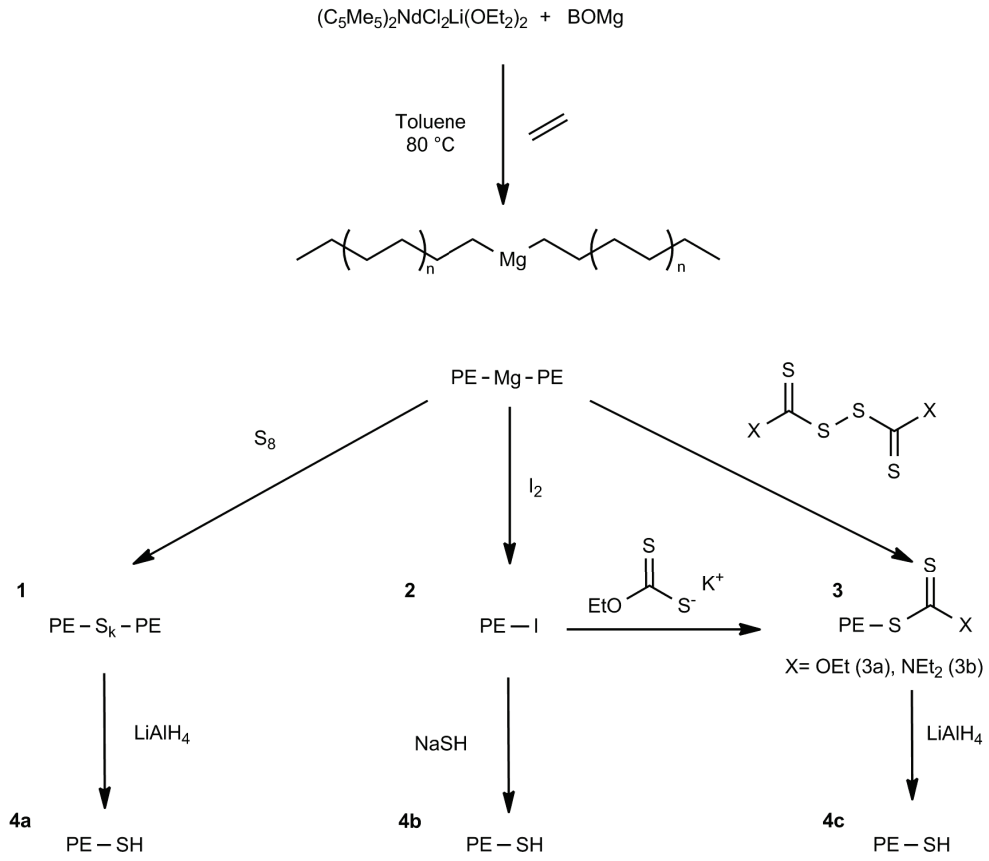


Figure 2.7 – Stratégies mises en place pour la synthèse de PE−SH.

2.1 Addition de soufre élémentaire sur du PE–Mg–PE

2.1.1 Synthèse de polysulfures de dipolyéthylènyle

L'addition de soufre élémentaire (S_8) sur les composés PE-Mg-PE a tout d'abord été envisagée en considérant les travaux de Boscato et son équipe.[15] En effet, l'addition de S_8 sur des carbanions de *sec*-butyllithium est très rapide et conduit à la précipitation de composés polysulfure de dialkyle formés par un mécanisme représenté dans la Figure 2.8. Les caractérisations des produits organiques résultant ont montré des structures correspondant à des composés de type *sec*-butyl-S_x-*sec*-butyl avec $1 < x < 5$ lorsque la quantité en S_8 comparée aux liaisons C−Li est inférieure à 1 équivalent.

Des expériences ont alors été effectuées en ajoutant une solution de soufre élémentaire dans le toluène directement dans le milieu de polymérisation à 80°C, une fois la quantité d'éthylène visée consommée et après dégazage du réacteur. Des chaînes de PE possédant des masses molaires de 1000 g.mol^{-1} (JM117 et JM118) et 2000 g.mol^{-1} (JM119 et JM120) ont alors été visées puis fonctionnalisées en ajoutant 4 ou 8 équivalents de soufre

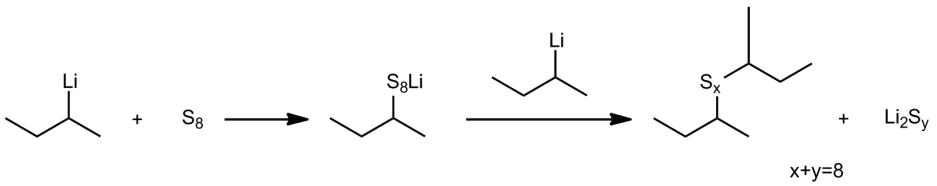


Figure 2.8 – Formation de polysulfures par réaction entre le soufre élémentaire S_8 et le *sec*-butyllithium.[15]

par rapport au magnésium introduit initialement. Après une heure de réaction à 80°C, le polymère est précipité dans du méthanol, lavé puis séché. Il est ensuite analysé par CES-HT et par spectroscopie de RMN ^{1}H dans les conditions habituelles d'analyses des polyéthylènes fonctionnels.

Tableau 2.1 – Masses molaires et pourcentage de chaînes saturées, insaturées et fonctionnelles des polyéthylènes synthétisés par le système BOMg/Nd fonctionnalisées par S_8.

Nom	S/Mg	$M_n{}^a$ g.mol^{-1}	$M_n{}^b$ g.mol^{-1}	$Đ^b$	PE−Sat^c %	PE−Vt^c %	PE−S−PE^c %	PE−S−S−PE^c %	PE−S$_{k>2}$−PE^c %
JM117	4	1000	2280	1,3	6,8	2,1	16,3	28,7	46,1
JM118	8	1000	2070	1,3	2,2	1,8	20,0	18,9	57,1
JM119	4	2000	4420	1,3	8,7	6,2	19,8	25,9	39,4
JM120	8	2000	3950	1,3	7,6	6,1	16,4	20,5	49,4

[a] M_n théorique des chaînes de polyéthylène basée sur la quantité d'éthylène consommée. [b]Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. [c]Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H.

Dans tous les cas, les analyses effectuées par CES-HT montrent que les polymères obtenus présentent des masses molaires deux fois supérieures à celles attendues pour une seule chaîne de PE (Tableau 2.1) ce qui est en accord avec la formation de polysulfures. Les analyses réalisées par spectroscopie de RMN ^{1}H confirment ces observations (Figure 2.9) et permettent de quantifier le pourcentage de chaînes saturées, insaturées et fonctionnelles en comparant les intégrales correspondantes à chacune des extrémités et en effectuant le calcul décrit dans la partie expérimentale (Annexe A.3, p.211). Ce calcul consiste dans un premier temps à déterminer le nombre total de chaînes, en divisant par 2 la somme des intégrales des protons d'extrémité afin de rapporter

En effet, le spectre révèle la présence de signaux attendus correspondant au PE comme le méthyle terminal (1S) à 0,85 ppm ainsi que les méthylènes de l'unité éthylène répétitive entre 1,05 et 1,45 ppm. Les signaux caractéristiques de la présence de chaînes terminées par un groupe vinyle (moins de 5%) formées par β-H élimination durant la réaction

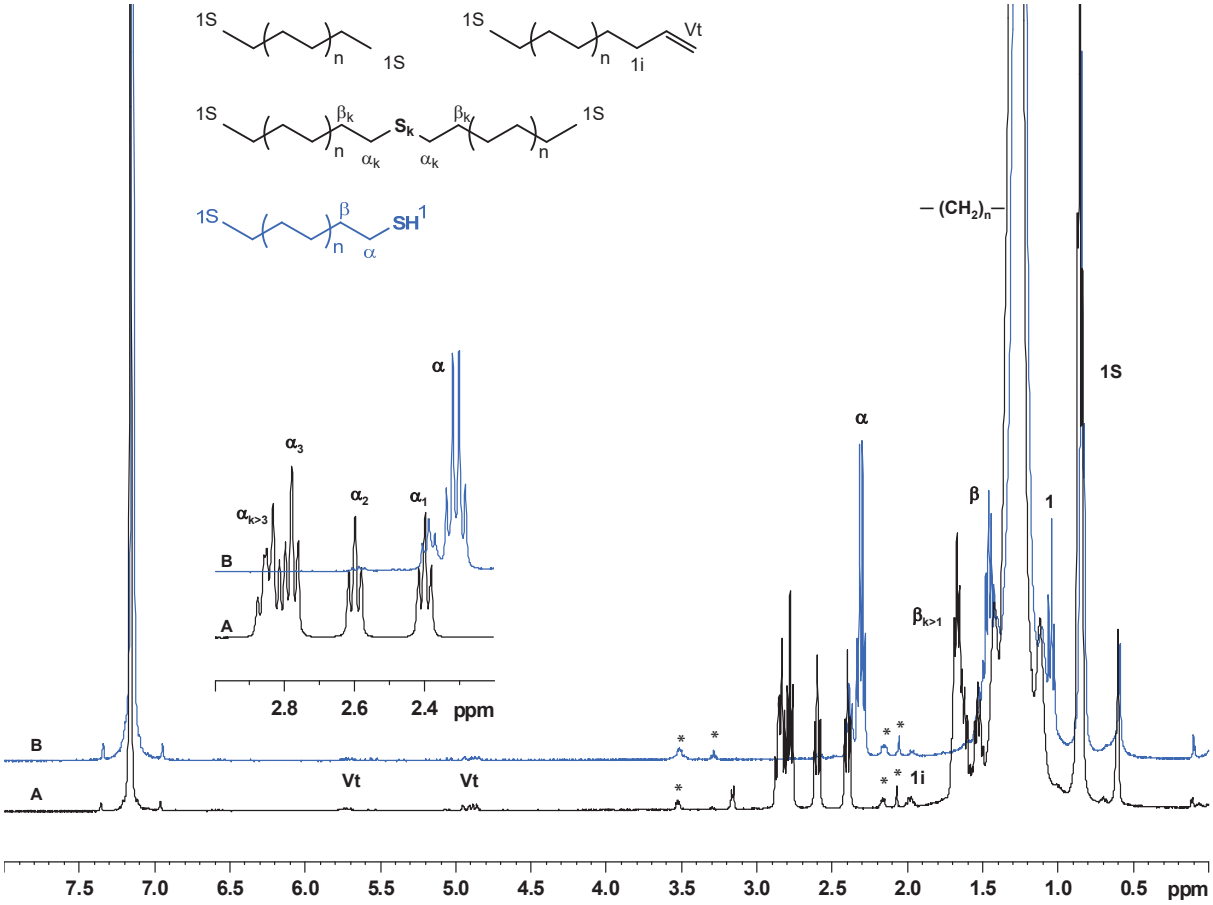


Figure 2.9 – Spectres de RMN ^{1}H (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du polyéthylène obtenu après réaction du PE−Mg−PE (1000 g.mol^{-1}) sur 8 équivalents de soufre avant (A) et après réduction (B). k : nombre de soufre dans la chaîne polymère. ∗ : Impuretés du solvant.

de polymérisation de l'éthylène sont également observables, comme ceux des protons vinyliques (Vt) à 4,90 et 5,70 ppm ou encore celui des protons du méthylène adjacent à cette double liaison C=C (1i) à 1,95 ppm. Aucun quadruplet, caractéristique des protons d'un méthylène en position α de l'atome de soufre d'une fonction thiol, n'est visible autour de 2,35 ppm indiquant l'absence totale de chaînes PE−SH. En revanche, des signaux supplémentaires, observés entre 2,40 et 2,90 ppm, sont caractéristiques de méthylènes adjacents à un atome de soufre dans les différents polysulfures formés. Il est possible d'identifier clairement du thioéther de dipolyéthylènyle et des polysulfures de type PE−S_k−PE avec k = 2 ou 3. Les polysulfures d'ordre supérieurs (k $\geq$ 4) ont des signaux qui se superposent autour de 2,85 ppm.

En se basant sur les travaux de Boscato, il a été possible d'expliquer le mécanisme de la formation de ces polysulfures. La première étape du mécanisme consiste en une attaque nucléophile du méthylène lié au magnésium sur le cycle S_8 provoquant l'ouverture de ce

dernier et la formation de polysulfure de polyéthylènylmagnésium (Figure 2.10).

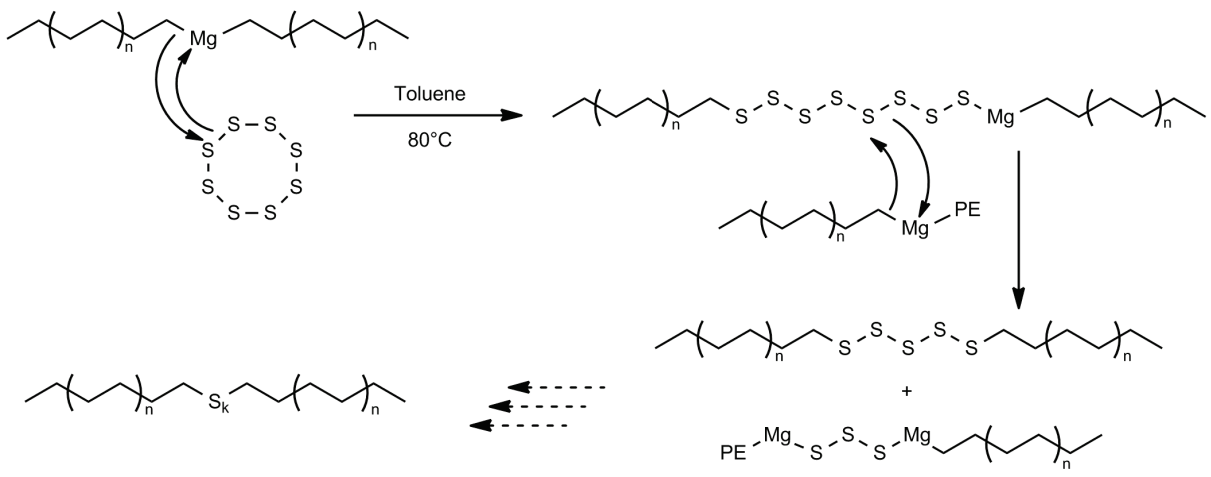


Figure 2.10 – Mécanisme proposé de l'obtention de polysulfures de PE en faisant réagir le soufre élémentaire S_8 sur du PE−Mg−PE.

Cette attaque est suivie d'une nouvelle attaque d'une chaîne de PE sur un atome de soufre de la séquence polysulfure formant ainsi un polysulfure de dipolyéthylènyle. Cette dernière réaction va se répéter tant qu'il restera des liaisons C−Mg dans le milieu.

D'une manière générale, aucune différence notable n'est à relever quant aux taux de thioéthers (PE−S−PE) formés que ce soit en variant la stœchiométrie en soufre ou les masses molaires visées. En revanche, la proportion de disulfures (PE−S−S−PE) augmente en présence de 4 équivalents de soufre et celle des polysulfures (PE−$S_{k\geqslant 3}$−PE) augmente en présence de 8 équivalents de soufre.

Du côté de la formation de chaînes saturées et insaturées, on notera en comparant des PE de 1000 et 2000 g.mol^{-1} une augmentation du pourcentage de chaînes insaturés de 2 à 6% et de chaînes saturées de 6 à 8% en moyenne.

Plus la masse molaire visée est grande, plus le temps de croissance d'une chaîne de PE va être important. Ainsi, une chaîne va rester d'autant plus longtemps sur le néodyme que sa masse molaire sera importante, augmentant par la même, la probabilité qu'une réaction de β-H élimination se produise, et par conséquent, le pourcentage de chaînes insaturées formées.

En revanche, les chaînes saturées proviennent certainement de chaînes PE qui n'ont pas réagi avec S_8 et qui sont encore liées au magnésium. L'hydrolyse au méthanol permet alors de supprimer les liaisons carbone-magnésium et de faire précipiter les chaînes de polymère. Il faut cependant noter que la détermination du nombre de chaînes saturées est basé sur l'intégration du signal 1S qui se trouve dans le pied du large signal correspondant aux

méthylènes de la chaîne PE. Cette intégration reste peu précise particulièrement quand la masse molaire des chaînes PE augmente.

2.1.2 Réduction des polysulfures en thiols

Porter[16] et son équipe ont montré que la réduction de polysulfures d'alkyles en présence de $LiAlH_4$ (1 éq.) dans 10 mL de THF à 75°C était quasi quantitative au bout de 5 minutes mais qu'elle ne permettait pas de réduire les composés thioéthers en raison de leur très grande stabilité. En s'appuyant sur ses travaux, une réduction des polysulfures de PE a été réalisée dans des conditions plus dures en présence de $LiAlH_4$ (10 éq.) à 90°C pendant 4 heures dans un mélange toluène/THF 2/1 v/v. A la fin de chaque expérience, du méthanol (5 mL) est ajouté afin d'hydrolyser l'excès de $LiAlH_4$ pour former des sels d'aluminium et de lithium. Cette réaction étant très exothermique, le méthanol doit être ajouté précautionneusement pour éviter que la température du milieu réactionnel ne dépasse la température d'ébullition du toluène. Pour éliminer les sels formés, une étape de filtration à chaud est indispensable. Un grand excès de méthanol est alors ajouté sur le filtrat afin de faire précipiter le polymère. Après des étapes successives de filtration, de lavage et de séchage, le polymère est analysé par spectroscopie de RMN ^{1}H et par CES-HT.

Sur le spectre de RMN ^{1}H (Figure 2.9, p.88), il apparaît que la réduction directe du milieu par les hydrures permet d'obtenir majoritairement des chaînes de PE terminées par une fonction thiol. Les signaux caractéristiques des polysulfures de dipolyéthylènyle sont absents du polymère final. Nous observons également l'apparition d'un quadruplet à 2,35 ppm et d'un multiplet à 1,50 ppm correspondant respectivement aux protons des méthylènes situés en position α et β de la fonction thiol, ainsi qu'un triplet à 1,10 ppm correspondant au proton de la fonction thiol. En revanche, le triplet à 2,40 ppm correspondant aux composés thioéther (PE−S−PE) est encore présent en quantité non négligeable dans le polymère final.

Comme le résume le Tableau 2.2, la réduction fonctionne parfaitement et des chaînes de polyéthylène fonctionnalisées par une fonction thiol sont formées à hauteur de 71% en moyenne pour une chaîne de 1000 g.mol^{-1} et de 60% pour une chaîne de 2000 g.mol^{-1}. En revanche, comme l'avait noté Porter, ces conditions ne permettent pas de réduire les dérivés thioéther puisque leur pourcentage avant et après réduction n'a pas évolué. Il est également intéressant de remarquer que la réduction n'est pas quantitative car il reste un faible pourcentage de disulfures de dipolyéthylènyle (<6%). Ces derniers pourraient

probablement être réduits en optimisant les conditions de réaction (augmentation du temps de réaction ou augmentation du nombre d'équivalents de $LiAlH_4$) ce qui permettrait d'augmenter la fonctionnalité en thiol et d'obtenir près de 73% de PE−SH pour une chaîne de 1000 g.mol^{-1}et 63% pour une chaîne de 2000 g.mol^{-1}.

Tableau 2.2 – Masses molaires et pourcentage de chaînes saturées, insaturées et fonctionnelles des polyéthylènes synthétisés par le système BOMg/Nd fonctionnalisées par S_8 après l'étape de réduction par $LiAlH_4$.

Nom[a]	M_n[b] g.mol^{-1}	$Đ$[b]	PE−Sat[c] (%)	PE−Vt[c] %	PE−SH[c] %	PE−S−PE[c] %	PE−S−S−PE[c] %
JM127 (JM117)	1300	1.5	6,9	1,4	70,6	18,0	3,1
JM128 (JM118)	1130	1.5	5,1	2,2	72,7	18,7	1,3
JM129 (JM119)	2570	1.5	12,0	5,2	56.9	19,5	6,4
JM130 (JM120)	2270	1.4	15,9	4,2	63.4	13,9	2,6

[a]Nom de l'expérience correspondant à l'étape de réduction de l'expérience entre parenthèses. [b]Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. [c]Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H.

Les analyses CES-HT (Figure 2.11) ont quant à elles permis d'obtenir les masses molaires et les dispersités des chaînes ainsi formées après réduction. Dans les distributions de masses molaires présentées, le succès de la réduction est confirmé par le déplacement des pics vers des masses molaires deux fois plus faibles, et d'autre part, par l'obtention de masses molaires (Tableau 2.2) conformes aux masses molaires visées. Les dispersités augmentent très légèrement du fait de la présence de chaînes disulfures résiduelles.

Cependant, il convient à ce stade de s'interroger sur la pertinence (en termes d'économie d'atomes) d'utiliser un très large excès de soufre en considérant l'utilisation finale à laquelle ces PE fonctionnels sont destinés. De plus, il reste une importante marge de progression en terme de fonctionnalité puisque 30% des chaînes ne portent pas la fonction désirée. Ainsi, il a été choisi d'explorer des alternatives permettant de synthétiser ces PE−SH.

2.2 Synthèse de PE–SH à partir de PE–I

La synthèse d'un polyéthylène fonctionnalisé par un atome d'iode (PE−I) a été précédemment décrite par notre groupe, suite à des travaux effectués lors de mon stage de master, et des fonctionnalités allant jusqu'à 97% selon la masse molaire du PE ont été obtenues par simple addition de I_2 sur PE−Mg−PE une fois l'étape de polymérisation de l'éthylène terminée. La réactivité du PE−I a été utilisée dans des réactions de substitutions

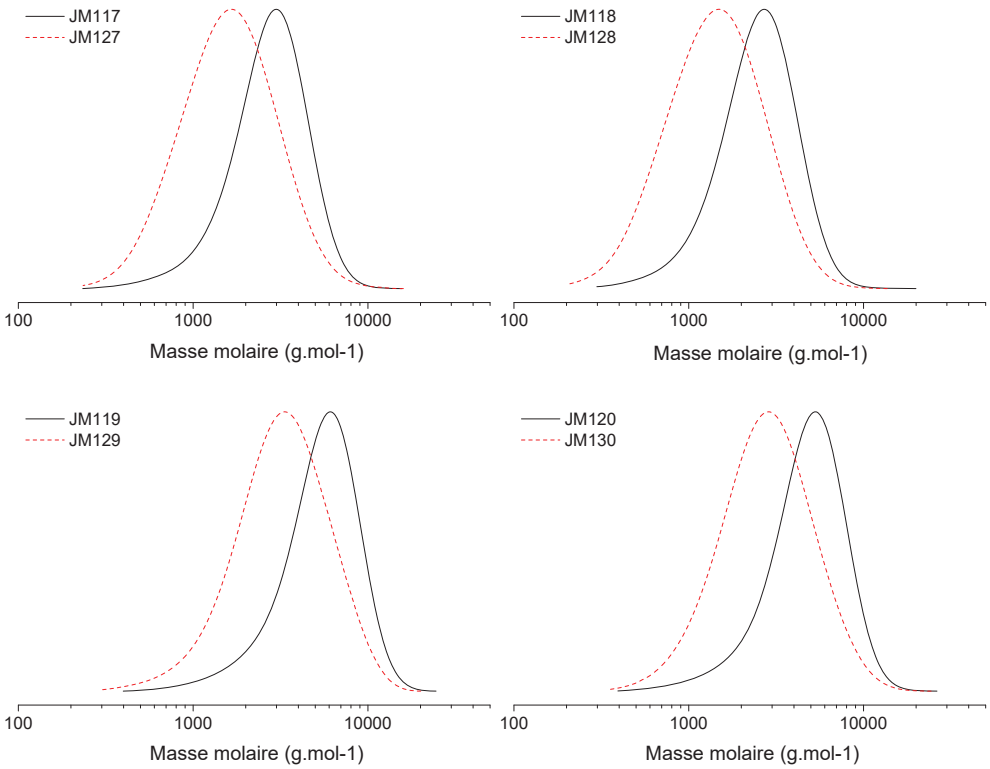


Figure 2.11 – Distributions de masses molaires obtenues par analyses CES-HT des polyéthylènes synthétisés par le système BOMg/Nd et fonctionnalisées par S_8 avant (—) et après réduction (- -) par $LiAlH_4$, calibration PE.

nucléophiles en présence d'azoture de sodium (NaN_3) afin d'introduire un groupe azoture en extrémité de chaîne du PE de façon quasi quantitative.[8]

Dans cette partie, il a été envisagé d'utiliser cette réactivité du PE−I pour la synthèse de PE−SH.

2.2.1 Addition d'hydrogénosulfure de sodium (NaSH)

En utilisant une procédure similaire à celle décrite dans le cas de la synthèse de PE−N_3, le PE−I (95%) est mis réagir sur l'hydrogénosulfure de sodium (NaSH, 10 éq.) dans un mélange toluène/DMF à 100°C. Les produits résultants ont été analysés par spectroscopie de RMN ^{1}H (Figure 2.9) et la proportion de ces différents produits formés évaluée (Tableau 2.3).

En réalisant la réaction sous air, seulement 11% de PE−SH sont formés alors que la proportion de disulfures dû au couplage de deux PE−SH avoisine les 70%. Une très faible proportion de thioéthers (2,1%), provenant de la réaction entre du PE−SNa et du PE−I, est également obtenue. Cette première expérience montre ainsi que l'addition de NaSH

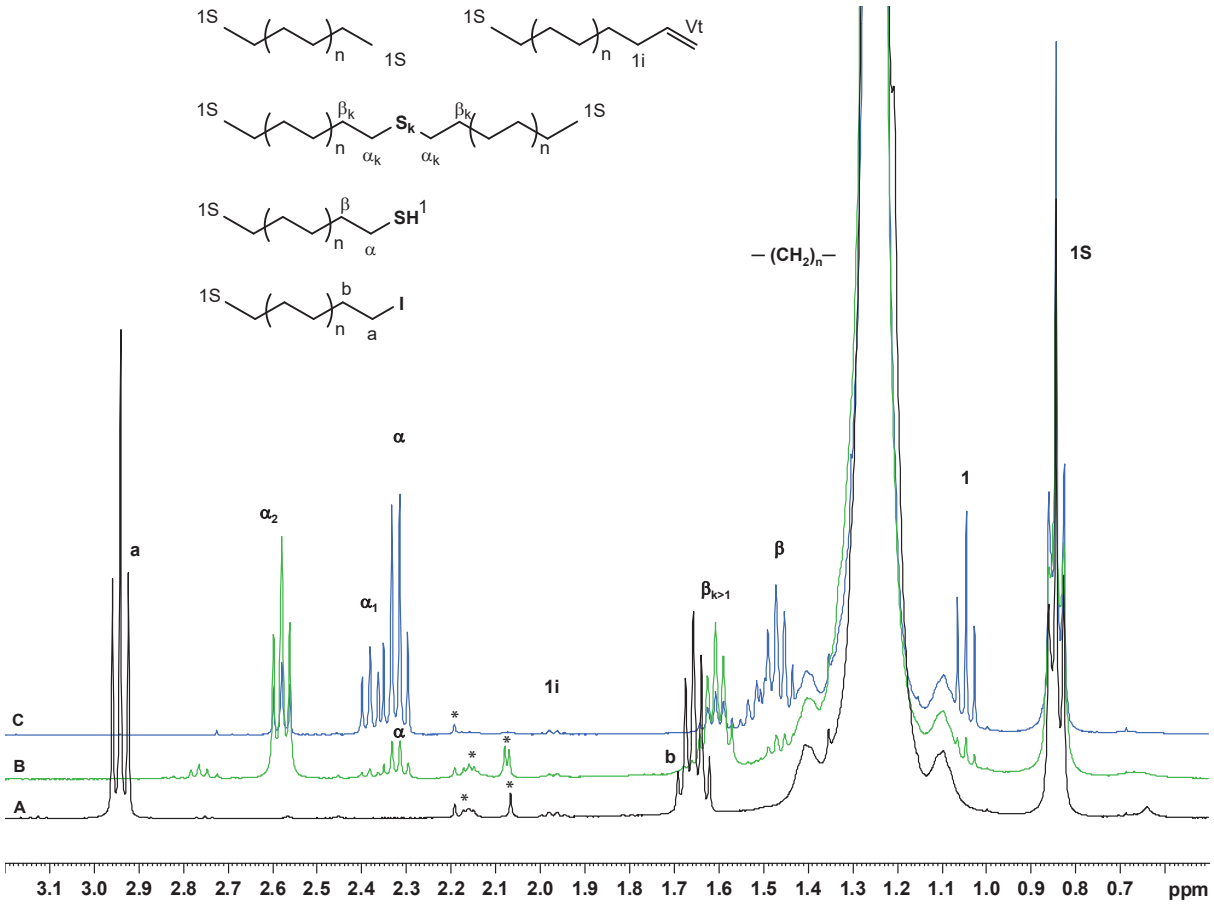


Figure 2.12 – Spectres de RMN ^{1}H (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du polyéthylène obtenu après réaction du PE−I de 1000 g.mol^{-1} (JM93, A) avec l'hydrogénosulfure de sodium sous air (JM84, B) et sous argon (JM94, C). ∗ : Impuretés du solvant.

sur PE−I pourrait potentiellement mener, après réduction, à près de 80% de PE−SH.

L'expérience supplémentaire réalisée sous argon se traduit par l'obtention de proportions plus élevées en PE−SH (48,7%), puisque les chaînes PE−SH ont moins tendance à se coupler pour former des disulfures PE−S−S−PE en l'absence d'oxygène, mais également en thioéthers non réductibles (26,4%) provenant de la réaction entre le PE−I et PE−SNa. Ainsi, près de 63% de PE−SH seraient obtenus après réduction.

Bien que cette voie paraisse être la plus directe et probablement la moins coûteuse pour l'obtention de PE-SH, puisqu'elle utilise des réactifs commerciaux bon marché comme l'iode ou NaSH, elle ne se révèle pas aussi efficace que prévu sous argon. En revanche, sous air, cette réaction permet d'obtenir une proportion potentielle de PE−SH jusqu'alors jamais atteinte (80%).

Tableau 2.3 – Masses molaires et pourcentage de chaînes saturées, insaturées et fonctionnelles des polyéthylènes synthétisés par réaction du PE−I avec l'hydrogénosulfure de sodium.

Nom	M_n [a] g.mol^{-1}	$Đ^a$	PE−Sat[b] %	PE−Vt[b] %	PE−SH[b] %	PE−S−PE[b] %	PE−S−S−PE[b] %
JM84[c]	1710	1,2	11,8	1,6	11,0	2,1	68,5
JM94[d]	1360	1,4	7,5	1,7	48,7	26,4	15,7

[a]Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. [b]Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H. [c]Expérience réalisée sous air. [d]Expérience réalisée sous argon

2.2.2 Addition de sel de potassium de l'acide éthylxanthique sur PE-I

Dans le domaine de la polymérisation radicalaire contrôlée, la possibilité d'introduire quantitativement et de manière sélective des fonctionnalités en extrémité de chaîne du polymère est très intéressante. Dans le cas du processus RAFT, les polymères portent des groupes terminaux thiothiocarbonylés tels que des groupements dithioester, dithiocarbamate, dithiocarbonate ou encore trithiocarbonate qui peuvent être facilement transformés en une fonction thiol comme il a été décrit dans le chapitre bibliographique.

Ainsi, la réaction de substitution nucléophile du PE−I avec le sel de potassium de l'acide éthylxanthique (EtOC(=S)SK) a été étudiée afin de synthétiser un PE fonctionnalisé par une fonction dithiocarbonate (xanthate, PE−X) précurseur de PE−SH. Expérimentalement, le PE−I est solubilisé dans du toluène à 90°C puis une solution de DMF contenant le sel de l'acide éthylxanthique (2 éq.) est additionnée au milieu. Au bout de deux heures, le polymère résultant est filtré, lavé et séché afin de l'analyser par spectroscopie de RMN ^{1}H et par CES-HT.

Le spectre de RMN ^{1}H obtenu (Figure 2.13B) après réaction du PE−I avec le sel de l'acide éthylxanthique montre les disparitions du triplet à 2,95 ppm et du quintuplet à 1,65 ppm correspondant respectivement aux méthylènes en α et β de l'atome d'iode. Nous observons également l'apparition d'un triplet à 3,02 ppm et d'un quintuplet à 1,58 ppm correspondant aux protons du méthylène en α et β de l'atome de soufre d'une fonction dithiocarbonate et d'un quadruplet à 4,45 ppm correspondant aux protons du méthylène en α de l'atome d'oxygène du groupe -OEt, ce qui indique que l'introduction de la fonction xanthate en extrémité de chaîne du polyéthylène est un succès.

En comparant les fonctionnalités finales (PE−X) et initiales (PE−I) présentes dans le Tableau 2.4, il apparaît que la réaction est très efficace puisque plus de 95% des atomes d'iode ont été substitués par un groupement xanthate.

Tableau 2.4 – Masses molaires et pourcentage de chaînes fonctionnelles des PE−I, PE−X et PE−SH.

Noms[a]	PE−I			PE−X			PE−SH			
	M_n[b] g.mol^{-1}	$Đ$[b]	f[c] %	M_n[b] g.mol^{-1}	$Đ$[b]	f[c] %	M_n[b] g.mol^{-1}	$Đ$[b]	f[c] %	Taux de réduction[c] (%)
JM93-JM96-JM97	1240	1,3	95,0	1310	1,3	91,8	1250	1,4	88,4	96,2
JM103-JM105-JM113	1940	1,2	89,0	1980	1,2	88,6	2370	1,4	82,1	92,7

[a]Noms des expériences correspondant respectivement à la formation du PE−I, du PE−X et du PE−SH. [b]Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. [c]Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H.

Ce groupement xanthate se réduit très facilement en présence d'hydrures, d'amines ou de phosphines. Ainsi, la réduction du PE−X a été entreprise en présence de $LiAlH_4$ selon les conditions décrites précédemment pour la réduction des polysulfures. Le spectre de RMN ^{1}H (Figure 2.13C) du produit obtenu montre clairement la disparition des signaux caractéristiques du groupement xanthate en extrémité de chaîne du PE à 1,58 ppm, 3,02 ppm et 4,45 ppm. Ces observations sont accompagnés par l'apparition de plusieurs signaux caractéristiques de la réduction du xanthate en thiol comme le quadruplet à 2,37 ppm et le quintuplet à 1,50 ppm correspondants respectivement aux protons des méthylènes en α et β de la fonction thiol, ou encore le triplet à 1,05 ppm correspondant au proton de la fonction thiol.

D'après les calculs effectués, la réduction du groupement xanthate en thiol est quasi quantitative et permet d'obtenir des PE−SH hautement fonctionnels. Ainsi, plus de 88% et 82% de PE−SH sont obtenus respectivement pour un PE de 1000 et 2000 g.mol^{-1} ce qui correspond à des taux de réduction de 96% et 93%.

Après analyse par spectroscopie de RMN ^{13}C (Figure 2.14) de l'échantillon JM97, des signaux caractéristiques de la chaîne de PE tels que les carbones des extrémités de chaîne notés 1S (14,1 ppm), 2S (22,9 ppm), 3S (32,3 ppm), 4S (29,4 ppm) et les carbones de la chaîne notés -$(CH_2)_n$- (30,0 ppm) sont présents. Le carbone en α de la fonction thiol est caractérisé par un signal à 24,6 ppm noté 1. Tandis que les signaux observés à 34,4 ppm, 28,7 ppm et 29,7 ppm correspondent respectivement aux carbones en β, γ et δ de la fonction thiol.

Par ailleurs des analyses par spectrométrie de masse MALDI ToF du PE−SH

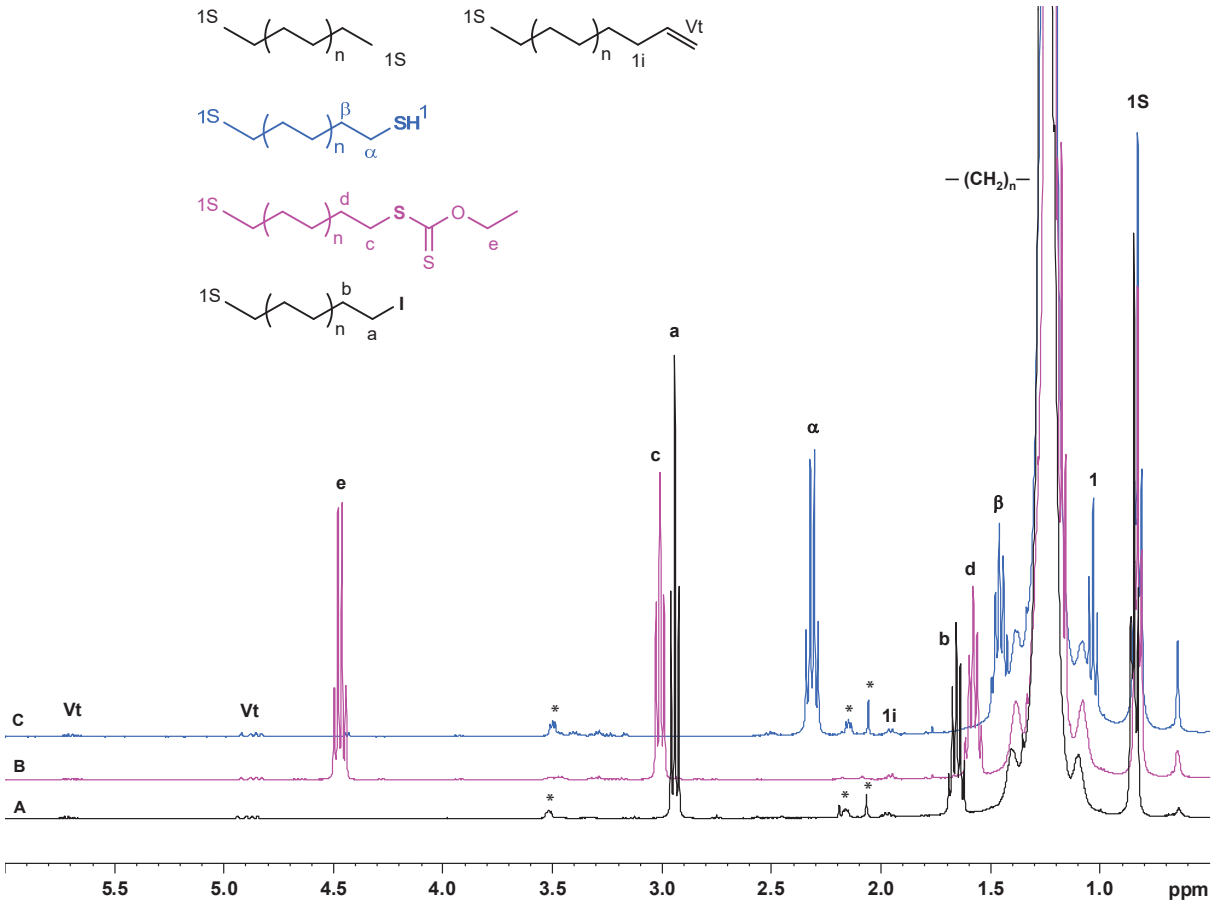


Figure 2.13 – Spectres de RMN ^{1}H (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du PE−I d'environ 1000 g.mol^{-1} (JM93, A), du PE−X (JM96, B) obtenu par réaction du sel de xanthate sur PE−I et du PE−SH (JM97, C) obtenu par réduction du PE−X par $LiAlH_4$. ∗ : Impuretés du solvant.

(JM97, M_n = 1250 g.mol^{-1}) ont été réalisées. Bien que cette technique donne des informations très précises sur la distribution de masses molaires et sur la structure des chaînes, il est difficile d'ioniser en temps normal des chaînes de polyoléfines puisqu'elles sont complètement apolaires. En revanche, la présence d'un groupement thiol en extrémité de chaîne pourrait permettre l'ionisation des chaînes et donc ce type d'analyses.

Ces analyses ont été effectuées en mode réflectron en utilisant une matrice à base de 2,4,6-trihydroxyacétophénone (THAP). L'obtention de spectres d'une excellente qualité (Figure 2.15, A et B) est en soit la preuve d'une cationisation efficace et unique des polyéthylènes synthétisés, mais aussi la preuve que les chaînes de PE sont fonctionnalisées. Nous remarquons la présence d'une seule population centrée autour de 1100 g.mol^{-1}ce qui est tout à fait en adéquation avec la masse molaire moyenne en nombre M_n déterminée par CES-HT (1250 g.mol^{-1}).

L'écart de masse entre deux distributions fournit la masse molaire du motif répétitif.

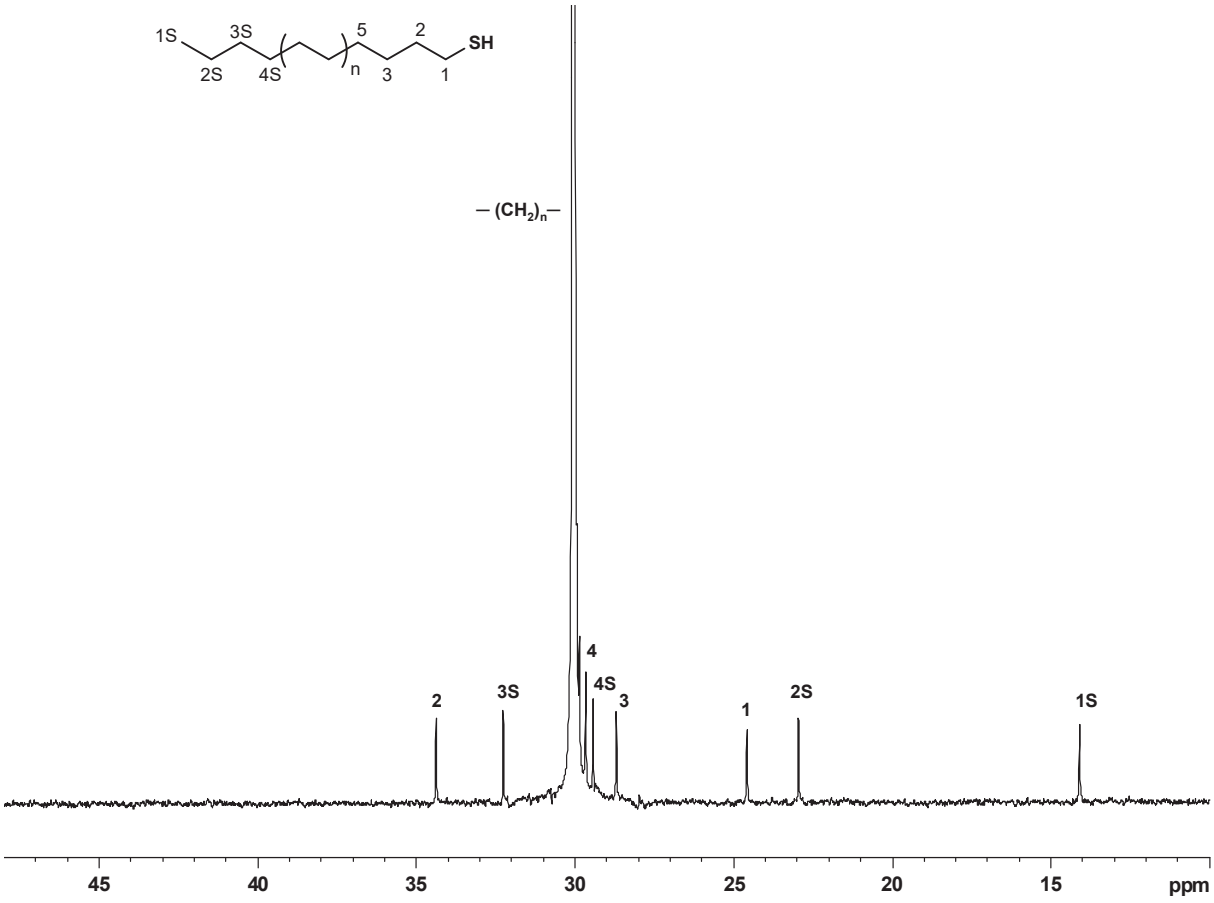


Figure 2.14 – Spectres de RMN ^{13}C (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du PE−SH d'environ 1000 g.mol^{-1} (JM97).

Ici, une masse de 28 g.mol^{-1} est obtenue, ce qui correspond exactement à l'unité éthylène attendue. La distribution isotopique d'un PE−SH, cationisé H^+ et dont le degré de polymérisation est de 39, a été simulée à l'aide du logiciel Isopro 3.0 (Figure 2.15, C), et celle-ci correspond tout à fait à la distribution isotopique obtenue par la spectrométrie de masse MALDI ToF confirmant l'obtention de PE−SH.

Ainsi, cette stratégie se révèle être une voie simple et très efficace même si elle requiert trois étapes différentes telles que la synthèse du PE−I, la synthèse du PE−X et sa réduction en PE−SH.

Il serait néanmoins très avantageux de pouvoir s'affranchir d'une de ces étapes tout en gardant l'efficacité de fonctionnalisation observée. C'est l'objet du paragraphe suivant.

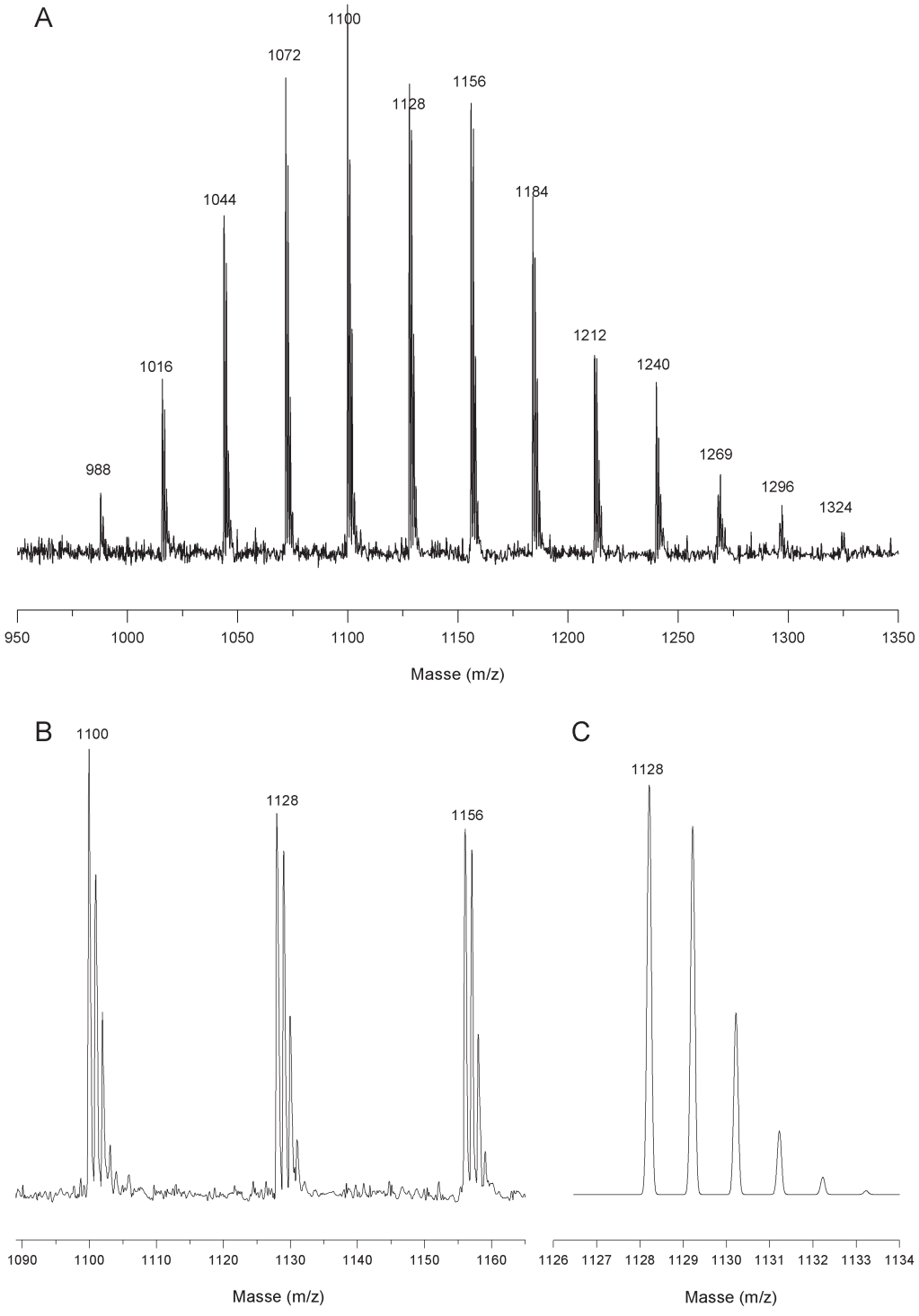


Figure 2.15 – A : Spectre de spectrométrie de masse MALDI ToF du PE−SH (JM97). Matrice THAP, Mode reflectron. B : Agrandissement du spectre de spectrométrie de masse MALDI ToF du PE−SH (JM97) à m/z = [1089-1165]. Matrice THAP, Mode reflectron. C : Simulation via le logiciel Isopro 3.0 de la distribution isotopique attendue pour un degré de polymérisation du PE−SH de 39 ($C_{78}H_{159}S^+$).

2.3 Synthèse directe de polyéthylènes porteurs d'une fonction thiothiocarbonyle

Un certain nombre de travaux ont déjà été réalisés au laboratoire concernant la synthèse de polyéthylènes fonctionnalisés par divers composés thiothiocarbonylés. En effet, Godoy et al. se sont servis de la réactivité de la liaison carbone-magnésium de PE−Mg−PE envers des disulfures de composés thiocarbonylés pour synthétiser des PE fonctionnalisés par des fonctions dithioester (PE−DTE), dithiocarbonate (PE−X), dithiocarbamate (PE−DTC) et trithiocarbonate (PE−TTC) (Figure 2.16).[11,17]

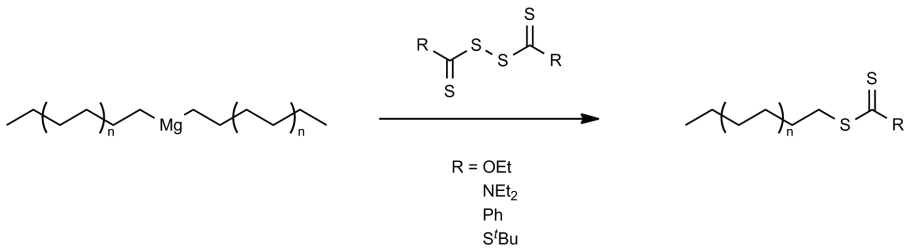


Figure 2.16 – Synthèses de divers PE fonctionnalisés par un composé thiothiocarbonylé suite à la réaction de PE−Mg−PE sur les disulfures correspondants.

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour le PE−DTC et le PE−X avec des fonctionnalités respectives de 91% et 86% pour des masses molaires de l'ordre de 1000 g.mol^{-1}. Les auteurs ont par ailleurs montré que dans le cadre d'une utilisation de ces macromolécules en tant que macroagent de contrôle en polymérisation radicalaire contrôlée, seul le PE−TTC peut réellement servir de macroagent de contrôle de polymérisation RAFT. En effet, tous les autres polyéthylènes fonctionnels sont de mauvais agents RAFT, en raison de la présence d'une chaîne de PE, jouant le rôle du groupement R. Ce groupement R, de type alkyle primaire, rend la fragmentation et par conséquent le réamorçage de la polymérisation impossible.

Ces polymères ne constituent pas de bons agents de transfert de chaînes efficaces pour le procédé RAFT, mais il est apparu pertinent de mettre à profit leur haut taux de fonctionnalisation pour les réduire en PE−SH selon une stratégie qui économiserait une étape de chimie par rapport à la chimie précédemment décrite.

Des synthèses de PE−X et de PE−DTC conformément aux expériences réalisées par Godoy ont alors été menées en additionnant respectivement du disulfure d'éthylxanthate (Figure 2.16, R = OEt) et du disulfiram (Figure 2.16, R = NEt_2)sur du PE−Mg−PE en

visant cette fois-ci des masses molaires de 1000 et 2000 g.mol^{-1}. Expérimentalement, une solution de disulfure (4 éq. par magnésium) dans le toluène est ajoutée dans le réacteur une fois la quantité désirée d'éthylène consommée. Après 2 heures de réaction à 80°C, le milieu est refroidi, le polymère est filtré, lavé puis séché afin d'effectuer les analyses nécessaires.

Les analyses par spectroscopie de RMN ^{1}H réalisées sur les produits obtenus (Figure 2.17) montrent que les produits désirés sont obtenus. En effet, pour le PE−DTC, des signaux caractéristiques de la présence du groupement dithiocarbamate en extrémité de chaîne du PE tels que le triplet à 3,28 ppm et le quintuplet à 1,66 ppm correspondant respectivement aux protons des méthylènes en α et β du soufre, ainsi que le quadruplet à 3,69 ppm et le triplet à 1,08 ppm correspondant respectivement aux protons du méthylène et du méthyle en α et β de l'azote confirment l'introduction de la fonction dithiocarbamate en extrémité de chaîne. Concernant le PE−X, des signaux caractéristiques de la présence du groupement xanthate en extrémité de chaîne du PE sont visibles, tels que le triplet à 3,05 ppm et le multiplet à 1,57 ppm correspondant respectivement aux protons des méthylènes en α et β du soufre, ainsi que le quadruplet à 4,51 ppm correspondant aux protons du méthylène en α de l'oxygène.

Grâce à ces analyses RMN et aux analyses effectuées par CES-HT, il a été possible de déterminer les masses molaires et de quantifier le pourcentage de chaînes saturées, insaturées et fonctionnalisées par un groupement thiothiocarbonylé dans nos produits (Tableau 2.5).

Tableau 2.5 – Masses molaires et pourcentage de chaînes saturées, insaturées et fonctionnelles des polyéthylènes synthétisés par réaction de PE−Mg−PE avec le disulfure d'éthylxanthate et le disulfiram.

Noms	M_n [a] g.mol^{-1}	M_n [b] g.mol^{-1}	$Đ$ [b]	PE−Sat [c] %	PE−Vt [c] %	PE−X [c] %	PE−DTC [c] %
JM123 [d]	1000	1240	1,3	2,1	2,4	-	95,5
JM151 [d]	2000	1900	1,2	3,7	5,2	-	91,1
JM124 [e]	1000	1270	1,5	13,9	3,0	83,1	-
JM150 [e]	2000	2410	1,3	19,2	9,0	71,8	-

[a] M_n théorique des chaînes de polyéthylène. [b] Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. [c] Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H. [d] Ajout de disulfiram. [e] Ajout de disulfure d'éthylxanthate.

Les masses molaires calculées par CES-HT sont en parfait accord avec les masses molaires visées et les dispersités sont toutes inférieures à 1,5 ce qui montre que la fonctionnalisation des composés PE-Mg-PE par des composés thiothiocarbonylés ne

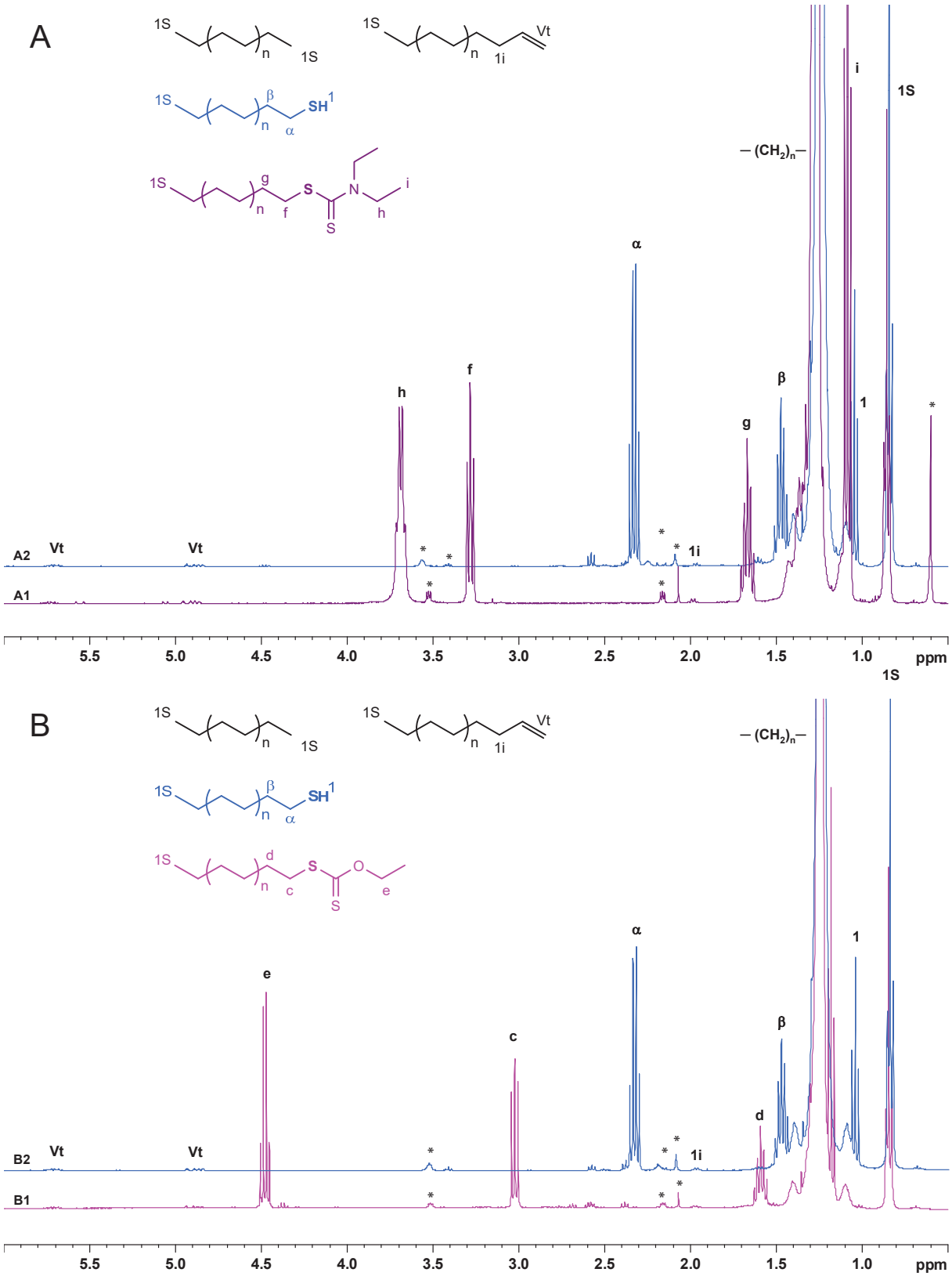


Figure 2.17 – Spectres de RMN ^{1}H (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) (A) du PE–DTC d'environ 1000 g.mol^{-1} (JM123, A1) et du PE–SH (JM173, A2) obtenu par réduction du PE–DTC par $LiAlH_4$ et (B) du PE–X d'environ 1000 g.mol^{-1} (JM124, B1) et du PE–SH (JM167, B2) obtenu par réduction du PE–X par $LiAlH_4$. $*$: Impuretés du solvant.

mènent pas à la formation de produits secondaires. Concernant les taux de fonctionnalité, ils sont sensiblement identiques à ceux relevés par Godoy et al. Les différences observées sont plus ou moins importantes selon le disulfure ajouté et selon la masse molaire du PE. En effet, une très grande différence apparaît entre les fonctionnalisations obtenues pour le PE−X (72%-83%) et le PE−DTC (91%-95%). Ceci est directement lié au pourcentage de chaîne saturées puisqu'il est bien plus important dans le cas de PE−X (17% en moyenne) que dans le cas de PE−DTC (environ 3%). Les conditions de réaction en termes de température de réaction, temps de réaction et concentration en réactifs étant les mêmes, cette différence de fonctionnalité traduit une bien meilleure réactivité du disulfiram vis-à-vis du PE−Mg−PE. D'autre part, cette réactivité diminue légèrement en augmentant les masse molaires du PE.

Suite à ces synthèses, la réduction de ces polyéthylènes a été entreprise en opérant de la même façon que précédemment en présence de $LiAlH_4$. Les spectres de RMN ^1H (Figure 2.17) des produits finaux montrent que la réaction conduit effectivement à la formation de PE−SH. Les signaux caractéristiques des groupements dithiocarbamate et xanthate ont disparu au profit d'un quadruplet à 2,33 ppm et d'un quintuplet à 1,45 ppm correspondant respectivement aux protons des méthylènes en α et β de la fonction thiol ainsi que d'un triplet à 1,03 ppm correspondant au proton de la fonction thiol.

Les fonctionnalités ainsi que les masses molaires des produits obtenus sont donnés dans le Tableau 2.6. Dans une première expérience (JM137), des nouvelles conditions

Tableau 2.6 – Masse molaires et pourcentage de chaînes saturées, insaturées et fonctionnelles des polyéthylènes après réduction des polyéthylènes fonctionnalisés par le disulfure d'éthylxanthate et le disulfiram.

Noms[a]	M_n[b] g.mol^{-1}	$Đ$[b]	PE−Sat[c] %	PE−Vt[c] %	PE−SH[c] %	PE−S−S−PE[c] %	Taux de réduction %
JM137(JM123)[d]	1220	1,4	6,3	2,1	55,2	36,4	57,8
JM173(JM123)	1420	1,3	6,5	2,3	88,0	3,2	92,1
JM174(JM151)	1910	1,3	8,7	5,4	82,7	3,2	90,8
JM167(JM124)	1460	1,3	13,5	2,9	81,4	2,3	98,0
JM172(JM150)	2330	1,3	19,8	7,6	71,4	3,2	99,6

[a]Nom de l'expérience correspondant à l'étape de réduction de l'expérience entre parenthèses. [b]Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. [c]Déterminé par spectroscopie de RMN ^1H. [d]Expérience réalisée à 90°C avec 5 éq. de $LiAlH_4$.

de réduction ont été testées utilisant seulement 5 équivalents de $LiAlH_4$ au lieu de 10 et en se plaçant à 90°C. Le résultat est sans appel, seulement 55% de PE−SH obtenus

pour 36% de disulfures de PE. En effectuant la réaction dans des conditions habituelles (100°C, 10 éq. de $LiAlH_4$), 88% des chaînes sont porteuses d'une fonction thiol. Mieux encore, les taux de réduction sont en moyenne de 99% pour la réduction du PE−X et de 92% pour celle du PE−DTC ce qui correspond à des pourcentages de PE−SH de 71 à 88% en fonction de la masse molaire. Ces résultats montrent donc à quel point la réduction des composés thiothiocarbonylés en thiol est efficace dans ces conditions.

2.4 Conclusions

Trois principales voies de synthèse de PE−SH ont été expérimentées. Elles font intervenir la formation de polysulfures de dipolyéthylènyle ou de chaînes de PE terminées par une fonction thiothiocarbonyle suivi d'une réduction, ou la réaction directe du PE−I avec l'hydrogénosulfure de sodium (une étape de réduction supplémentaire semble aussi nécessaire dans ce cas afin d'augmenter la proportion de PE−SH).

La meilleure voie en termes de taux de fonctionnalité et de nombre d'étapes est celle passant par l'addition de disulfiram sur le PE−Mg−PE suivi de la réduction par $LiAlH_4$ puisqu'elle permet d'obtenir des PE−SH de 1000 et 2000 $g.mol^{-1}$ avec des taux de fonctionnalités de 88% et 83% respectivement.

3 Synthèse de PE–Ene

Notre objectif étant de mettre en œuvre le PE dans des réactions de type thiol-ène, il est apparu intéressant après avoir rapporté la synthèse de PE−SH, de produire des polyéthylènes possédant une fonction vinyle en leur extrémité (PE−Ene) afin d'élargir la gamme de produits accessibles lors de cette étude.

Comme il a été vu dans la première partie de ce chapitre, une des réactions de transfert se produisant pendant la polymérisation catalytique des oléfines par coordination-insertion est la réaction de β-H élimination. Cette réaction permet l'obtention de polymères fonctionnalisés par une double liaison C=C en extrémité de chaîne (vinyle, vinylène, vinylidène). Le pourcentage de chaînes possédant une double liaison C=C terminales va être directement lié au catalyseur utilisé ainsi qu'aux conditions de polymérisation comme la température ou la présence d'agents de transfert comme l'hydrogène ou des composés organométalliques (en particulier AlR_3, Figure 2.2, p.80).

Depuis les années 50 et la découverte de la polymérisation catalytique par coordination-insertion avec l'apparition des catalyseurs Ziegler-Natta et Phillips, de

très nombreux systèmes catalytiques ont été développés par des équipes de recherches industrielles et académiques. Comment choisir un système en particulier pour répondre à notre cahier des charges ?

Tout d'abord, prenons l'exemple des catalyseurs conventionnels Ziegler-Natta. Composés d'un complexe de métal de transition, en général du titane, activé par un trialkylaluminium, ces catalyseurs ont permis la synthèse de polyéthylène haute densité et de polypropylène isotactique ainsi que le développement industriel des polyoléfines indispensables de nos jours. Cependant, ces systèmes de polymérisation sont peu sujets à la réaction de β-H élimination et la masse molaire des chaînes de PE est par conséquent contrôlée de façon très pratique par addition d'hydrogène dans le milieu conduisant à la formation de chaînes saturées. Par ailleurs, ces catalyseurs sont multisites et produisent des PE possédant des dispersités élevées ($Đ = 4$ à 10).

D'autres catalyseurs comme les métallocènes permettent eux d'avoir des dispersités relativement faibles. Ils ont été développés dès la fin des années 1970 grâce à la découverte en 1977 par Kaminsky et Sinn d'un nouvel activateur, le méthylaluminoxane (MAO, Figure 2.18), issu de l'hydrolyse partielle du triméthylaluminium (TMA) et permettant d'atteindre des rendements catalytiques jusqu'alors insoupçonnés.

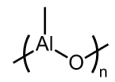


Figure 2.18 – Représentation simplifiée du méthylaluminoxane (MAO).

Les nouvelles générations de catalyseurs bien définis (dits monosites), métallocènes et post-métallocènes, ont suscité un immense intérêt car il est possible de contrôler très finement les caractéristiques du catalyseur en jouant sur le métal de transition ou sur les effets stériques et électroniques des ligands permettant ainsi d'accéder à des polymères mieux définis voire nouveaux.

Beaucoup de ces catalyseurs ont pour réaction de transfert principale la β-H élimination ce qui permet d'envisager l'obtention de fonction vinyle terminale en quantités importantes. Cependant, la plupart des catalyseurs nécessite l'utilisation d'un agent alkylant comme AlR_3 et/ou d'un activateur. Dans le cas où cet activateur est le MAO, il est utilisé en large excès ([MAO]/[Met] > 1000), or le MAO contient du TMA qui est un agent de transfert (transfert de chaîne à l'aluminium). Ainsi, deux réactions de transfert sont en compétition : la réaction de β-H élimination qui va donner les chaînes insaturées désirées et le transfert à l'aluminium qui va donner des chaînes de polymère saturées.

Cependant, certains catalyseurs présentent la particularité d'être monocomposant ce qui permet d'obtenir un seul type de polymère car la seule réaction de transfert résultant est la β-H élimination. Ces derniers apparaissent comme idéaux pour la préparation de PE−Ene même si ces systèmes présentent généralement des limitations en particulier en terme de polyvalence (masse molaire, composition et/ou stabilité) ne permettant pas d'accéder à la gamme de matériaux requise.

Avec comme objectif de trouver un compromis en termes d'efficacité, de sélectivité et de polyvalence, plusieurs voies ont été explorées pour accéder à la synthèse de PE−Ene :

- utilisation du système $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$/BOMg en limitant la quantité de dérivé alkylmagnésium
- utilisation d'un catalyseur monocomposant à base de nickel (catalyseur de Keim)
- utilisation d'un catalyseur métallocène activé par du MAO et modifié de façon à limiter/supprimer le transfert à l'aluminium

3.1 Système BOMg/Nd

Comme il a été précédemment décrit et montré, ce système permet la polymérisation de l'éthylène par croissance catalysée de chaîne en utilisant un rapport Mg/Nd très élevé. Ainsi, grâce au transfert de chaîne réversible se faisant entre le magnésium et le néodyme, la polymérisation est contrôlée, les dispersités sont faibles et des espèces PE−Mg−PE ainsi qu'une minorité de chaînes insaturées provenant de la réaction de β-H élimination sont obtenues.

Notre idée consiste alors, en la modification des paramètres de réaction afin de passer d'un système par croissance catalysée de chaînes où les masses molaires sont contrôlées à un système produisant préférentiellement des chaînes de polyéthylènes possédant en leur extrémité une fonction vinyle formées par β-H élimination. Pour cela, il est possible de jouer sur le rapport Mg/Nd, sur la température de réaction ou encore sur la pression d'éthylène.

Pour synthétiser du PE−Mg−PE de façon contrôlée, la valeur du ratio Mg/Nd est importante et le nombre de chaînes formées dépend de la quantité de magnésium ($2\ n_{Mg}$). Par ailleurs, la réaction est stoppée avant la précipitation des espèces PE−Mg−PE car après précipitation, le contrôle est perdu et toutes les chaînes produites vont être alors terminées par β-H élimination. Pour augmenter et optimiser le nombre de chaînes PE−Ene, il suffit donc en théorie de diminuer au maximum la quantité de magnésium et de produire la majorité du polymère après précipitation des espèces PE−Mg−PE (Figure

2.19).

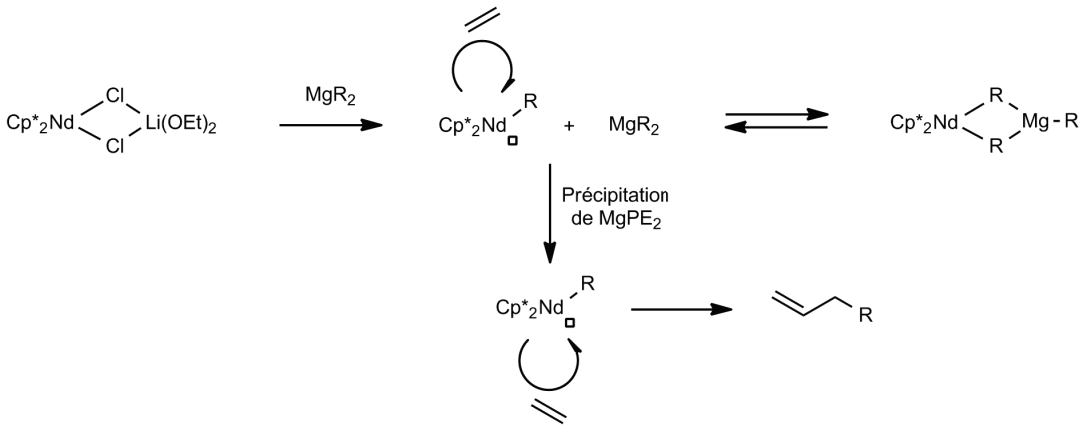


Figure 2.19 – Mécanisme de formation d'espèces insaturées lors de la polymérisation catalytique en utilisant le système BOMg/$Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$.

Ici, l'idée est d'avoir la quantité juste nécessaire de magnésium pour activer le système. Il est important de noter qu'il n'est pas possible d'envisager la suppression pure et simple du BOMg dans ce système car celui-ci joue un rôle d'activateur du catalyseur puisqu'il permet d'alkyler le néodyme en créant la liaison métal-carbone qui s'avère indispensable à toute polymérisation catalytique par coordination-insertion.

Il est bien sûr possible d'envisager la synthèse d'un complexe Cp^*_2NdR, où R est un groupe alkyle. Cependant, ce type de composé étant très sensible à toutes traces d'impuretés, il est très difficile de le mettre en œuvre dans des conditions usuelles de polymérisation de l'éthylène.

Notre première approche a donc consisté à jouer sur les quantités de magnésium et de néodyme présentes dans notre système pour favoriser la β-H élimination. Les conditions de réaction ainsi que les résultats des analyses par spectroscopie de RMN ^{1}H et par CES-HT sont résumés dans le Tableau 2.7.

La première ligne du Tableau 2.7 est une expérience référence effectuée dans des conditions de polymérisation par croissance de chaîne catalysée et qui permet la synthèse de composés PE−Mg−PE possédant des chaînes de polyéthylène de 1000 g.mol^{-1}.

La colonne PE−Mg correspond quant à elle, au pourcentage de chaînes liées au magnésium en fin de polymérisation déterminé d'après l'Équation 2.1.

$$\text{PE}-\text{Mg}\ (\%)\ =\ \frac{2 * n_{Mg} * M_n}{m} \tag{2.1}$$

Tableau 2.7 – Influence de la température et des quantités de magnésium et de néodyme sur la polymérisation de l'éthylène avec le système $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$/BOMg.

Noms	Temp. °C	[Nd] μmol.L^{-1}	[Mg] μmol.L^{-1}	[Mg]/[Nd]	m g	M_n [a] g.mol^{-1}	$Đ^a$	PE−Mg %	PE−Ene %
JM93[b]	80	83	12500	150	13,75	1240	1.3[c]	90	2,3[e]
JM86	80	27	330	12	24	15400	2,2[c]	16	84[f]
JM87	80	4	330	81	11,9	35800	3,3[d]	80	-
JM88	80	4	154	38	8,7	42300	3,4[d]	60	-
JM89	80	4	66	16	4,25	31300	3,7[d]	39	-
JM90	90	4	66	16	22	34500	1,7[c]	8	75[f]
JM91	90	2	66	34	16,8	37700	1,8[c]	12	76[f]
JM92	90	2	33	17	1	39200	1,8[c]	-	-

[a]Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. [b]Expérience de référence correspondant à la synthèse de PE−I de 1000 g.mol^{-1}. [c]Distribution monomodale. [d]Distribution bimodale. [e]Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H à 90°C. [f] Déterminé par spectroscopie de RMN à 100°C en utilisant comme solvant un mélange de trichlorobenzène/toluène-d_8 2/1 v/v

Dans cette équation, n_{Mg} correspond au nombre de moles de magnésium utilisé, m à la masse de polymère récupéré en gramme et M_n à la masse molaire moyenne en nombre du polymère obtenu par CES-HT en g.mol^{-1}.

Dans une première expérience (JM86), les concentrations en magnésium et en néodyme ont été divisées de façon arbitraire afin de diminuer fortement le rapport Mg/Nd de 150 à 12. Expérimentalement, il apparaît une rapide augmentation de la température (jusqu'à 120°C) ainsi qu'une consommation de plus de 14 bars d'éthylène dans un réservoir de 2,2 litres en moins de 7 minutes. La réaction est donc stoppée et le polymère analysé. Grâce à l'enregistrement de la consommation d'éthylène au cours de la polymérisation, l'activité catalytique ainsi que la production de polymère formé ont pu être calculées afin de les comparer aux valeurs relevées lors d'une polymérisation contrôlée (Figure 2.20).

L'activité augmente fortement passant d'une activité moyenne de 500 g.g$_{cata}$.h^{-1} à plus de 25000 g.g$_{cata}$.h^{-1}. Ceci s'explique par le fait que le rapport Mg/Nd étant faible (12), le pourcentage de néodyme actif augmente fortement (Figure 2.6) ce qui entraîne un emballement de la réaction.

Les analyses effectuées par CES-HT (Figure 2.22) sont conformes avec ces hypothèses. Une dispersité proche de 2 est obtenue ainsi que des masses molaires plutôt faibles (M_n = 15000 g.mol^{-1}) pour ce genre de catalyseur. Ceci est tout à fait en accord avec l'exothermie observée lors de la polymérisation. En effet, plus la température est importante, plus la réaction de β-H élimination augmente par rapport à la réaction de

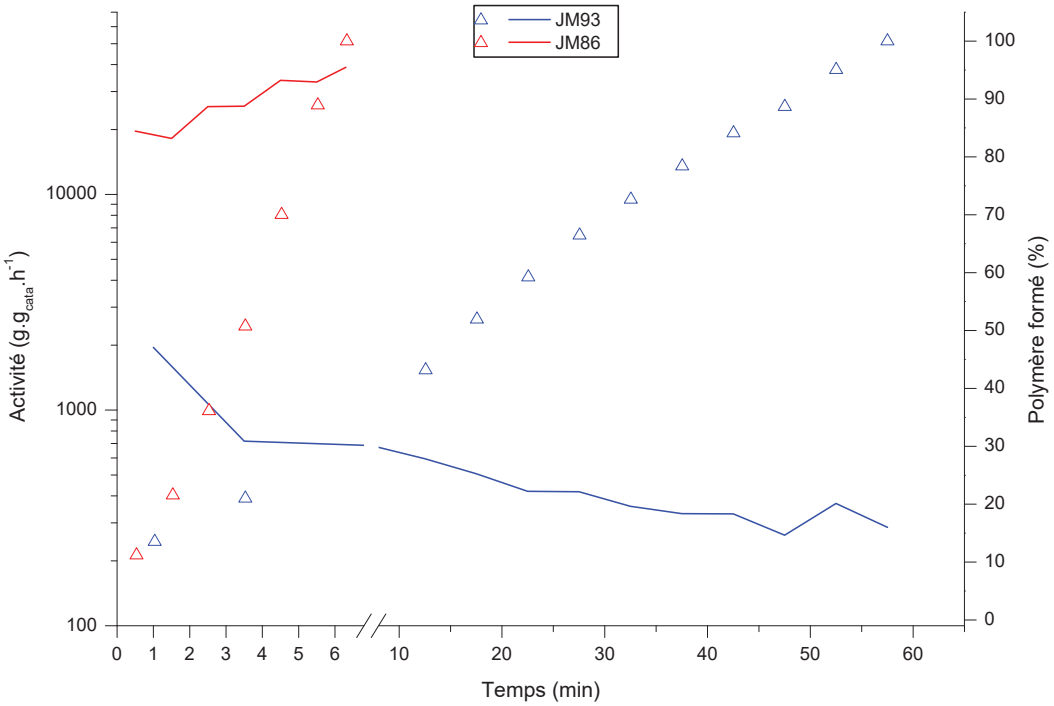


Figure 2.20 – Évolution de l'activité catalytique (—) et du pourcentage de polymère formé (△) au cours de la polymérisation de l'éthylène lors des expériences JM93 ([Nd] = 83 μmol.L^{-1},[Mg]/[Nd] = 150) et JM86 ([Nd] = 27 μmol.L^{-1},[Mg]/[Nd] = 12).

propagation. Un léger épaulement est également observable autour de 8000 g.mol^{-1} et pourrait correspondre aux chaînes de PE stockées sur le magnésium. L'analyse par spectroscopie de RMN ^{1}H révèle quant à elle, que près de 84% des chaînes possèdent des fonctions vinyle terminales. Ceci est bel et bien la preuve que notre système est capable de produire majoritairement des chaînes insaturées.

Afin d'analyser ce PE de plus haute masse molaire que les PE analysés jusqu'à présent, il a été nécessaire de modifier les conditions d'analyses de spectroscopie de RMN. Les analyses ont alors été effectuées à 100°C dans un mélange de trichlorobenzène et de toluène-d_8.

Afin de minimiser l'exothermie relevée lors de la première expérience et de se rapprocher des ordres de grandeur des concentrations normalement utilisées avec des systèmes métallocènes classiques, la quantité de catalyseur a été divisé par sept (4 μmol.L^{-1}) dans les expériences suivantes. Une étude de l'influence de la concentration en magnésium a ensuite été réalisée.

Dans les trois expériences réalisées, il apparaît sur la Figure 2.21 que la polymérisation se déroule en deux étapes. La première étape consiste en une activité catalytique stable

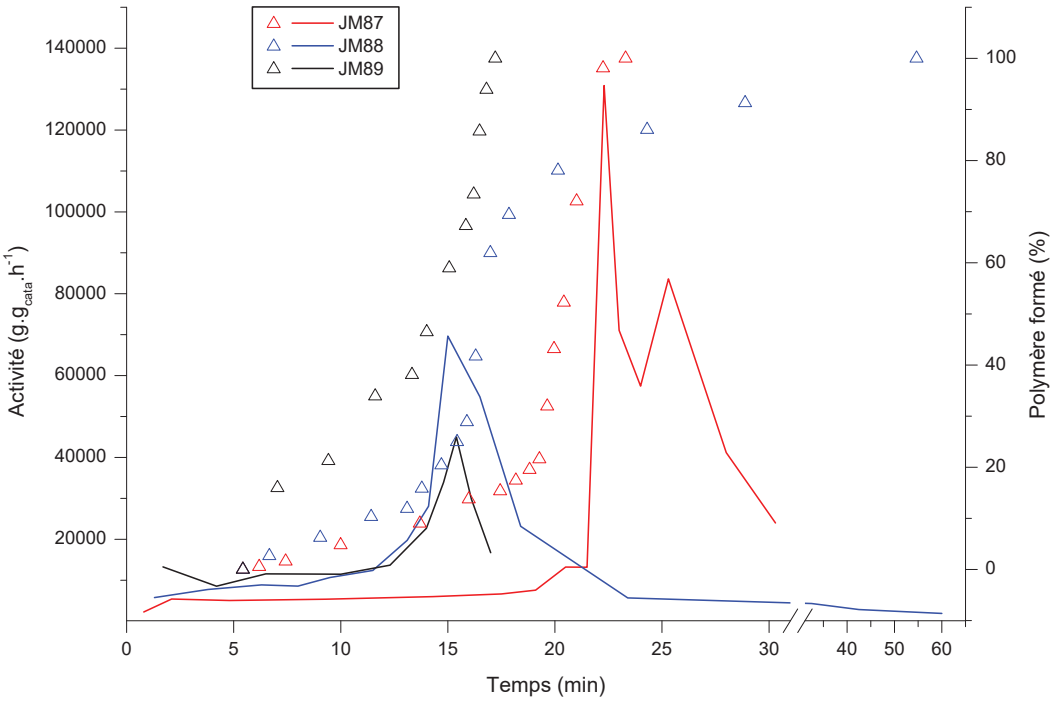


Figure 2.21 – Évolution de l'activité catalytique (—) et du pourcentage de polymère formé (△) au cours de la polymérisation de l'éthylène lors des expériences JM87 ([Nd] = 4 μmol.L^{-1}, [Mg]/[Nd] = 81) , JM88 ([Nd] = 4 μmol.L^{-1}, [Mg]/[Nd] = 38) et JM89 ([Nd] = 4 μmol.L^{-1}, [Mg]/[Nd] = 16).

caractéristique de la formation des espèces PE−Mg−PE alors que la deuxième étape est la conséquence de la précipitation de ces espèces ce qui se traduit par une forte augmentation de l'activité puisque celle-ci n'est plus régulée par le transfert réversible des chaînes entre le magnésium et le néodyme.

Avec une concentration en magnésium de 330 μmol.L^{-1} (expérience JM87), la première étape dure une vingtaine de minutes et l'exothermie relevée est de 9°C maximum. Afin de tenter de diminuer le nombre de chaînes liées au magnésium, la concentration en magnésium a été divisée par 2 et par 4 dans les deux expériences suivantes JM88 et JM89. Par conséquent, l'étape de formation des espèces PE−Mg−PE dure moins longtemps et l'exothermie n'est plus que de quelques degrés lors de la période de forte activité après la précipitation des chaînes PE−Mg−PE.

L'analyse par CES-HT des polymères obtenus (Figure 2.22) montre l'obtention de deux populations de macromolécules dont les masses molaires au pic sont respectivement de l'ordre de 20000 g.mol^{-1} (Population notée A) et 150000 g.mol^{-1} (Population notée B).

Afin d'avoir accès aux masses molaires et aux dispersités de ces populations, les courbes obtenues ont été déconvoluées. Les résultats obtenus sont résumés dans le

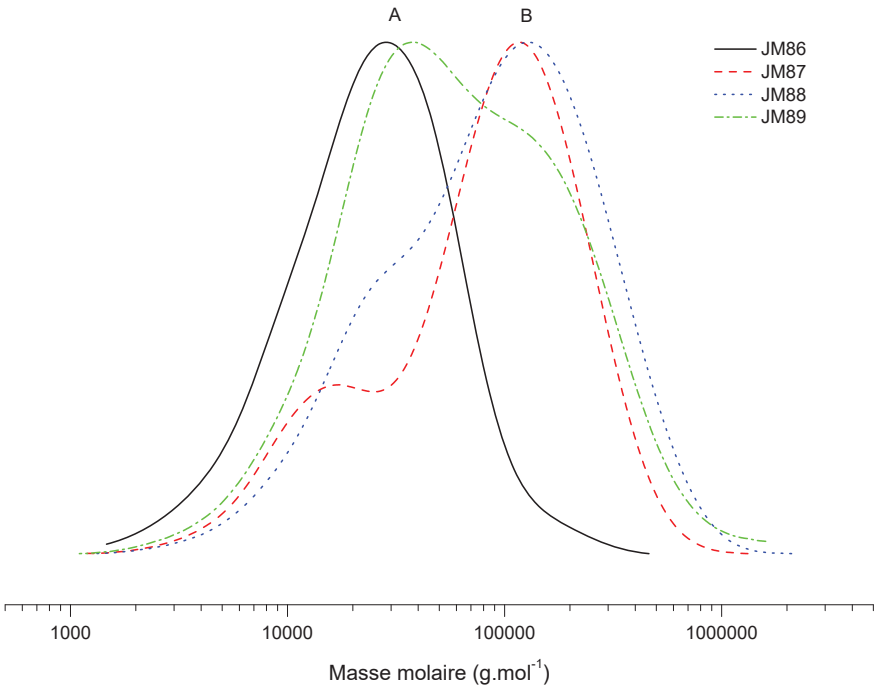


Figure 2.22 – Analyses CES-HT des échantillons JM86, JM87, JM88 et JM89. Calibration PE.

Tableau 2.8.

Tableau 2.8 – Masses molaires et dispersités des échantillons JM87, JM88 et JM89 obtenus avant et après régression.

Noms	M_n [a] g.mol^{-1}	$Đ$ [a]	Population A M_n [b] g.mol^{-1}	Population A $Đ$ [b]	Population B M_n [b] g.mol^{-1}	Population B $Đ$ [b]	Coefficient de détermination (R^2) [b] %
JM87	35800	3,3	7600	1,6	55500	1,65	99,95
JM88	42300	3,4	11500	1,85	63000	1,80	99,92
JM89	31300	3,7	12500	2	99500	1,53	99,89

[a] Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE.
[b] Déterminé par régression gaussienne de la courbe obtenue par CES-HT à l'aide du logiciel Origin 7.5.

La population A affiche une valeur de M_n d'environ 10000 g.mol^{-1} et correspond probablement aux chaînes de PE provenant des espèces PE−Mg−PE alors que la population B affiche une valeur de M_n d'environ 70000 g.mol^{-1} ce qui correspond aux chaînes de PE formées une fois les espèces PE−Mg−PE précipitées. De plus, il est intéressant de voir que le coefficient de détermination (R^2) est très élevé signifiant que l'ajustement du modèle par régression gaussienne est très bon.

Il apparaît également que plus la concentration en magnésium est faible et plus la fraction correspondant à la population A est importante. Ceci s'explique par le fait

que durant la première étape de la polymérisation, en se référant à la Figure 2.21, 18%, 25% et 40% du polymère sont respectivement formés produit lors des expériences JM87, JM88 et JM89. Bien que le système catalytique fonctionne sous ces conditions, l'emballement de la réaction n'est que de courte durée (5 minutes environ) et le catalyseur se désactive rapidement. En effet, une fois le pic d'activité passé, la réaction s'arrête. Deux explications peuvent être proposées, soit le catalyseur est piégé par le polymère formé très rapidement et en grande quantité après la précipitation de PE−Mg−PE, soit le catalyseur se désactive par réaction bimoléculaire en l'absence de MgR_2.

Etant donné que les polymères obtenus ont des distributions bimodales et que, d'après les calculs effectués (Équation 2.1), les pourcentages théoriques de PE−Mg sont supérieurs à 40%, aucune analyse par spectroscopie de RMN n'a été réalisée sur ces trois échantillons.

Afin de lever les limitations discutées ci-dessus dues à la désactivation du système, la température de réaction est augmentée à 90°C. Ceci pourrait également permettre de faire diminuer les masses molaires des chaînes formées. Dans une première expérience (JM90), des concentrations en magnésium et en néodyme identiques à la dernière polymérisation réalisée à 80°C (JM89) sont utilisées, et dans les deux suivantes, la concentration en néodyme et en magnésium est successivement divisée par 2.

Expérimentalement, il est tout d'abord important de noter qu'aucune précipitation n'a été observée lors des trois expériences, démontrant l'importance de ce paramètre sur ce système. En comparant les expériences JM89 et JM90, il apparaît que l'activité est encore très forte au bout de 55 minutes de polymérisation (25000 $g.g_{cata}.h^{-1}$, Figure 2.23) pour l'expérience effectuée à 90°C alors qu'à 80°C (Figure 2.21), le système se désactive après 20 minutes de réaction. D'ailleurs, l'expérience a été arrêtée au bout de 55 minutes car la quantité de polyéthylène synthétisé était largement suffisante pour effectuer des analyses (22 g de polymère obtenu comparé aux 4,25 g obtenus à 80°C). Cependant, une importante désactivation est remarquée au cours de la polymérisation ce qui suggère que l'interaction entre les composés de magnésium et le centre actif diminue lorsque la masse molaire des chaînes PE augmente.

En divisant la quantité de néodyme par 2 (JM91), le système fonctionne toujours aussi bien et la phase d'équilibre dure deux fois plus longtemps (30 minutes). L'expérience a été arrêtée au bout d'une heure. En revanche, en se plaçant à [Mg] = 33 $\mu mol.L^{-1}$dans une dernière expérience (JM92), la réaction s'arrête au bout de 5 minutes produisant seulement 1 g de polyéthylène. Une concentration critique en magnésium semble donc avoir été atteinte. Il n'y a donc plus assez de dialkylmagnésium pour d'une part supprimer

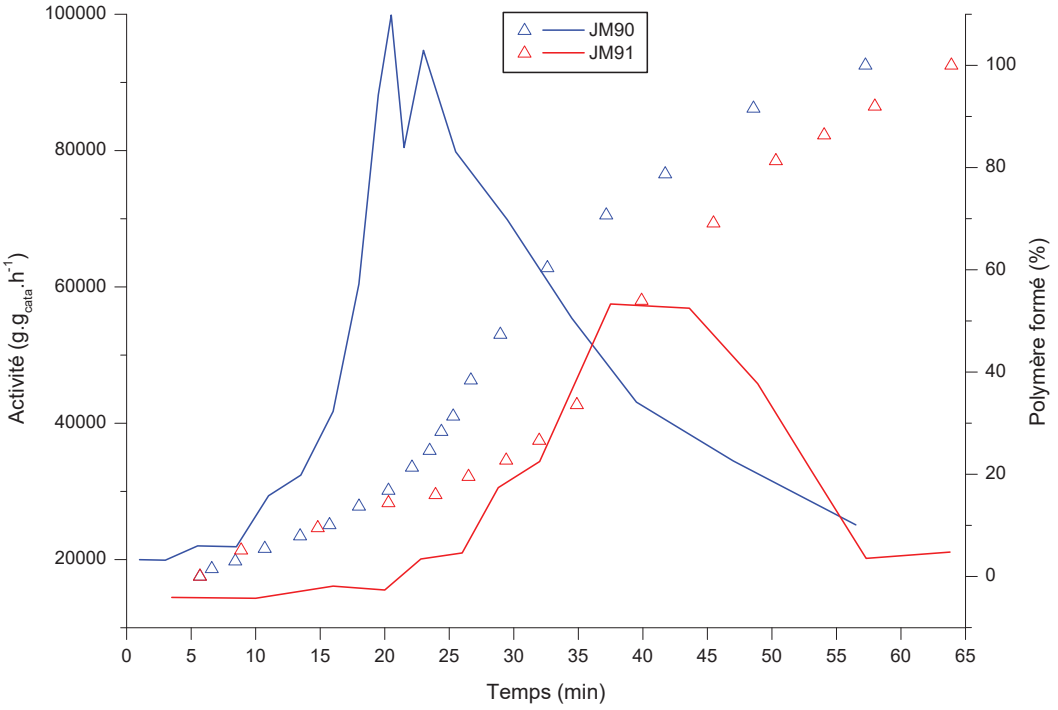


Figure 2.23 – Évolution de l'activité catalytique (—) et du pourcentage de polymère formé (△) au cours de la polymérisation de l'éthylène lors des expériences JM90 ([Nd] = 4 μmol.L^{-1},[Mg]/[Nd] = 16) et JM91 ([Nd] = 2 μmol.L^{-1},[Mg]/[Nd] = 34).

les impuretés présentes dans le milieu et d'autre part servir d'agent alkylant pour le néodyme. Cependant, les conditions de polymérisation utilisées au laboratoire, et qui se rapprochent de ce qui se fait en recherche industrielle, ne permettent pas de travailler avec des catalyseurs sensibles à base de néodyme en l'absence de composés organométalliques qui servent d'agents nettoyants du milieu de polymérisation. Ceci justifie notre choix de ne pas avoir utilisé un complexe de type Cp^*_2NdR. Ce dernier peut bien sûr être utilisé mais il nécessite des conditions particulières de purification des solvants et du monomère non adaptées à la production raisonnable de polymère.

Les analyses par CES-HT des expériences JM90 et JM91 sont quasi identiques et les M_n relevées sont de l'ordre de 35000 g.mol^{-1} pour des dispersités inférieures à 1,8. Les deux distributions de masses molaires traînent aux faibles masses molaires ce qui correspond aux espèces PE−Mg−PE formés. Par spectroscopie de RMN, des taux de fonctionnalité en PE−Ene de près de 75% ont pu être calculés (Tableau 2.7, p.107). Même si ces taux sont satisfaisants, ils ne sont pas conformes avec les pourcentages théoriques (90%). Des analyses RMN à plus haute température ont alors été effectuées (110 et 120°C) afin de voir si cela pouvait provenir à nouveau de la non solubilité de certaines chaînes dans le tube RMN lors des analyses mais cela n'a pas eu d'influence sur

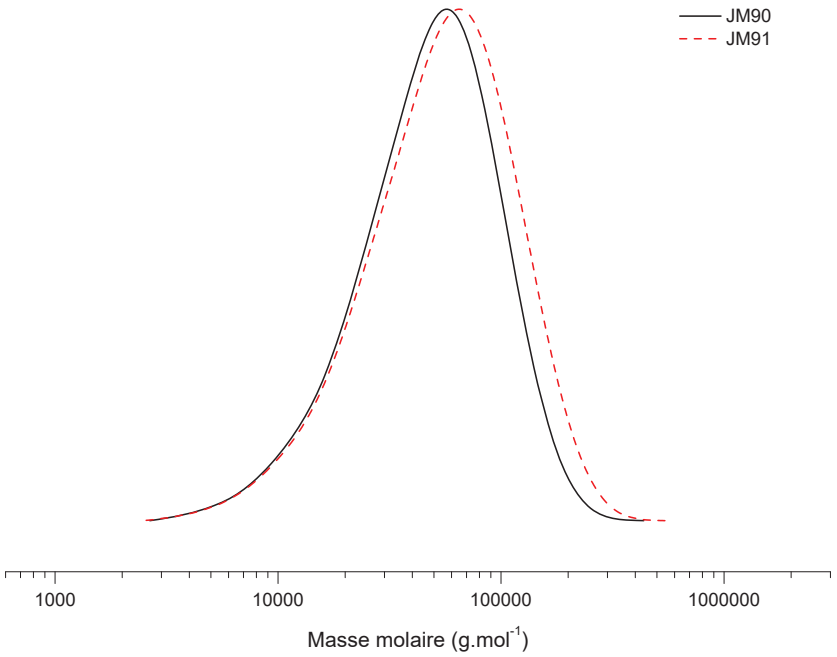


Figure 2.24 – Analyses CES-HT des échantillons JM90 et JM91. Calibration PE.

les taux de fonctionnalités calculés.

Bien que ce système $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$/BOMg soit capable de fonctionner dans des conditions qui permettent la synthèse de PE−Ene, les analyses effectuées par CES-HT ou par spectrocopie RMN prouvent qu'il est très difficile d'obtenir de bons résultats en termes de fonctionnalité et de masses molaires. En effet, même avec des rapports de réactifs [Mg]/[Nd] faibles qui conduisent majoritairement à des PE−Ene, les fonctionnalités stagnent autour de 80% en raison de la formation d'espèces PE−Mg−PE intrinsèques à ce système. De plus, les polymères produits possèdent encore des masses molaires très élevées par rapport à l'objectif fixé et l'augmentation de température, de 80 à 90°C, même si elle permet au système de ne pas se désactiver, n'a pas beaucoup fait baisser les masses molaires. Seule l'expérience où la température a atteint 120°C (JM86) a permis, du fait de l'exothermie, d'obtenir des chaînes possédant une M_n de 15000 g.mol^{-1} et fonctionnalisées à 84% par une fonction vinyle terminale. L'utilisation de température de polymérisation plus élevées pourrait sans doute permettre d'améliorer le fonctionnement du catalyseur.

Bien que l'idée d'utiliser le même système catalytique pour produire soit du PE−SH, soit du PE−Ene, en modifiant les conditions de polymérisation, paraissait séduisante,

elle n'est pas adaptée pour une synthèse efficace de PE−Ene. Il a alors été décidé de se tourner vers d'autres systèmes catalytiques.

3.2 Utilisation de complexes phosphinoénolates de nickel

Au milieu des années 1970, Keim découvre de nouveaux catalyseurs homogènes adaptés à l'oligomérisation de l'éthylène. De formule [NiPh(*P,O*)L], où L représente une phosphine tertaire et (P,O) un ligand chélatant de type phosphinoénolate. Ces complexes phosphinoénolates de nickel permettent d'oligomériser sélectivement et très efficacement l'éthylène en α-oléfines linéaires. Ils sont notamment utilisés dans le procédé SHOP (Shell Higher Olefin Process).

Mais ce n'est que quelques années plus tard, en 1978, que Keim publie la première synthèse d'un complexe phosphinoénolates de nickel de formule [Ni(P,O)Ph(PPh_3)].[18] Le complexe est obtenu par addition d'un ligand céto-ylure de phosphore sur du bis(1,5-cyclooctadiène)nickel ([Ni$(COD)_2$]) en présence de PPh_3, une réaction qui implique le transfert d'un groupement phényle du phosphore à l'atome de nickel (Figure 2.25).

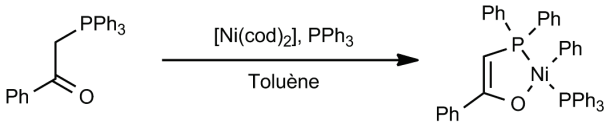


Figure 2.25 – Synthèses du complexe [Ni(P,O)Ph(PPh_3)] par addition d'un ligand céto-ylure de phosphore sur du bis(1,5-cyclooctadiène)nickel ([Ni$(COD)_2$])].[18]

Par la suite, de nombreuses études ont été effectuées et ont notamment permis de montrer qu'il était possible d'utiliser ces complexes comme catalyseurs de polymérisation de l'éthylène à condition d'éliminer la phosphine tertiaire.[19,20] En effet, il existe un équilibre entre les espèces actives et dormantes, généralement déplacé vers l'espèce dormante ce qui mène à la formation d'α-oléfines linéaires liée à une réaction de β-H élimination se produisant majoritairement au niveau de l'espèce dormante. En présence de pièges à phosphine, l'équilibre est déplacé vers l'espèce active ce qui permet alors de former un polymère de faible masse molaire.

Dans notre cas, ces catalyseurs monocomposants sont particulièrement intéressants car leur utilisation ne nécessite pas la présence d'agents alkylants qui pourraient jouer le rôle pertubateur d'agent de transfert de chaînes lors de la polymérisation. Ainsi, la réaction de β-H élimination est la seule réaction de transfert de chaînes survenant

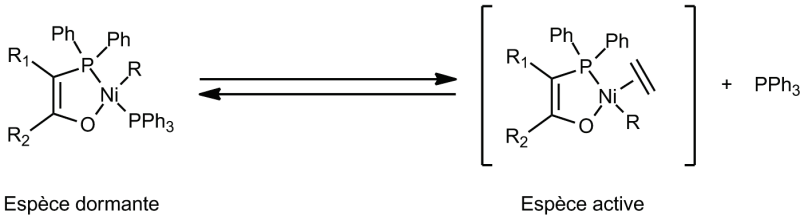


Figure 2.26 – Equilibre entre espèce active et espèce dormante en présence de phosphine tertiaire.

pendant la polymérisation, ce qui devrait permettre la production de chaînes de PE présentant exclusivement en extrémité de chaîne une fonction vinyle.

Au vu des études antérieures effectuées au laboratoire, c'est le complexe [NiPh(Ph_2PC(COOEt)=C(Ph)O)(PPh_3)] qui a retenu notre attention. Ce complexe possède la particularité d'être efficace en homopolymérisation de l'éthylène conduisant à un PE de masse molaire plutôt faible (M_n = 2760 g.mol^{-1})[21] avec une dispersité de 2,9. Le principal avantage de ce système est qu'il ne nécessite pas l'utilisation de pièges à phosphine contrairement à la grande majorité des cas. En effet, grâce à la présence des substituants phényle et COOEt sur le ligand (P,O) du complexe de nickel, l'équilibre est suffisamment déplacé vers l'espèce active pour permettre la polymérisation de l'éthylène. Par ailleurs, les complexes de nickel sont beaucoup moins sensibles aux impuretés (notamment oxygène, eau) que les catalyseurs à base de néodyme ce qui permet de les utiliser en l'absence d'agents nettoyants du milieu de polymérisation.

Contrairement aux expériences de Soula qui a effectué ces réactions à 70°C sous 3 bars d'éthylène dans 400 mL de solvant,[21] nos expériences ont été menées à 70°C sous 10 bars d'éthylène dans 250 mL de toluène. Avec une concentration en catalyseur de 100 μmol.L^{-1}(JM126), le système fonctionne si bien que la température atteint 95°C en moins de 5 minutes produisant 15 g de polymère. La réaction est alors arrêtée et les analyses CES-HT révèlent une distribution des masses molaires assez large (2,6) tandis que la masse molaire (M_n) est faible 660 g.mol^{-1} ce qui est tout à fait révélateur de l'éxothermie survenue lors de la réaction.

Afin de contrôler plus efficacement l'exothermie de la réaction et d'obtenir des chaînes possédant des masse molaires plus élevées, une deuxième expérience a été réalisée en utilisant cette fois-ci une concentration en complexe de 20 μmol.L^{-1}. Même à cette concentration, le système subit une exothermie qui conduit à une température de 76°C avant de s'autoréguler. L'activité catalytique étant stable, la réaction est stoppée au bout de 15 minutes. Les analyses effectuées sur le polymère résultant sont conformes à nos attentes puisque la masse molaire est plus élevée (M_n = 1420 g.mol^{-1}) et la dispersité

Tableau 2.9 – Influence de la quantité de catalyseur sur la polymérisation de l'éthylène en présence du complexe [NiPh(Ph_2PC(COOEt)=C(Ph)O)(PPh_3)] à 70°C.

Noms	Temp. °C	[Ni] μmol.L^{-1}	m g	$M_n{}^a$ g.mol^{-1}	$Đ^a$	$M_n{}^b$ g.mol^{-1}	PE−Ene^b %
JM126	70	100	15	660	2,6	570	89
JM131	70	20	22	1420	1,8	1440	89,3

[a]Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE.
[b]Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H.

est proche de 2, ce qui est caractéristique de ce type de système catalytique gouverné par la seule réaction de β-H élimination.

Après analyse par spectroscopie de RMN ^{1}H de ces deux polymères (Figure 2.27-A), il apparaît clairement les signaux caractéristiques du PE comme le triplet à 0,85 ppm correspondant au groupe méthyle terminal ainsi que le massif entre 1,05 et 1,45 ppm correspondant aux protons des méthylènes de la chaîne PE. Il apparaît également trois signaux caractéristiques de la formation d'une fonction vinyle à l'extrémité de la chaîne à 5,70 ppm, 4,90 ppm et 1,95 ppm correspondant respectivement aux deux protons vinyliques (Vt) ainsi qu'aux protons du méthylène adjacent à la fonction vinyle (1i). En considérant les extrémités vinyle et méthyle, le pourcentage de chaînes terminées par une fonction vinyle n'est pas de 100% comme escompté mais de 89% dans les deux cas. Ceci ne peut pas provenir d'un problème de solubilité des chaînes de PE lors de l'analyse étant donné leurs faibles masses molaires. De plus, la valeur de la masse molaire calculée grâce au spectre de RMN ^{1}H est similaire à celle obtenue par CES-HT. En revanche, les taux de fonctionnalité étant calculés en prenant comme référence le signal du CH_3 terminal à 0,85 ppm et en fixant sa valeur à 3, ceci suppose que le polymère analysé est linéaire. Or, il est connu que les catalyseurs à base de nickel ont tendance à former des ramifications dans la chaîne polymère.

Une analyse par spectroscopie de RMN ^{13}C a donc été réalisée afin de vérifier la présence de ramifications dans notre polymère (Figure 2.27-B). Un signal à 30,2 ppm correspondant aux carbones de la chaîne PE ainsi que des signaux à 14,3 ppm, 23,2 ppm, 32,5 ppm et 29,8 ppm correspondant respectivement aux carbones notés 1S, 2S, 3S et 4S sont observables. Des signaux caractéristiques de la présence d'une fonction vinyle en extrémité de chaîne à 139,2 ppm et 114,5 ppm sont également visibles. Tandis que les signaux à 34,2 ppm, 30,0 ppm, 29,7 ppm et 29,6 ppm notés 1i, 2i, 3i et 4i sont attribués respectivement aux carbones en α, β, γ et δ de la fonction vinyle.

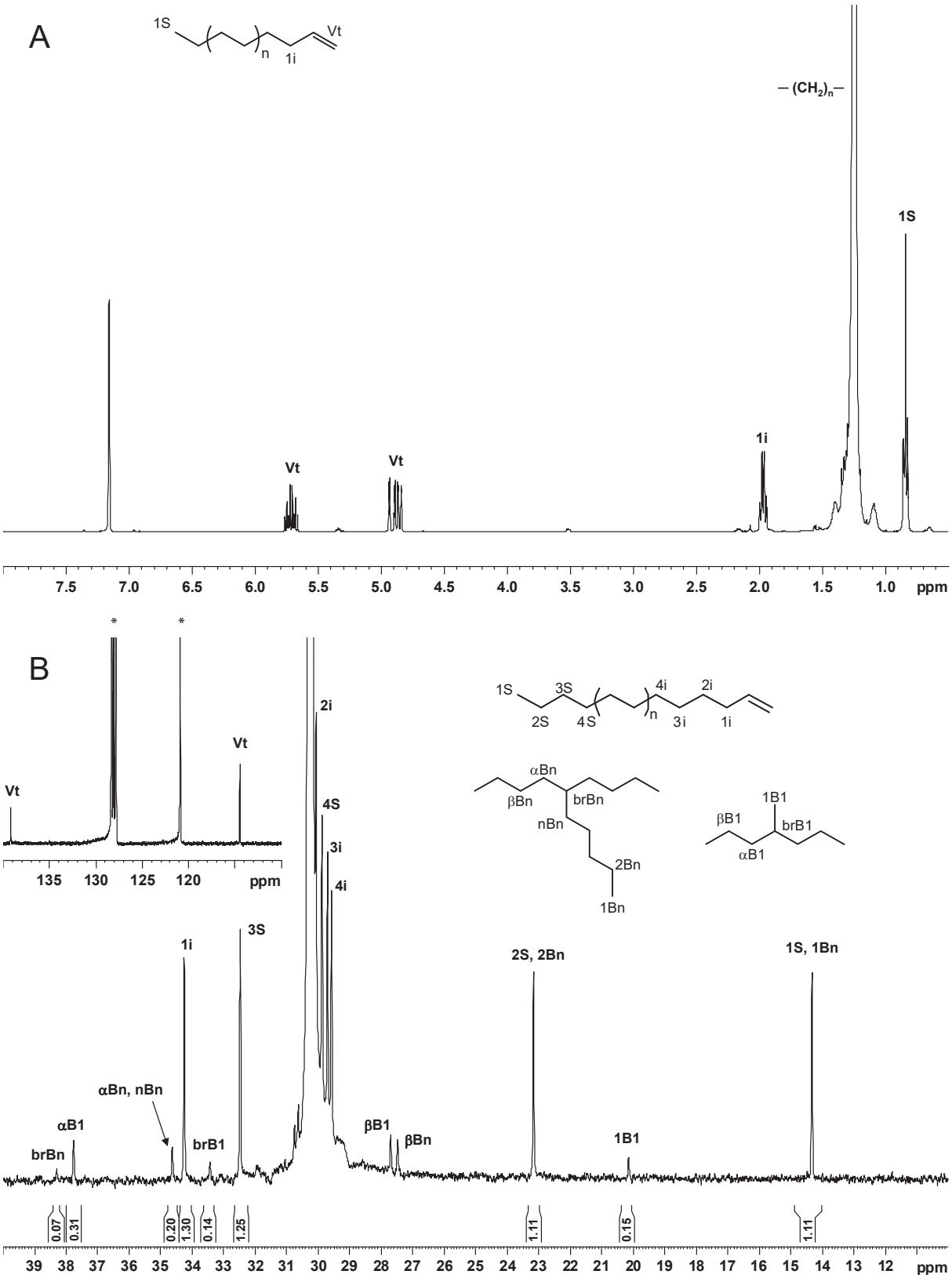


Figure 2.27 – Spectres de RMN ^{1}H (A) et ^{13}C (B) (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du PE–Ene (JM131) obtenu en utilisant [NiPh(Ph_2PC(COOEt)=C(Ph)O)(PPh_3)] comme catalyseur. ∗ : Impuretés du solvant.

Il apparaît d'autres résonances qui sont caractéristiques de la présence de ramifications dans la chaîne et qui ont été attribuées grâce aux travaux réalisés par Galland[22] et Llauro.[23] La nomenclature utilisée pour nommer les carbones est la même qu'utilise Galland. Ainsi, les carbones des ramifications sont notés xBn, où n est la longueur d'une ramification et x le numéro du carbone en considérant que le méthyle terminal de la ramification possède le numéro 1. Pour les carbones de la chaîne principale, les lettres grecques et la notation br sont utilisés au lieu de x respectivement pour les méthylènes et le point de ramification. Par exemple, 1B1 désigne le méthyle dans une ramification méthyle, 2B2 le méthylène dans une ramification éthyle, et γB2 le carbone de la chaîne principale situé en position γ du point d'une ramification éthyle. Il est également essentiel de noter qu'au delà d'une ramification à 5 carbones, il est impossible par spectroscopie de RMN ^{13}C de déterminer exactement le nombre de carbone de la ramification car il n'a aucune résonance caractéristique.

Ainsi, sur le spectre, des signaux caractéristiques de la présence de ramifications courtes de type méthyle et de ramifications longues sont observés. En effet, les pics apparaissant à 33,4 ppm et 38,4 ppm sur le spectre et notés brB1 et brBn correspondent aux carbones tertiaires sur lesquels a lieu la ramification. Les signaux à 20,2 ppm, 37,8 ppm et 27,8 ppm correspondent respectivement aux carbones notés 1B1, αB1 et βB1 tandis que les signaux à 34,7 ppm et 27,5 ppm correspondent aux carbones notés αBn ou nBn et βBn ou (n-1)Bn de même que les carbones notés 1Bn et 2Bn qui ont la même résonance que les carbones notés 1S et 2S.

Afin de déterminer le nombre exact de méthyle par chaîne, valeur indispensable pour calculer le pourcentage de PE−Ene, les valeurs des intégrales des carbones ont été utilisées. Le principal problème d'une telle analyse à partir d'un spectre de RMN ^{13}C provient du fait que les temps de relaxation des carbones sont différents selon le type de carbone. Par conséquent, seules les intégrales des carbones de même nature, dans notre cas αB1, αBn + nBn et 2S + 2Bn, peuvent être comparées. Les résultats montrent qu'en moyenne 15% des chaînes possèdent une ramification méthyle et 7% une ramification longue ce qui correspond à une valeur de 1,21 groupements méthyle par chaîne.

Ainsi, en fixant l'intégrale des CH_3 sur le spectre de RMN ^{1}H à 3,63 et non plus à 3, un taux de fonctionnalité de PE−Ene de 99,2% a été calculé ce qui, en prenant en compte l'erreur inhérente à la définition des intégrales, revient à dire que la totalité des chaînes synthétisées en utilisant le complexe [NiPh(Ph_2PC(COOEt)=C(Ph)O)(PPh_3)] sont fonctionnalisées par une fonction vinyle.

Ainsi, ce système remplit deux des trois critères fixés, à savoir l'obtention de chaînes de PE hautement fonctionnelles possédant des masses molaires de l'ordre de 1500 g.mol^{-1}. En revanche, il est impossible d'avoir accès à une large gamme de masses molaires en utilisant ce complexe simplement en faisant varier la température car celui-ci d'une part n'est pas actif si la température est trop basse et d'autre part il se désactive très rapidement au dessus de 70°C. La réaction de β-H élimination étant assistée par le monomère, il n'est pas non plus possible de jouer sur la pression d'éthylène.

Une dernière alternative pour la synthèse de PE−Ene a donc été envisagée dans le but d'augmenter la gamme de masses molaires accessibles.

3.3 Utilisation de catalyseurs métallocènes

Cette troisième sous-partie est consacrée à l'utilisation d'un catalyseur de type métallocène du zirconium.

Etant donné le très faible nombre de publications et de brevets existant, quant à l'utilisation de tels catalyseurs pour la synthèse de polymères hautement fonctionnels et leur mise en œuvre dans d'autres réactions, il est apparu intéressant de choisir un système métallocène puis de jouer sur les conditions de réaction de polymérisation pour si possible d'une part, minimiser la réaction de transfert à l'aluminium due à l'utilisation du MAO afin d'obtenir une fonctionnalité vinyle terminale maximale et d'autre part, former toute une gamme de PE de masses molaires variées.

Pour réaliser cette étude, le complexe de bis-indényl zirconium ($Et(Ind_2)ZrCl_2$) activé par le MAO a été choisi car il est couramment utilisé comme modèle au laboratoire. Ce catalyseur, connu pour permettre la synthèse de polypropylène isotactique, fait partie de la famille des ansa-métallocènes puisque les ligands autour du métal de transition sont reliés de façon covalente (Figure 2.28).

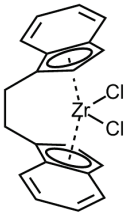


Figure 2.28 – Complexe ansa-métallocène de type dichlorure éthylène bis-indényl zirconium ($Et(Ind_2)ZrCl_2$).

Ce catalyseur a par la suite été testé en polymérisation de l'éthylène dans un réacteur en verre de 500 mL en présence de 400 mL de toluène. Le tableau ci-dessous (Tableau 2.10) résume les expériences réalisées à l'aide de ce métallocène ainsi que les résultats obtenus en terme de productivité, de masses molaires et de fonctionnalité vinyle terminale. La quatrième colonne de ce tableau correspond à la concentration réelle de l'éthylène en mol.L^{-1} dans le toluène. En effet, la solubilité de l'éthylène dans le toluène dépendant à la fois de la pression et de la température, il est plus judicieux de prendre en compte la concentration réelle de l'éthylène calculée à l'aide de l'Équation 2.2 plutôt que sa pression dans le réacteur.

$$[Ethylène] = P_{Ethylène} * 0,00115 * e^{\frac{2700}{1,98*T}} \text{ [24]} \tag{2.2}$$

Dans cette équation, la concentration est exprimée en mol.L^{-1}, la pression en bar et T correspond à la température du milieu en Kelvin.

Tableau 2.10 – Influence de la température et de la pression en éthylène sur la polymérisation de l'éthylène par le système Et(Ind$_2$)ZrCl$_2$.

Noms	Temp. °C	P bar	[Ethylene] mol.L^{-1}	[Zr] μmol.L^{-1}	m g	M_n [a] g.mol^{-1}	$Đ^a$	M_n [b] g.mol^{-1}	PE−Ene[b] %
JM256	80	3	0,163	0,5	2,5	43500	1,9	32700	88,9
JM257	80	3	0,163	1	8,5	40000	2,0	31900	87,6
JM258	100	3	0,133	1	10	35500	2,1	26400	85,2
JM259	100	1	0,044	1	1,1	26500	2,2	-	-
JM260	120	3	0,111	1	9	30000	1,8	-	-
JM270[c]	100	3	0,133	1	15	37000	1,8	26000	74

Conditions : [MAO] = 1000 μmol.L^{-1}. [a]Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. [b]Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H. [c] Expérience réalisée en ajoutant 500 éq. de 2,6-di-tert-butylphénol par zinc.

La première expérience, réalisée à 80°C, à une concentration en éthylène de 0,163 mol.L^{-1} et en catalyseur de 0,5 μmol.L^{-1} et avec 1000 équivalents de MAO par rapport au zirconocène, conduit à la polymérisation de l'éthylène sans qu'aucun phénomène exothermique n'apparaisse. En revanche, dès que le milieu réactionnel se trouble et en raison de la faible teneur en catalyseur, le système se désactive assez rapidement. En multipliant la quantité de catalyseur par deux, l'activité catalytique est stable autour de 90000 g.g$_{cata}$.h^{-1} et la réaction est stoppée au bout de 15 minutes afin d'analyser les polymères obtenus par CES-HT. Ces derniers présentent des masses molaires

très similaires d'environ 40000 g.mol^{-1} ainsi que des dispersités de 2.

Afin de diminuer les masses molaires, la température de la réaction a été augmentée. En effet, c'est la différence d'énergies d'activation entre l'étape de propagation et la réaction de β-H élimination qui fait qu'en augmentant la température, la réaction de β-H élimination se retrouve plus favorisée. Ainsi, deux réactions ont été réalisées à 100 et 120°C (JM258 et JM260) en utilisant les mêmes concentrations de catalyseur et de MAO. En raison d'une température plus élevée du milieu réactionnel, aucune précipitation des chaînes n'est observée. En revanche, une exothermie d'environ 5°C due aux fortes activités enregistrées (120000 à 180000 g.g$_{cata}$.h^{-1}) est observée. Comme attendu, les masses molaires ont diminué passant de 40000 g.mol^{-1} à 30000 g.mol^{-1} en augmentant la température du milieu réactionnel de 40°C. Cependant, la diminution de la masse molaire n'est pas spectaculaire suggérant une énergie d'activation assez élevée pour ce catalyseur.

L'influence de la concentration en éthylène a également été étudiée en se plaçant à 0,044 mol.L^{-1} dans une réaction réalisée à 100°C (JM259). En divisant la concentration en éthylène par trois (de 0,133 à 0,044 mol.L^{-1}), la polymérisation est très lente et l'activité catalytique ne dépasse jamais 8000 g.g$_{cata}$.h^{-1} produisant un peu plus d'un gramme de polymère en un quart d'heure de réaction. En observant les résultats des analyses CES-HT réalisées sur ce polymère, il apparaît que la masse molaire diminue d'environ 10000 g.mol^{-1} en passant de 35500 à 26500 g.mol^{-1}. Ainsi, cela montre que la réaction de β-H élimination est non seulement tributaire de la température à laquelle est effectuée la polymérisation mais aussi de la concentration en éthylène présente dans le milieu.

Afin de confirmer les valeurs des masses molaires obtenues par CES-HT et de calculer la teneur en PE−Ene dans les polymères obtenus, des analyses par spectroscopie de RMN ^{1}H ont été réalisées à 100°C en utilisant comme solvant un mélange de trichlorobenzène/toluène deutérié 2/1 v/v. Les analyses révèlent que les masses molaires sont semblables à celles obtenues par CES-HT tandis que près de 85 à 89% des chaînes sont porteuses d'une fonction vinyle terminale. Ainsi, même si les masses molaires sont élevées, la réaction de transfert à l'aluminium n'est pas la réaction de transfert prépondérante avec cet ansa-métallocène au vu des fonctionnalités relativement élevées calculées.

En revanche, la mauvaise résolution des spectres obtenus n'a pas permis de faire des calculs précis sur les échantillons JM259 et JM260 bien que ces analyses aient été effectuées dans les mêmes conditions.

Bien que les fonctionnalités obtenues soient élevées (74 à 88%), elles ne sont pas de 100% vraisemblablement en raison de la présence de la réaction de transfert à l'aluminium du TMA résiduel dans le MAO. Afin de supprimer cette réaction de transfert et

d'augmenter la proportion de PE−Ene, la suppression du TMA résiduel est indispensable. Dans des travaux publiés en 2003,[25] Busico et son équipe rapportent que l'addition de 2,6-di-tert-butylphénol (t-Bu_2PhOH) ou de son homologue substitué en position 4 par un méthyle sur du MAO commercial, possédant environ 20% de TMA résiduel, conduise à l'élimination complète du TMA et à la formation de $MeAl{-}(O{-}Ph(tBu)_2)_2$ prouvées par spectroscopie RMN ^1H.

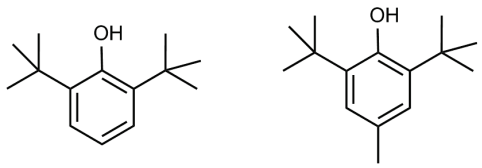


Figure 2.29 – Structures du 2,6-di-tert-butylphénol (gauche) et du 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (droite).

Par la suite, les auteurs ont entrepris des expériences de polymérisation du propylène en utilisant le zirconocène *rac*-$Me_2Si(1\text{-indényl})_2ZrCl_2$ comme catalyseur et en présence d'un mélange MAO/t-Bu_2PhOH dans un rapport molaire 2/1. Ils ont ainsi observé une augmentation de l'activité catalytique liée à la suppression de la formation d'espèces dormantes $[L_2Zr(Me_2AlR_2)]^+$.[26]

Ainsi, une dernière expérience (JM270) qui diffère de la réaction JM258 uniquement par l'ajout de 0,5 éq. de 2,6-di-tert-butylphénol (t-Bu_2PhOH) par rapport au MAO a été réalisée. Comme le montre la Figure 2.30, l'activité catalytique est complètement différente en présence de t-Bu_2PhOH. En effet, celle-ci est multipliée par 4 au début (400000 $g.g_{cata}.h^{-1}$) puis diminue au fur et à mesure de la réaction. En l'absence de t-Bu_2PhOH, l'activité reste stable tout au long de la polymérisation.

Ainsi, les observations réalisées par Busico en polymérisation du propylène sont également valables en polymérisation de l'éthylène. Le TMA n'étant plus présent lors de la réaction, il n'y a pas formation d'espèces dormantes $[L_2Zr(Me_2AlR_2)]^+$.

Des analyses CES-HT ont été effectuées sur le polymère obtenu et la masse molaire et la dispersité sont très similaires à celles obtenues dans les mêmes conditions sans t-Bu_2PhOH. En revanche, en terme de fonctionnalité, une valeur proche de 100% est attendue puisque la réaction de β-H élimination est la seule réaction de transfert à avoir lieu.

Malheureusement, et pour les mêmes raisons que précédemment, la résolution du spectre de RMN ^1H n'est pas très bonne et l'erreur réalisée sur la valeur de l'intégrale du méthyle terminal est assez élevée (résonance dans le pied du signal correspondant aux protons des méthylènes de chaîne). Par conséquent, une masse molaire

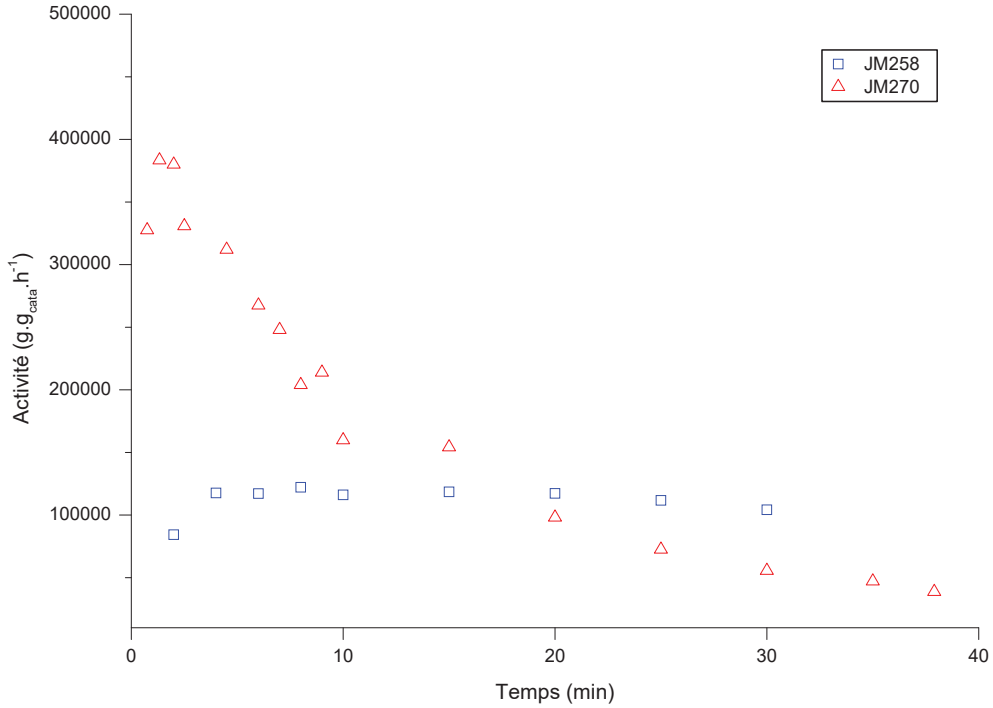


Figure 2.30 – Évolution de l'activité catalytique au cours de la polymérisation de l'éthylène effectuée avec le système $Et(Ind_2)ZrCl_2$ à 100°C avec une pression en éthylène de 3bar en l'absence (JM258, □) ou en présence (JM270, △) de 2,6-di-tert-butylphénol.

de 37000 g.mol^{-1} ainsi qu'une fonctionnalité de 74% en PE−Ene ont été calculées ce qui est assez loin des valeurs attendues. En conclusion, des PE−Ene de masses molaires comprises entre 25000 et 43000 g.mol^{-1} peuvent être obtenus avec un fort taux de groupements vinyle terminaux. Le catalyseur métallocène n'est pas le mieux adapté mais c'est une voie très intéressante pour produire des PE−Ene.

3.4 Conclusions

Bien que la réaction de β-H élimination soit intrinsèque au système de polymérisation catalytique par coordination-insertion, il a été impossible de synthétiser du PE−Ene tout en répondant aux trois point du cahier des charges. En revanche, en combinant les résultats obtenus grâce aux trois systèmes catalytiques testés, il s'avère que le catalyseur phosphinoénolate de nickel est capable de produire un PE−Ene de 1400 g.mol^{-1} à 100% fonctionnel. Il a également été montré qu'il était possible d'utiliser le système par polymérisation par croissance de chaînes catalysée en minimisant la réaction de transfert au magnésium pour obtenir majoritairement du PE−Ene. Enfin, en utilisant un catalyseur métallocène, des PE−Ene possédant de hauts taux de fonctionnalité et des masses molaires allant de 25000 à 43000 g.mol^{-1} ont été obtenus. Cette voie est sûrement

la plus adaptée pour la production d'une large gamme de PE−Ene. Cependant, une plus large gamme de température devrait être étudiée afin de diminuer les masses molaires obtenues.

4 Conclusions

Ce chapitre a permis de montrer qu'il était possible de fonctionnaliser des chaînes de polyéthylènes en extrémité en mettant à profit notamment différentes réactions de transfert.

En effet, en profitant tout d'abord d'une réaction de transfert au métal particulière dans le cas de la polymérisation par croissance catalysée de chaînes, des chaînes PE−SH ont été synthétisées. Trois stratégies différentes ont alors été menées. La première a consisté en l'addition de soufre élémentaire sur PE−Mg−PE et a permis après une étape de réduction des polysulfures formés d'obtenir jusqu'à 70% de PE−SH. L'addition d'hydrogénosulfure de sodium sur PE−I a permis d'obtenir un mélange de PE−SH, PE−S−PE et PE−S−S−PE qui après réduction pourrait donner près de 80% de chaînes porteuses d'une fonction thiol. Enfin, la synthèse de polyéthylène fonctionnalisé par un groupement thiothiocarbonylé a été réalisée, soit par ajout directe de dérivés de disulfure sur PE−Mg−PE, soit par ajout d'un sel de xanthate sur le PE−I. La réduction par $LiAlH_4$ étant quantitavive, des PE−SH de 1000 et 2000 g.mol^{-1} possédant des taux de fonctionnalités respectifs de 88% et 83% ont été obtenus en réduisant un PE−DTC synthétisé par ajout de disulfiram sur PE−Mg−PE. C'est d'ailleurs cette dernière stratégie qui s'avère être la meilleure en termes de taux de fonctionnalité et de nombre d'étapes.

Dans la troisième partie de ce chapitre, la réaction de β-H élimination a été mis en avant afin de synthétiser directement par polymérisation catalytique par coordination-insertion du PE−Ene. Les trois systèmes catalytiques testés, à savoir, utilisation de la polymérisation par croissance de chaîne catalysée, utilisation d'un catalyseur monocomposant phosphinoénolate de nickel et l'utilisation d'un catalyseur métallocène de zirconium, ont donné des résultats très satisfaisants même s'il n'a jamais été possible en utilisant un seul et même système de répondre au triple objectif (i) de synthétiser une gamme de masses molaires de chaînes de PE assez large, (ii) d'avoir accès à des PE de faible masses molaires pour favoriser leur utilisation ultérieure et (iii) de synthétiser des chaînes hautement fonctionnalisées en extrémité. Il a tout d'abord été montré qu'il était possible de détourner l'utilisation première du système

par polymérisation par croissance de chaîne catalysée pour produire majoritairement du PE−Ene en utilisant de faibles concentrations de magnésium et de néodyme. Par la suite, un système catalytique monocomposant, développé au laboratoire il y a une dizaine d'années, a été utilisé pour produire un PE−Ene à 100% fonctionnel dont la masse molaire est de 1400 g.mol^{-1}. Cependant, il n'a pas été possible de synthétiser toute une gamme de masses molaires de PE à partir de ce catalyseur. Enfin, le dernier système utilisé a permis de montrer que dans le cas des catalyseurs métallocènes du zirconium, la réaction de transfert prépondérante était la β-H élimination formant près de 87% de PE−Ene. L'utilisation de phénol a permis l'augmentation de l'activité catalytique en éliminant le TMA résiduel mais l'obtention de taux de fonctionnalité plus élevés n'a pas pu être prouvée en raison de la difficulté de caractérisation de ces PE−Ene de relativement hautes masses molaires.

Ainsi, la synthèse de ces PE−SH et PE−Ene très hautement fonctionnels va permettre de les mettre en œuvre dans différentes réactions thiol-ène dans les chapitres suivants afin de leur conférer de nouvelles propriétés en les modifiant par des groupements d'intérêt ou en les incluant dans de nouvelles structures polymères, en particulier de type blocs.

5 Références bibliographiques

[1] K. Koo, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4019–4020.

[2] G. Xu, T. C. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6763–6764.

[3] D. Vogt, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* **1996**, *1*, 245–258.

[4] D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science* **2006**, *312*, 714–719.

[5] J.-F. Pelletier, K. Bujadoux, X. Olonde, E. Adisson, A. Mortreux, T. Chenal, EP736536, **1996**.

[6] J.-F. Pelletier, A. Mortreux, X. Olonde, K. Bujadoux, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1854–1856.

[7] J. Mazzolini, E. Espinosa, F. D'Agosto, C. Boisson, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 793–800.

[8] R. Briquel, J. Mazzolini, T. L. Bris, O. Boyron, F. Boisson, F. Delolme, F. D'Agosto, C. Boisson, R. Spitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9311–9313.

[9] M. M. Unterlass, E. Espinosa, F. Boisson, F. D'Agosto, C. Boisson, K. Ariga, I. Khalakhan, R. Charvet, J. P. Hill, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7057–7059.

[10] E. Espinosa, M. Glassner, C. Boisson, C. Barner-Kowollik, F. D'Agosto, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1447–1453.

[11] R. Godoy Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Gigmes, D. Bertin, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 173–181.

[12] R. Godoy Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Bertin, P. Tordo, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3540–3542.

[13] R. Godoy Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Gigmes, D. Bertin, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2705–2718.

[14] R. Godoy Lopez, F. D'Agosto, C. Boisson, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 419–454.

[15] J. F. Boscato, J. M. Catala, E. Franta, J. Brossas, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1519–1520.

[16] M. Porter, B. Saville, A. A. Watson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 346–352.

[17] R. Godoy Lopez, *Synthese de PE fonctionnels. Application à l' elaboration de copolymeres à blocs par des techniques de PRC*, These - Universite Claude Bernard - Lyon I, **2006**.

[18] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Kruger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 466–467.

[19] P. Kuhn, D. Semeril, C. Jeunesse, D. Matt, M. Neuburger, A. Mota, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5210–5219.

[20] P. Kuhn, D. Semeril, D. Matt, M. J. Chetcuti, P. Lutz, *Dalton Transactions* **2007**, 515–528.

[21] R. Soula, J. P. Broyer, M. F. Llauro, A. Tomov, R. Spitz, J. Claverie, X. Drujon, J. Malinge, T. Saudemont, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2438–2442.

[22] G. B. Galland, R. F. de Souza, R. S. Mauler, F. F. Nunes, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1620–1625.

[23] M. F. Llauro, C. Monnet, F. Barbotin, V. Monteil, R. Spitz, C. Boisson, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6304–6311.

[24] Y. V. Kissin, *Isospecific polymerization of olefins with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts*, Springer-Verlag, **1985**.

[25] V. Busico, R. Cipullo, F. Cutillo, N. Friederichs, S. Ronca, B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12402–12403.

[26] F. Song, R. D. Cannon, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7641–7653.

Chapitre 3

Synthèse de polyéthylènes fonctionnels par réaction thiol-ène selon un mécanisme radicalaire

Une partie des travaux mentionnés dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication

Polyethylene end functionalization using radical-mediated thiol-ene chemistry : use of polyethylenes containing alkene end functionality, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3381-3387
(Annexe B.6, p.259)

Après avoir synthétisé des chaînes de PE fonctionnalisées en leur extrémité soit par une fonction thiol (PE−SH), soit par une double liaison C=C (PE−Ene), ce troisième chapitre est consacré à leur mise en œuvre dans des réactions thiol-ène en présence de radicaux.

Ainsi, la synthèse de nouveaux polyéthylènes fonctionnels en faisant réagir les PE−SH et PE−Ene sur des molécules porteuses de fonctions d'intérêt en utilisant la réaction thiol-ène sera abordée. Par ailleurs, l'efficacité de cette réaction sera étudiée puisque nous verrons comment en jouant d'une part sur la quantité ou le type (thermique ou photochimique) d'amorceur mis en jeu, et d'autre part sur la nature des solvants utilisés, il est possible d'influencer cette réaction.

1 Utilisation de PE–SH

Les premières expériences réalisées ont consisté en la modification de PE−SH grâce à l'utilisation de la réaction thiol-ène. Ainsi, des réactions entre un PE−SH ($M_n = 1250$ g.mol^{-1}, $Đ = 1{,}4$, fonctionnalité $= 88\%$), obtenu suite à la réduction de PE−X par $LiAlH_4$, et des molécules modèles telles que l'alcool allylique ou l'undéc-10-èn-1-ol afin d'obtenir des chaînes de PE fonctionnalisées en extrémité par une fonction alcool ont été menées (Figure 3.1).

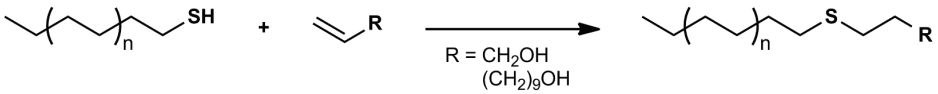


Figure 3.1 – Réaction thiol-ène entre le PE−SH et l'alcool allylique ou l'undéc-10-èn-1-ol.

Contrairement à Sengupta et al.[1] qui travaillent dans le polymère fondu à 150°C pendant une heure pour modifier un polyéthylène insaturé par réaction thiol-ène en utilisant un péroxyde, nos réactions ont été réalisées pendant 7 heures en milieu organique, dans le toluène, à une température de 85°C afin que les chaînes de PE soient solubles et en présence d'AIBN comme source de radicaux.

L'AIBN possédant un temps de demi-vie légèrement inférieur à 50 minutes à 85°C, il apparaît d'après la courbe de décomposition de l'AIBN en fonction du temps (Figure 3.2), que la quasi-totalilté de l'AIBN (99,8%) devrait s'être décomposée au bout de sept heures de réaction.

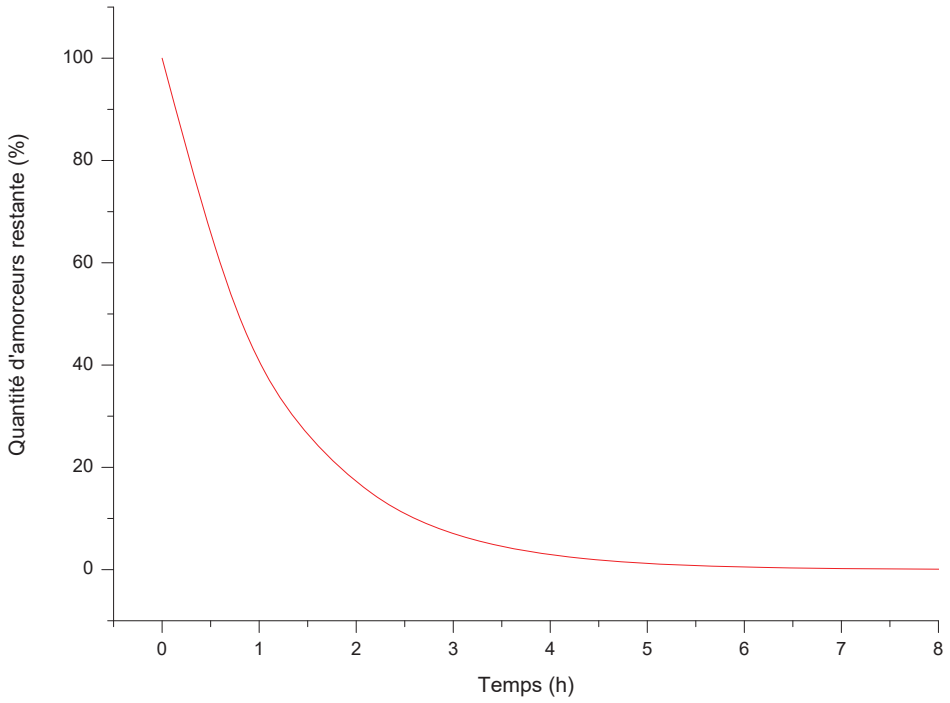


Figure 3.2 – Courbe de décomposition de l'AIBN à 85°C en fonction du temps exprimé en heures.

1.1 Réaction sur l'alcool allylique

La réaction thiol-ène a été réalisée dans un pilulier en verre de 15 mL, en présence de 200 mg de PE−SH, 10 équivalents d'alcool allylique, 0,5 équivalent d'AIBN et 8 mL de toluène. Après avoir placé le milieu réactionnel sous argon durant 15 minutes pour éliminer l'oxygène résiduel, le pilulier est chauffé pendant 7 heures à 85°C. Une fois la réaction terminée, les chaînes de PE sont précipitées dans le méthanol puis récupérées par filtration sur fritté. Le polymère est lavé à nouveau trois fois avec du méthanol afin d'éliminer toute trace d'alcool allylique résiduel puis il est placé dans une coupelle en aluminium et séché. Les analyses par CES-HT et par spectroscopie de RMN ^{1}H sont ensuite réalisées.

La distribution des masses molaires obtenue par CES-HT est très similaire à celle du PE−SH initial puisqu'elle révèle la présence d'une seule population de chaînes dont la masse molaire M_n est de 1200 g.mol^{-1} et la dispersité de 1,3.

En revanche, l'analyse par spectroscopie de RMN ^{1}H révèle l'obtention d'un polymère bien différent du PE−SH de départ (Figure 3.3).

En premier lieu, le produit après réaction ne présente aucun signal qui puisse correspondre à la présence de molécules d'alcool allylique résiduelles signifiant que le lavage a bien été réalisé et que l'excès d'alcool allylique a bien été éliminé. Cependant,

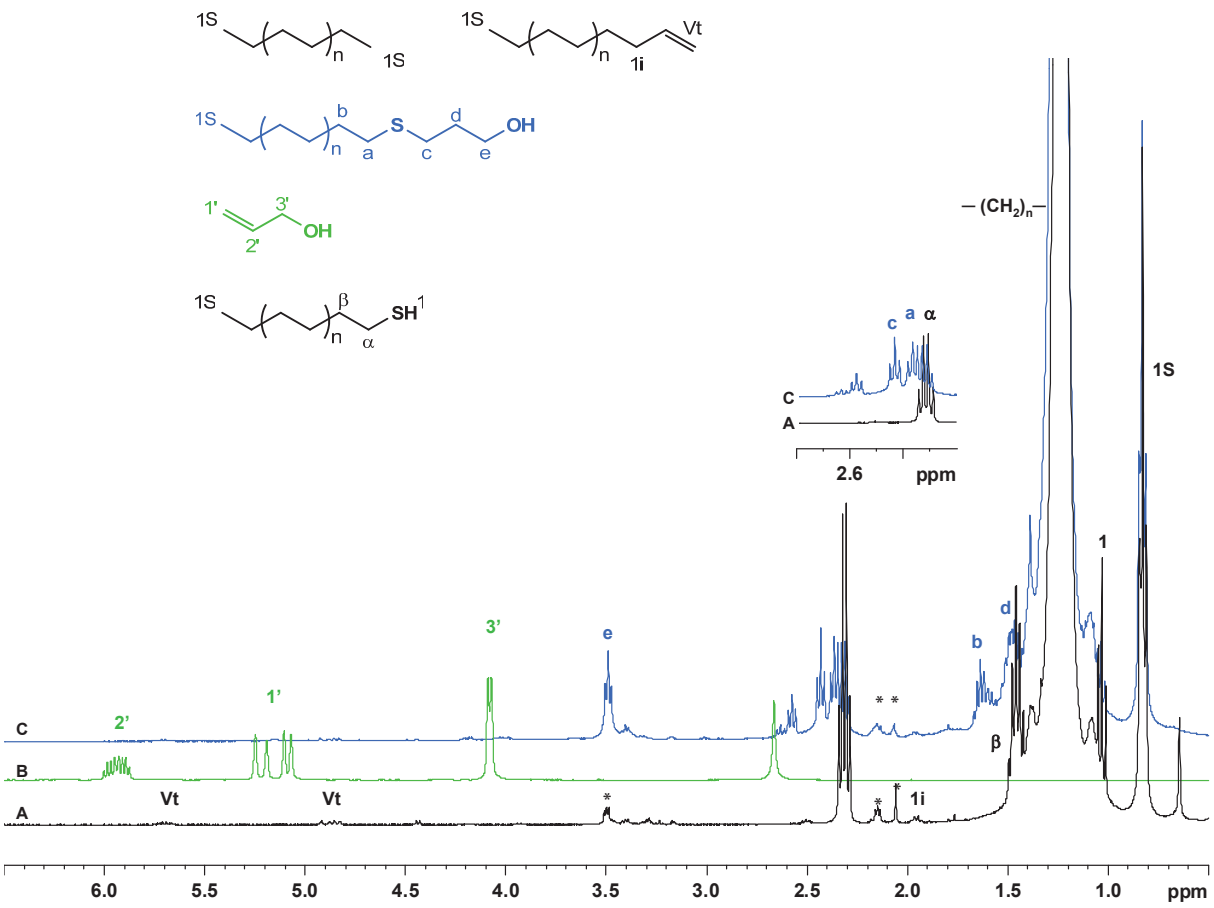


Figure 3.3 – Spectres de RMN ^{1}H (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du PE−SH (JM97, M_n = 1250 g.mol^{-1}, A), de l'alcool allylique (B) et du produit obtenu suite à la réaction réalisée à 85°C entre le PE−SH et l'alcool allylique (10 éq.) en présence d'AIBN (0,5 éq.) pendant 7 heures (JM108, C). ∗ : Impuretés du solvant.

le spectre révèle la présence de PE−SH résiduel puisqu'un quadruplet à 2,33 ppm correspondant aux protons du méthylène en α du thiol ainsi qu'un triplet à 1,05 ppm correspondant au proton de la fonction thiol sont observables. De plus, des nouveaux signaux qui pourraient correspondre à l'obtention d'un PE−OH, résultat de la réaction attendue entre un PE−SH et l'alcool allylique, apparaissent. Ainsi, les deux triplets à 2,36 ppm et 2,43 ppm et le quintuplet à 1,62 ppm correspondraient respectivement aux protons des méthylènes en position α de part et d'autre de l'atome de soufre, notés a et c, et aux protons des méthylènes de la chaîne de PE situés en position β de l'atome de soufre et notés b. Quant aux protons notés d, leur signal fait très probablement partie du multiplet observé autour de 1,45 ppm. Enfin, un triplet caractéristique des protons situés en position α de la fonction alcool, notés e, apparaît à 3,50 ppm .

Nous remarquons également l'apparition de deux triplets à 2,58 ppm et 2,64 ppm, qui correspondent à des protons de méthylènes d'une chaîne PE situés en position α

du soufre. D'après des expériences témoins réalisées en l'absence d'alcool allylique et d'après les spectres de RMN ^{1}H obtenus, ces triplets proviennent respectivement de composés PE−S−C(CN)Me_2 formé par recombinaison entre un radical thiyle PE−S$^{\bullet}$ et un radical isobutyronitrile provenant de la décomposition de l'AIBN, et de disulfures de type PE−S−S−PE provenant de la combinaison entre entre deux radicaux thiyles PE−S$^{\bullet}$.

Pour compléter l'analyse de ce spectre, il est indispensable de noter l'apparition d'un signal plutôt large autour de 3,40 ppm. D'après la littérature, ce signal pourrait correspondre aux protons du méthylène situé en position α de la fonction alcool dans une structure poly(alcool allylique) (PAA).[2]

Pour vérifier cette hypothèse selon laquelle l'alcool allylique pourrait se polymériser, une réaction témoin a été réalisée dans les mêmes conditions et en l'absence de PE−SH. Après évaporation du solvant, les analyses par spectroscopie de RMN ^{1}H ne montrent aucun signal autour de 3,50 ppm et les seuls signaux présents sont ceux correspondant à l'alcool allylique. Par conséquent, le radical alcool allylique ne se forme pas dans ces conditions, et l'homopolymérisation n'a pas lieu d'être.[3] Ainsi, le radical thiyle PE−S$^{\bullet}$ joue un rôle important.

En effet, d'après le mécanisme de la réaction thiol-ène en présence de radicaux, une fois le radical thiyle PE−S$^{\bullet}$ additionné sur l'alcool allylique, un radical intermédiaire PE−S−CH_2−C$H^{\bullet}$−CH_2OH est formé. En temps normal, ce radical arrache un proton sur une autre fonction thiol pour former le produit thiol-ène attendu. Cependant, dans notre cas, le radical est suffisamment réactif pour propager sur une autre molécule d'alcool allylique formant des chaînes de PE porteuses en extrémité de plusieurs unités alcool allylique.

Ainsi, afin de limiter, voire d'éliminer cette réaction secondaire, le nombre de méthylènes séparant la fonction vinyle de la fonction alcool a été augmenté en utilisant l'undéc-10-èn-1-ol.

1.2 Réaction sur l'undéc-10-èn-1-ol

Dans l'optique de synthétiser des chaînes de PE porteuses en extrémité d'une fonction alcool, d'autres réactions thiol-ène ont été menées dans des conditions identiques à celles décrites précédemment en remplaçant l'alcool allylique par l'undéc-10-èn-1-ol. Après 7 heures de réaction, le polymère est récupéré, séché puis analysé par CES-HT et par spectroscopie de RMN ^{1}H.

Les analyses CES-HT révèlent l'obtention d'un polymère sensiblement identique

au polymère initial en terme de masse molaire (M_n = 1250 g.mol^{-1}) et de dispersité ($Đ$ = 1,5).

En revanche, le spectre de RMN ^{1}H du polymère analysé s'avère être tout à fait différent du PE−SH de départ. Bien que nous observions tout d'abord des signaux caractéristiques de la présence résiduelle de PE−SH, comme le triplet à 2,33 ppm, le quintuplet à 1,50 ppm et le triplet à 1,05 ppm, des signaux caractéristiques de la formation du thioéther désiré sont également observables. Ainsi, le triplet à 2,40 ppm et le multiplet à 1,50 ppm correspondent respectivement aux protons des méthylènes situés en position α et β de part et d'autre de l'atome de soufre tandis que le triplet à 3,40 ppm, et le quadruplet à 1,60 ppm correspondent aux protons des méthylènes situés en position α et β de la fonction alcool.

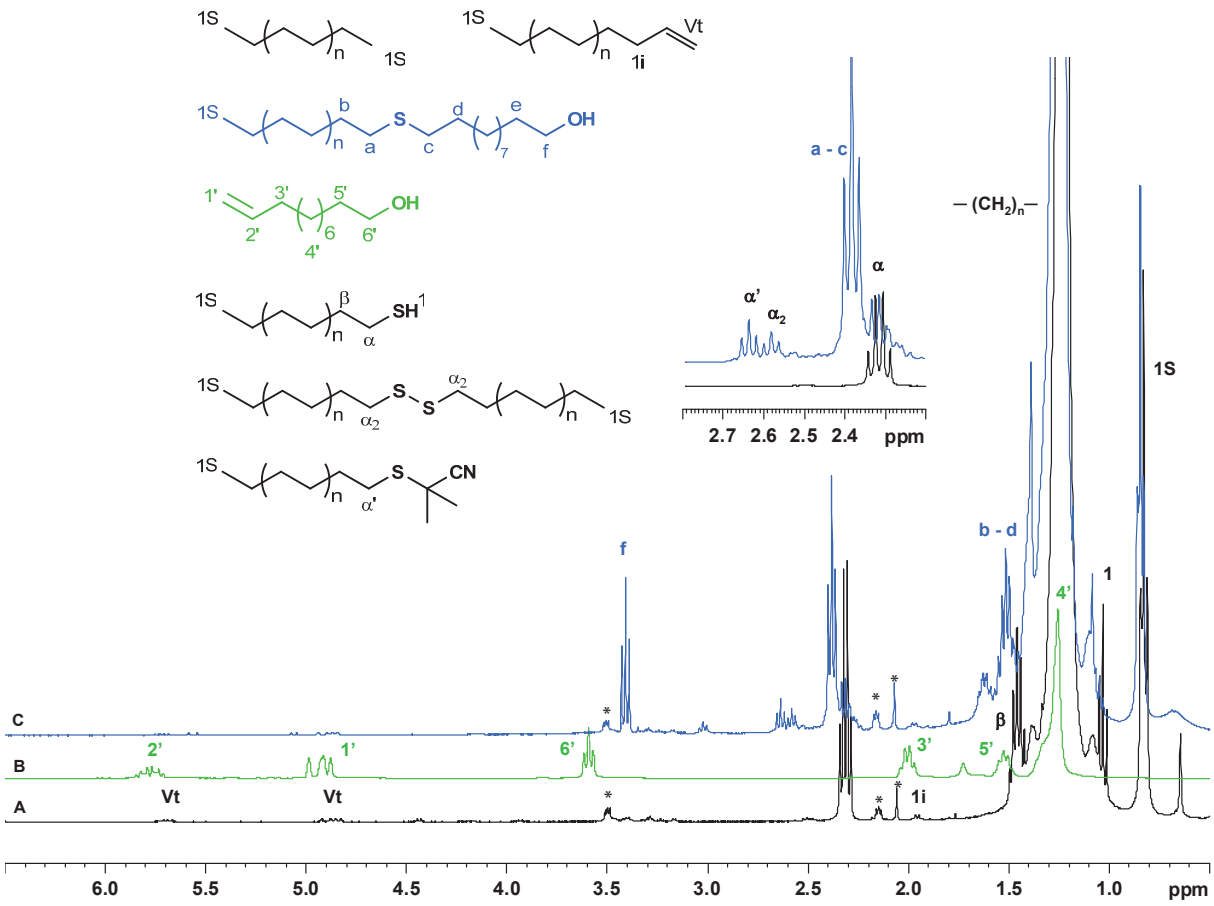


Figure 3.4 – Spectres de RMN ^{1}H (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du PE−SH d'environ 1000 g.mol^{-1} (JM97, A), de l'undéc-10-èn-1-ol (B) et du produit obtenu suite à la réaction réalisée à 85°C entre le PE−SH et l'undéc-10-èn-1-ol (10 éq.) en présence d'AIBN (0,5 éq.) pendant 7 heures (JM110, C). ∗ : Impuretés du solvant.

De plus, comme dans le cas de la réaction thiol-ène entre le PE−SH et l'alcool allylique, deux autres triplets apparaissent à 2,58 ppm et 2,64 ppm, et correspondent

respectivement aux protons des méthylènes d'une chaîne de PE situés en position α de l'atome de soufre dans des composés de type PE−S−S−PE et PE−S−C(CN)Me_2. Enfin, un triplet de faible intensité est observable à 3,02 ppm mais les recherches entreprises pour identifier ce signal, notamment par la réalisation d'expériences témoins, n'ont pas abouti.

En comparant la valeur des intégrales des signaux caractéristiques de la formation du thioéther à la valeur de l'intégrale des méthyles d'extrémité de chaîne (notés 1S), des proportions en PE−OH d'environ 43% et en PE−SH résiduel de 21,5% ont été calculées alors que les produits secondaires représentaient plus de 16% des chaînes.

Ainsi, même si la réaction thiol-ène est loin d'être quantitative, elle semble tout à fait fonctionner dans ces conditions. Afin de diminuer la proportion des produits secondaires et de favoriser l'obtention du thioéther désiré PE−S−C_{11}−OH, d'autres expériences ont été réalisées en jouant notamment sur la quantité d'AIBN mise en jeu durant la réaction.

1.2.1 Influence de la quantité d'AIBN

En utilisant les mêmes conditions expérimentales que précédemment, des réactions thiol-ène ont été menées en utilisant pour chaque expérience une concentration différente en AIBN (0,01 à 5 éq.). Une fois la réaction terminée, les polymères sont récupérés, séchés puis analysés par CES-HT et par spectroscopie de RMN ^{1}H afin d'avoir accès d'une part aux caractéristiques des produits obtenus en terme de masses molaires et de dispersité, et d'autre part, de quantifier les proportions de PE−SH résiduel et de PE−OH, PE−S−S−PE, PE−S−C(CN)Me_2 formés. Les résultats de ces analyses sont résumés dans le Tableau 3.1.

Les masses molaires et les dispersités obtenues par CES-HT des polymères obtenus après réaction sont similaires au PE−SH de départ (M_n = 1250 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,4-1,5). Cependant, la concentration en AIBN joue un rôle important dans la formation du thioéther désiré et des produits secondaires.

Ainsi, même si la formation de disulfures PE−S−S−PE reste relativement stable (2,5 à 8,0%) quelque soit la quantité d'AIBN utilisée, il apparaît que plus la quantité d'AIBN présente dans le milieu réactionnel est importante, plus la formation de PE−S−C(CN)Me_2 est élevée (8,0 à 37,5%). En revanche, une faible quantité de radicaux (inférieure à 0,5 éq.)

Tableau 3.1 – Influence de la quantité d'AIBN sur la réaction thiol-ène par mécanisme radicalaire entre le PE−SH et 10 équivalents d'undéc-10-èn-1-ol réalisée à 85°C.

Noms	Eq. AIBN[a]	M_n[b] (g.mol^{-1})	$Đ$[b]	PE−SH[c] (%)	PE−OH[c] (%)	PE−S−C(CN)Me$_2$[c] (%)	PE−S−S−PE[c] (%)
JM97[d]	-	1250	1,4	88,5	-	-	-
JM191	0,01	1300	1,4	62,5	22,0	0	2,5
JM109	0,05	1300	1,5	37,5	38,5	0	7,0
JM110	0,5	1270	1,5	21,5	43,0	8,0	8,0
JM111	1	1240	1,5	29,5	29,5	13,5	7,5
JM112	5	1270	1,5	17,0	10,5	37,5	5,0

[a] Rapport molaire [AIBN]/[SH]. [b] Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. [c] Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H. [d] Caractéristiques du PE−SH utilisé dans ces réactions thiol-ène.

ne conduit pas à la formation de PE−S−C(CN)Me$_2$.

A l'inverse la formation de thioéther PE−OH et la proportion de PE−SH résiduel sont fortement influencées par l'augmentation de la quantité d'AIBN de 0,01 à 0,05 éq. puisque les taux de PE−OH augmentent passant de 22 à 38,5% alors que le taux de PE−SH diminue de 62,5 à 37,5%.

Enfin, une quantité en AIBN supérieure à 0,5 éq. ne se traduit pas forcément par une diminution de la présence résiduelle de PE−SH dans le produit final puisque celle-ci reste à peu près constante (22%).

Par conséquent, il apparaît nécessaire d'utiliser une quantité en AIBN suffisante afin que le flux de radicaux soit assez élevé pour faire réagir le PE−SH avec l'undéc-10-èn-1-ol pour produire très favorablement le thioéther désiré PE−OH. Une quantité en AIBN trop importante se traduit par la formation prépondérante de PE−S−C(CN)Me$_2$ due à la présence en trop grand nombre de radicaux dans le milieu réactionnel.

1.2.2 Influence du type d'amorceur

Afin de favoriser la formation de thioéther PE−OH par réaction thiol-ène entre le PE−SH et l'undéc-10-èn-1-ol via un mécanisme radicalaire, nous avons décidé d'utiliser un autre amorceur, le 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile) (VAZO88), ainsi qu'un amorceur photosensible, le 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthan-1-one (DMPA) dont les structures sont représentées sur la Figure 3.5.

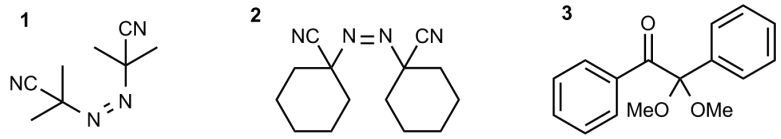


Figure 3.5 – Structures des amorceurs utilisés dans les réactions thiol-ène selon un mécanisme radicalaire : AIBN (1), VAZO88 (2), DMPA (3).

1.2.2.1 Utilisation du VAZO88

Pour défavoriser la formation de produits secondaires obtenus via des réactions de recombinaison, il est apparu essentiel de jouer sur le flux de radicaux formés tout au long de la réaction. Pour diminuer ce dernier, l'amorceur thermique VAZO88 a été choisi en raison de son temps de demi-vie plus long que celui de l'AIBN. Les réactions ont été menées à 90°C (temps de demi-vie = 7,6 heures, Figure 3.6).

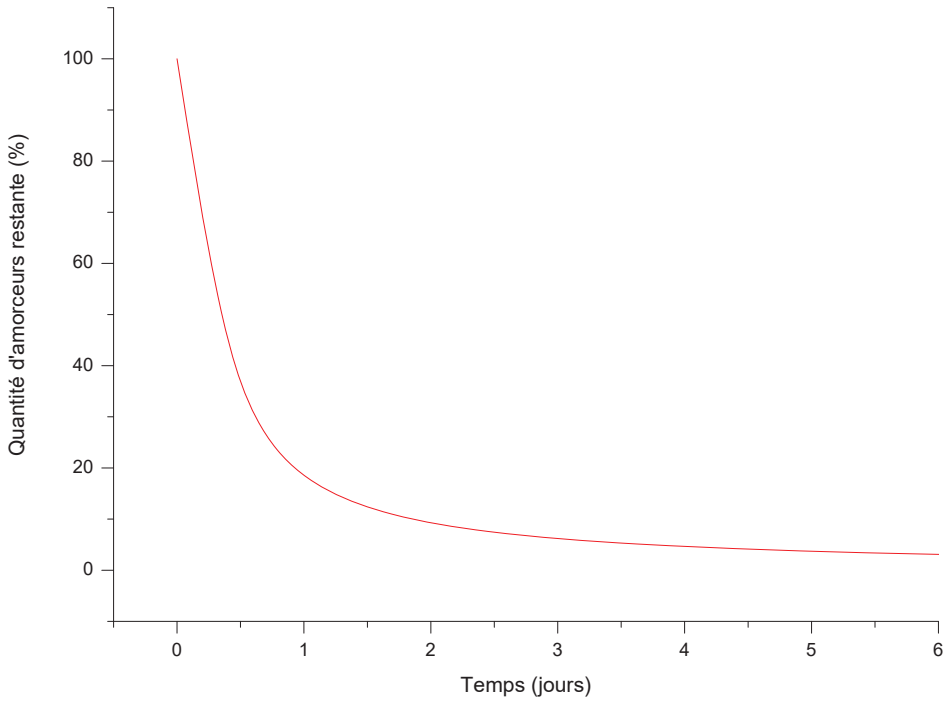


Figure 3.6 – Courbe de décomposition du VAZO88 à 90°C en fonction du temps exprimé en jours.

Des réactions ont ainsi été effectuées en présence de 10 équivalents d'undéc-10-èn-1-ol en utilisant différentes quantités de VAZO88 (0,01 à 1 éq) ainsi que différents temps de réaction (7, 24 et 120 heures). Les polymères ont été récupérés, séchés puis analysés par CES-HT et par spectroscopie de RMN ^{1}H.

L'un des spectres de RMN ^{1}H des produits obtenus est représenté ci-dessous (Figure

3.7). Il correspond au polymère récupéré après 24 heures de réaction en présence de 0,5 éq. de VAZO88.

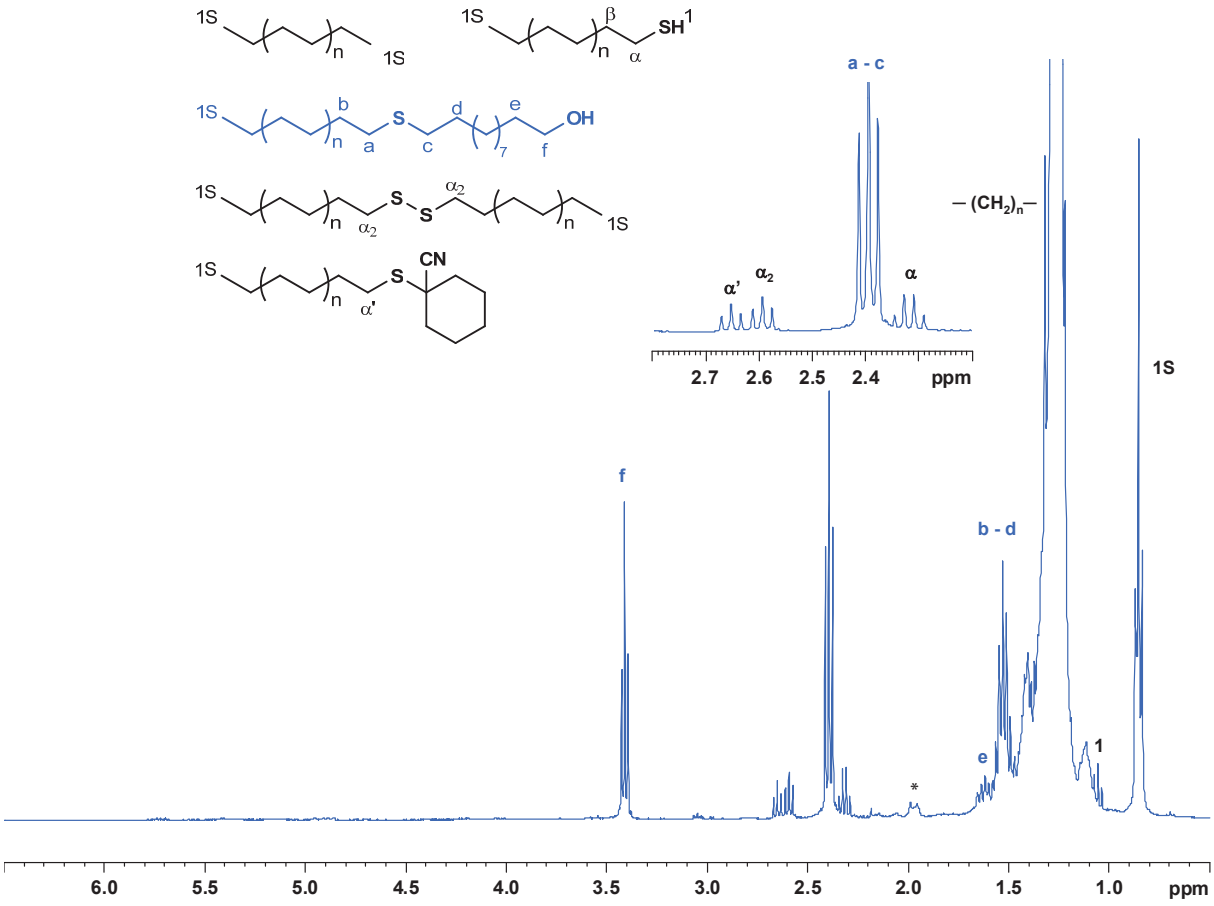


Figure 3.7 – Spectre de RMN ^{1}H (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du produit obtenu suite à la réaction réalisée à 90°C pendant 24 heures entre le PE−SH et l'undéc-10-èn-1-ol (10 éq.) en présence de VAZO88 (0,5 éq.) (JM280). ∗ : Impuretés du solvant.

Des signaux caractéristiques de la formation du thioéther désiré (PE−OH) sont visibles : un triplet à 2,40 ppm et un multiplet à 1,50 ppm correspondant respectivement aux protons des méthylènes en α et en β de part et d'autre de l'atome de soufre (notés a, b, c et d), ainsi qu'un triplet à 3,40 ppm et un multiplet à 1,60 ppm correspondant respectivement aux protons des méthylènes en α et en β de l'atome d'oxygène.

Des signaux caractéristiques de la présence résiduelle de PE−SH notés 1 et α, ainsi que deux triplets à 2,60 ppm et 2,65 ppm qui correspondent respectivement aux protons des méthylènes d'une chaîne de PE situés en position α de l'atome de soufre dans des composés de type PE−S−S−PE et PE−S−$VAZO_{88}$ apparaissent également. Les disulfures proviennent de la recombinaison entre deux radicaux thiyles, alors que les composés PE−S−$VAZO_{88}$ résultent de la recombinaison entre un radical

cyclohexanecarbonitrile, émanant de la décomposition du VAZO88, et un radical thiyle PE−S˙.

En intégrant ces différents signaux, les proportions de chacun de ces produits ont pu être calculées. Les fonctionnalités ainsi que les résultats obtenus par CES-HT sont résumés dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 – Influence de la quantité de VAZO88 et du temps de réaction sur la réaction thiol-ène par mécanisme radicalaire entre le PE−SH et 10 équivalents d'undéc-10-èn-1-ol réalisée à 90°C.

Noms	Eq.[a]	Temps (h)	M_n[b] (g.mol^{-1})	$Đ$[b]	PE−SH[c] (%)	PE−OH[c] (%)	PE−S−VAZO$_{88}$[c] (%)	PE−S−S−PE[c] (%)
JM97[d]	-	-	1250	1,4	88,5	-	-	-
JM254[d]	-	-	1430	1,3	88	-	-	-
JM314[d]	-	-	1260	1,3	89	-	-	-
JM195[e]	0,01	7	1230	1,4	77	3	0	4
JM196[e]	0,05	7	1240	1,4	71	5	0	5
JM278[f]	0,5	7	1370	1,4	31	43	9	4,5
JM279[f]	1	7	1370	1,3	18	50,5	7,5	11
JM197[e]	0,01	24	1270	1,3	67	16	0	4
JM198[e]	0,05	24	1220	1,4	50	31	0	3
JM280[f]	0,5	24	1350	1,4	14	53	12,5	8
JM281[f]	1	24	1400	1,3	3	55,5	10	18
JM361[g]	0,05	120			38	44	2	6

[a] Rapport molaire [VAZO88]/[SH]. [b] Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. [c] Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H. [d] Caractéristiques des PE−SH utilisés dans ces réactions thiol-ène. [e] Réaction réalisée en utilisant le PE−SH JM97. [f] Réaction réalisée en utilisant le PE−SH JM254. [g] Réaction réalisée en utilisant le PE−SH JM314.

Les observations faites lors de la réaction thiol-ène en présence d'AIBN sont également applicables ici. En effet, la quantité en VAZO88 n'a pas d'influence sur les masses molaires et les dispersités des polymères obtenus puisque celles-ci sont similaires à celle du PE−SH de départ (M_n = 1300 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,4). En revanche, cette quantité joue un rôle très important dans l'obtention du thioéther désiré et la formation des produits secondaires.

Ainsi, après 7 heures de réaction, il apparaît que les réactions réalisées en présence de faibles quantités de VAZO88 (0,01 et 0,05 éq.) conduisent à la formation de 4% de PE−OH et de 4,5% de PE−S−S−PE tandis qu'il reste plus de 70% de PE−SH. En augmentant la concentration de VAZO88 (0,5 et 1éq.) dans le milieu réactionnel, la proportion de PE−SH dans le produit final a fortement diminué passant de plus de 70% à 31% et 18%. Par conséquent, la proportion de produit thiol-ène augmente considérablement nous permettant d'obtenir 43 et 50,5% de PE−OH mais la proportion de produits secondaires augmente elle aussi passant de 4,5% à 13 et 18%.

Cependant, théoriquement, seuls 20% du VAZO88 s'est décomposé après 7 heures de réaction. D'autres réactions ont ainsi été réalisées durant 24 heures ce qui a permis de diminuer le taux de PE−SH résiduel et d'augmenter très légèrement le taux de PE−OH de 47% à 54% et cela en raison de la très forte proportion des produits secondaires (25% en moyenne).

En revanche, il est intéressant de noter que dans le cas des réactions réalisées en 24 heures avec de faibles concentrations en VAZO88 (0,01 et 0,05 éq.), la teneur en PE−SH diminue de 77 à 67% et de 71 à 57% non pas en faveur de la formation de disulfures ou de composés du type PE−S−$VAZO_{88}$ dont les proportions restent les mêmes qu'en 7 heures de réaction , mais bien en faveur du thioéther désiré. Ainsi, le taux de PE−OH augmente de 4% en moyenne à 16 et 31% mais reste encore très en dessous des fonctionnalités obtenues au bout de 24 heures avec 0,5 et 1 équivalent de VAZO88.

Une façon de faire diminuer la teneur résiduelle en PE−SH de manière encore plus conséquente afin de former davantage de PE−OH serait de faire durer ces réactions plus longtemps puisqu'après 24 heures de réaction, près de 20% de la quantité de VAZO88 introduite initialement ne s'est pas encore décomposée.

Par conséquent, une dernière réaction thiol-ène durant 120 heures et utilisant 0,05 équivalent de VAZO88 a été réalisée (JM361). Dans ce cas, la proportion des produits secondaires (8%) augmente très légèrement mais celle-ci reste bien inférieure aux 25% relevés lors des expériences JM280 et JM281. Quant à la proportion de PE−OH, celle-ci est conforme à nos attentes puisqu'elle croît de 31 à 44%. Néanmoins, en raison du très faible flux de radicaux, le taux de PE−SH n'a que très faiblement diminué passant de 50 à 38%.

Ainsi, que ce soit en présence d'AIBN ou de VAZO88, la concentration en amorceur joue un rôle considérable tant sur l'efficacité de la réaction thiol-ène et la modification du PE−SH en PE−OH que sur l'obtention de produits secondaires. Afin d'éviter la formation de produits du type PE−S−$C(CN)Me_2$ ou PE−S−$VAZO_{88}$, une réaction thiol-ène a été entreprise en présence d'un amorceur photochimique, le DMPA.

1.2.2.2 Utilisation du DMPA

Pour justifier ce choix de photoamorceur, il apparaît d'après les travaux de Yagci et al.[4] rapportant l'influence du type d'amorceur (thermique ou photochimique) utilisé

dans des réactions thiol-ène entre des PS−SH ou PS−Allyl et des molécules modèles, que seules les réactions entreprises avec le DMPA sont quantitatives après 4 heures.

De plus, le principal avantage de l'utilisation d'un photoamorceur réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de chauffer le milieu réactionnel pour former des radicaux, puisque la présence d'une lumière irradiante est suffisante pour permettre la rupture homolytique de la liaison C(O)−$C(OMe)_2$Ph et la formation des radicaux (Figure 3.8). Dans notre cas, il reste cependant nécessaire de chauffer le milieu afin de solubiliser le PE.

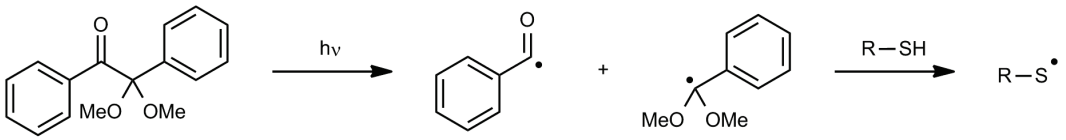


Figure 3.8 – Formation de radicaux à partir de DMPA en présence d'une source de lumière irradiante.

Le PE−SH (200 mg, 1 éq.) a été placé dans un pilulier en présence d'undéc-10-èn-1-ol (10 éq.), de DMPA (1 éq.) et de 8 mL de toluène. Le milieu réactionnel a ensuite été placé sous argon pendant 15 minutes avant d'être chauffé à 85°C à l'aide d'un bain d'huile afin de solubiliser les chaînes de PE. Enfin, une lampe UV éclairant à 254 nm a été utilisée afin d'irradier le DMPA.

Comme dans le cas des travaux de Yagci et al., ces réactions ont été réalisées pendant 4 heures. Le polymère a été précipité dans le méthanol, récupéré sur fritté puis lavé trois fois avant d'être séché et analysé par CES-HT et par spectroscopie de RMN.

Les analyses CES-HT montrent la présence d'une seule population de chaînes dont la masse molaire M_n de 1210 g.mol^{-1} et la dispersité de 1,4 sont identiques aux caractéristiques du PE−SH de départ (JM97, M_n = 1250 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,4, fonctionnalité = 88%). Le spectre de RMN ^1H du produit final est représenté ci-dessous sur la Figure 3.9.

Comme dans les spectres précédemment obtenus, des signaux caractéristiques de la formation du thioéther désiré (PE−OH) sont présents, comme le triplet à 2,40 ppm et le quintuplet à 1,50 ppm (protons notés a, b, c et d), ainsi que le triplet à 3,40 ppm et le quintuplet à 1,60 ppm (protons notés e et f).

Des signaux correspondants à la présence de PE−SH résiduel dans le produit final, notés 1 et α, ainsi qu'un triplet à 2,60 ppm correspondant aux protons du méthylène situé en α du soufre dans les composés disulfure PE−S−S−PE sont également observables.

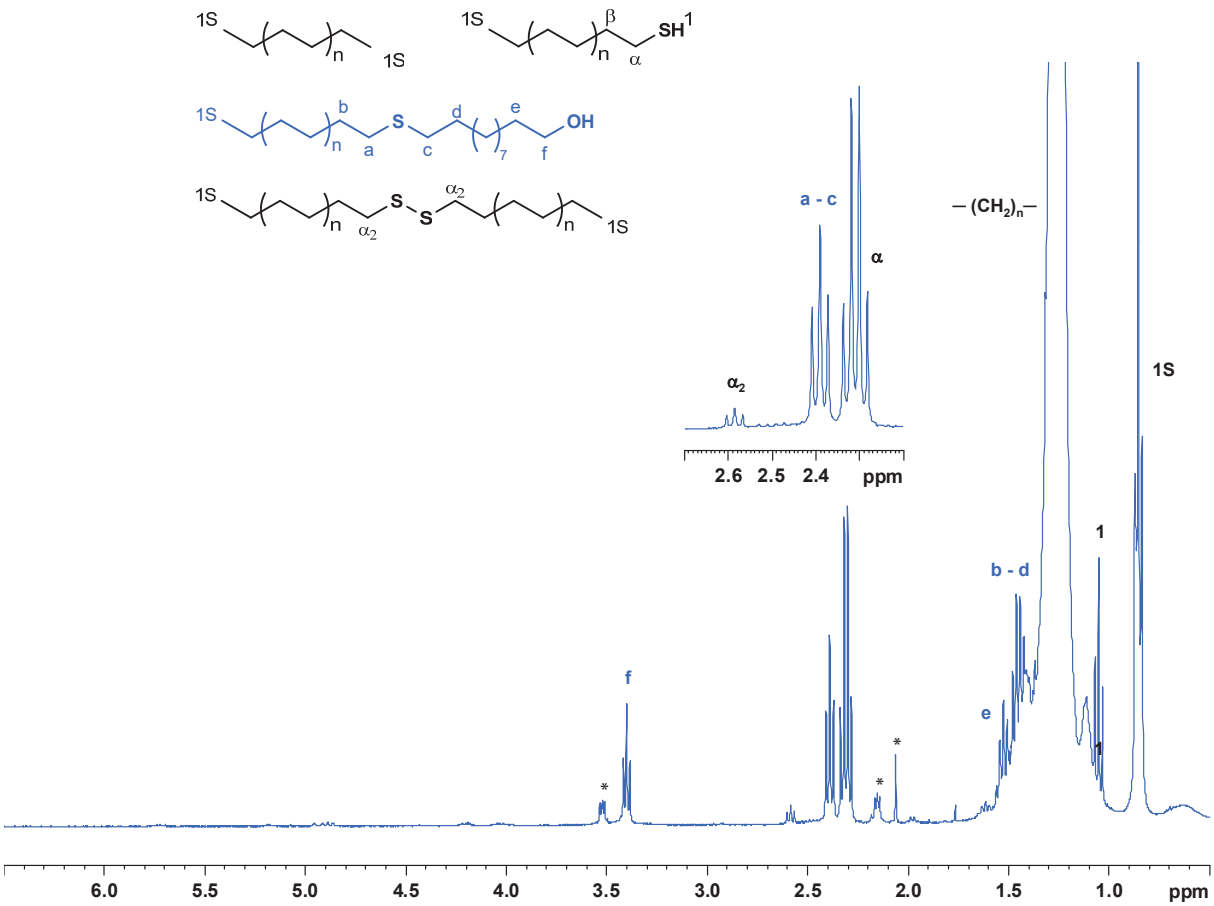


Figure 3.9 – Spectre de RMN ^{1}H (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du produit obtenu suite à la réaction thiol-ène réalisée pendant 4 heures à 85°C entre le PE−SH et l'undéc-10-èn-1-ol (10 éq.) en présence de DMPA (1 éq.) (JM206). ∗ : Impuretés du solvant.

En revanche, il est très intéressant de noter qu'il n'apparaît pas d'autre triplet, contrairement aux observations précédemment effectuées lors des réactions thiol-ène en présence d'AIBN et de VAZO88, signifiant que la réaction de recombinaison entre un radical thiyle et un radical provenant de la décomposition du photoamorceur ne se produit pas.

En intégrant ces différents signaux, des proportions en PE−SH de 62%, en PE−OH de 21% et en PE−S−S−PE de 3% dans le produit final ont été calculées.

Ainsi, il apparaît que si la quantité d'amorceur mise en œuvre dans cette réaction thiol-ène peut influencer son efficacité, au même titre que le type d'amorceur utilisé (thermique ou photochimique), il n'a jamais été possible d'obtenir quantitativement des chaînes de PE porteuses en leur extrémité d'une fonction alcool.

Il se peut que ce mauvais résultat provienne du fait que ces réactions soient réalisées

en milieu solvant et non dans le polymère fondu comme le préconisent les travaux de Sengupta et al.. Cependant, dans leur cas, ce ne sont pas des chaînes de PE porteuses d'une fonction thiol en leur extrémité qui sont mises en œuvre mais des chaînes porteuses d'une fonction vinyle.

Ainsi, la deuxième partie de chapitre sera consacré à l'utilisation des PE−Ene précédemment synthétisés dans des réactions thiol-ène.

2 Utilisation de PE–Ene

Après avoir utilisé le PE−SH dans des réactions thiol-ène en présence de radicaux, des réactions similaires ont été menées cette fois-ci en se servant du PE−Ene synthétisé directement par polymérisation catalytique par coordination-insertion grâce à l'utilisation d'un complexe phosphinoénolate de nickel.

Ce PE−Ene qui possède une masse molaire M_n de 1440 g.mol^{-1} ainsi qu'une fonctionnalité de 100% apparaît comme le candidat idéal pour être modifié par réaction thiol-ène. Ainsi, il a été mis en présence de différentes composés thiols portant une deuxième fonction dans le but d'introduire celle-ci en extrémité de chaînes de PE.

2.1 Réaction sur l'acide thioglycolique

Afin d'obtenir des chaînes de PE porteuses en leur extrémité d'une fonction acide carboxylique, une réaction thiol-ène entre le PE−Ene et l'acide thioglycolique (Figure 3.10) a été entreprise.

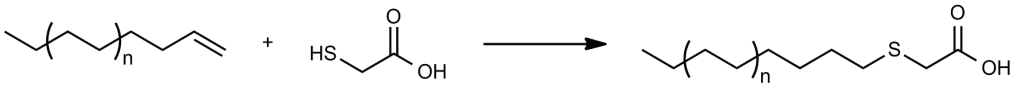


Figure 3.10 – Réaction thiol-ène entre le PE−Ene et l'acide thioglycolique.

La première expérience effectuée a été réalisée en plaçant le PE−Ene (JM131, M_n = 1440 g.mol^{-1}, 200 mg) dans un pilulier rempli de toluène (8 mL) en présence d'acide thioglycolique (10 éq.) et d'AIBN (0,5 éq.). De la même façon que précédemment, le milieu réactionnel a été placé sous argon pendant 15 minutes avant d'être chauffé à 85°C. Après 4 heures de réaction, le polymère est précipité dans le méthanol, récupéré sur fritté, lavé trois fois avant d'être séché et analysé par CES-HT et par spectroscopie de RMN ^{1}H.

La distribution de masses molaires obtenue par CES-HT révèle la présence d'une seule population dont les caractéristiques (M_n = 1350 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,8) sont semblables au PE−Ene de départ.

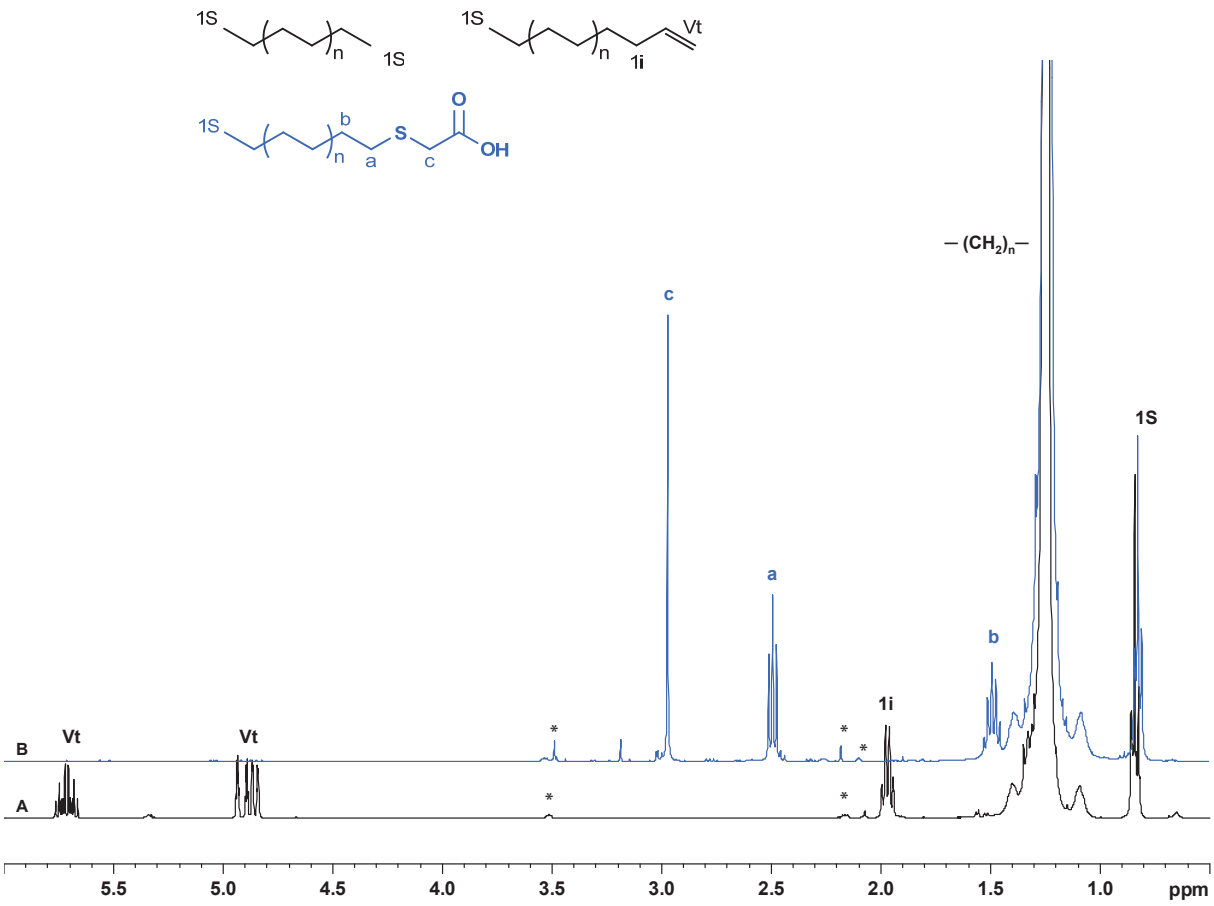


Figure 3.11 – Spectres de RMN ^{1}H (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du PE−Ene (JM131, A) et du produit obtenu suite à la réaction réalisée à 85°C entre ce PE−Ene et l'acide thioglycolique (10 éq.) en présence d'AIBN (0,5 éq.) pendant 4 heures (JM139, B). ∗ : Impuretés du solvant.

L'analyse par spectroscopie de RMN ^{1}H (Figure 3.11) du polymère obtenu montre la complète disparition des signaux caractéristiques de la présence résiduelle de PE−Ene tels que les multiplets à 4,90 et 5,70 ppm correspondant aux protons vinyliques ainsi que le quadruplet à 1,95 ppm correspondant aux protons du méthylène situé en position α de la fonction vinyle.

De plus, nous observons l'apparition d'un triplet à 2,50 ppm noté a, d'un quintuplet à 1,50 ppm noté b et d'un singulet à 2,95 ppm noté c, qui pourraient correspondre respectivement aux protons des méthylènes de la chaîne de PE situés en position α et β de l'atome de soufre et aux protons du méthylène situé entre l'atome de soufre et la

fonction acide carboxylique du thioéther désiré.

Ainsi, ces observations portent à croire que la réaction thiol-ène a très bien fonctionné pour former quantitativement le PE−COOH attendu. Des analyses par spectroscopie de RMN ^{13}C ont été réalisées pour de confirmer ce résultat.

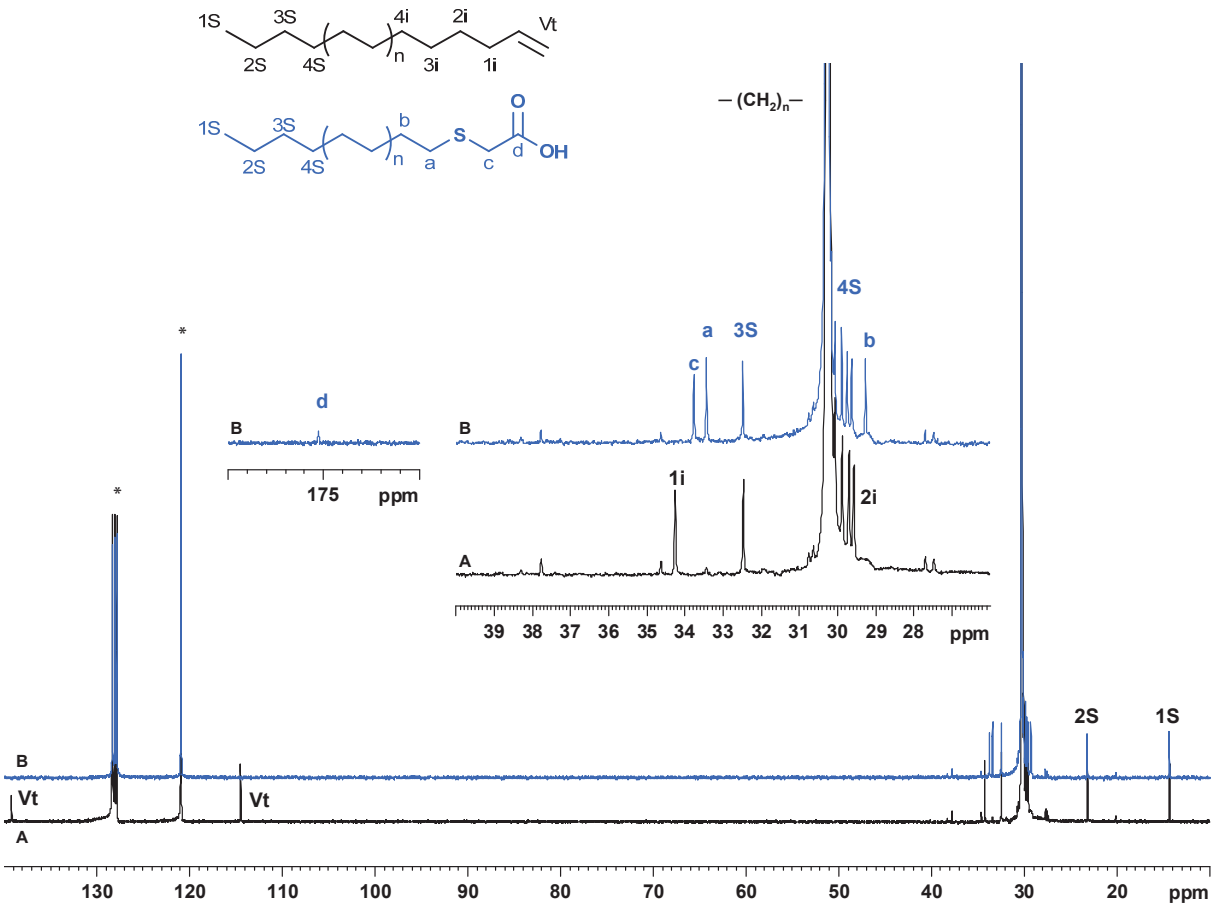


Figure 3.12 – Spectres de RMN ^{13}C (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du PE−Ene (JM131, A) et du produit obtenu suite à la réaction réalisée à 85°C entre ce PE−Ene et l'acide thioglycolique (10 éq.) en présence d'AIBN (0,5 éq.) pendant 4 heures (JM139, B). ∗ : Impuretés du solvant.

Le spectre obtenu confirme la disparition des résonances notées Vt, à 115,0 et 138,0 ppm, correspondant aux carbones vinyliques ainsi que celles notées 1i et 2i, à 34,2 et 29,5 ppm, correspondant aux carbones en position α et β de la double liaison C=C.

En contre-partie, quatre nouveaux signaux notés a, b, c et d sont observés. Les signaux notés a et b, à 33,2 et 29,2 ppm, correspondent aux carbones de la chaîne de PE situés en position α et β de l'atome de soufre alors que le signal noté c, à 33,7 ppm correspond au carbone situé entre l'atome de soufre et la fonction acide carboxylique. Quant au signal noté d, à 175,2 ppm, il est caractéristique du carbonyle de l'acide

carboxylique.

Ainsi, toutes ces observations montrent bien que la réaction thiol-ène a bien fonctionné et que le PE−COOH désiré a été obtenu.

Reste à savoir si la réaction est quantitative. Pour cela, les différents signaux du spectre de RMN ^{1}H sont intégrés en tenant compte du fait que le PE−Ene de départ possède des ramifications méthyle et des ramifications longues. Une fonctionnalité en PE−COOH de plus de 95% a pu être calculée démontrant le caractère quasi quantitatif de la réaction.

2.1.1 Influence de la quantité en acide thioglycolique

Fort de ce succès, nous avons décidé d'étudier l'influence que pouvait avoir la quantité d'acide thioglycolique (initialement 10 éq.) mise en jeu lors de la réaction thiol-ène sur l'efficacité de celle-ci et sur la formation de PE−COOH. Des réactions ont alors été réalisées dans les mêmes conditions en utilisant seulement 1 à 5 équivalents d'acide thioglycolique. Les analyses CES-HT et par spectroscopie de RMN ^{1}H ont été réalisées sur les produits obtenus et les résultats de ces analyses sont résumés dans le Tableau 3.3 ci-dessous.

Tableau 3.3 – Influence de la quantité d'acide thioglycolique sur la réaction thiol-ène entre le PE−Ene et l'acide thioglycolique en présence d'AIBN (0,5 éq.).

Noms	Eq -SH[a]	M_n[b] (g.mol^{-1})	$Đ$[b]	PE−Ene[c] (%)	PE−COOH[c] (%)
JM131[d]		1440	1,8	98,8	-
JM162	1	1600	1,7	68,9	21,8
JM163	1.25	1570	1,7	50,9	38,5
JM164	1.5	1480	1,7	29,0	58,7
JM165	2	1480	1,7	13,2	73,2
JM175	3	1440	1,7	1,3	86,7
JM176	4	1380	1,8	1,1	90,2
JM177	5	1350	1,8	1,1	92,7
JM139	10	1350	1,8	1,5	95,1

[a] Rapport molaire [SH]/[C=C]. [b] Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE.[c] Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H. [d] Caractéristiques du PE−Ene utilisé dans ces réactions thiol-ène.

Il apparaît clairement au vu des fonctionnalités déterminées par spectroscopie de RMN ^{1}H que plus la quantité d'acide thioglycolique mise en jeu dans la réaction est importante, plus la proportion de PE−COOH dans le produit final est élevée.

Ainsi, même si nous avions vu précédemment que la réaction thiol-ène mettant en jeu le PE−Ene et l'acide thioglycolique est quantitative en présence de 10 équivalents de fonction thiol, il apparaît qu'en réalisant la réaction avec 1 équivalent d'acide thioglycolique, il est tout de même possible d'obtenir près de 22% de PE−COOH. Les mêmes réactions réalisées avec 2 et 3 équivalents d'acide thioglycolique mènent quant à elle à l'obtention respective de 73 et 86% de PE−COOH alors que la quasi-totalité du PE−Ene présent au départ de la réaction a réagi (1,3% résiduel). Enfin, il est important de noter que bien qu'aucun autre signal n'apparaisse sur les spectres RMN ^{1}H, la somme des proportions en PE−Ene et PE−COOH n'atteint jamais 100%. Ceci est en grande partie lié à l'incertitude de mesure de l'intégrale des méthyles terminaux.

2.1.2 Influence du solvant

Après avoir effectué les réactions thiol-ène dans le toluène pur, il est apparu intéressant d'observer l'influence du solvant sur l'efficacité de la réaction. Ayant préalablement effectué des réactions de réduction du PE−SH ou de substitution nucléophile du PE−I dans des mélanges de solvant toluène/THF ou toluène/DMF. Ainsi, des réactions thiol-ène ont été entreprises en utilisant soit un mélange toluène/DMF 3/1 v/v, soit un mélange toluène/THF 3/1 v/v, en plaçant toujours 200 mg de PE−Ene dans un pilulier contenant 8 mL de solvant, 1 à 10 équivalents d'acide thioglycolique et 0,5 équivalent d'AIBN.

Les analyses réalisées par spectroscopie de RMN ^{1}H ont permis de déterminer les proportions de PE−Ene et de PE−COOH dans les polymères récupérés suite à ces réactions. Les résultats de ces analyses sont résumés dans le Tableau 3.4 ci-dessous.

Tableau 3.4 – Masses molaires et fonctionnalités des produits obtenus après réaction thiol-ène anionique effectuée entre des polymères fonctionnalisés par un thiol et des molécules ènes.[5]

	Toluène			Toluène/DMF			Toluène/THF		
Eq -SH	Noms	PE−Ene^b %	PE−COOH^b %	Noms	PE−Ene^b %	PE−COOH^b %	Noms	PE−Ene^b %	PE−COOH^b %
1	JM162	68,9	21,8	JM199	94,3	3,1	JM225	85,2	4,1
1,5	JM164	29,0	58,7	JM200	88	5,5	JM226	82,3	6,4
2	JM165	13,2	73,2	JM201	85,4	6,5	JM227	53,8	30,4
5	JM177	1,1	92,7	JM202	52,4	35,3	JM228	7,5	75,2
10	JM139	1,5	95,1	JM203	28,1	63,6	JM229	1,5	78,9

^{a} Rapport molaire [SH]/[C=C]. ^{b}Déterminée par RMN ^{1}H. ^{c} Déterminés par CES-HT. ^{d}Fonctionnalités déterminées par RMN ^{1}H.

D'une manière générale, l'efficacité de la réaction est moindre en utilisant un mélange

de solvants (toluène/DMF ou toluène/THF) plutôt que du toluène pur.

En effet, alors que dans le toluène pur, près de 22% de PE−COOH étaient obtenus en présence d'un seul équivalent d'acide thioglycolique, la proportion de PE−COOH n'est respectivement que de 3 et 4% dans un mélange toluène/DMF et toluène/THF. Ces remarques sont également applicables pour les réactions menées en présence de 10 équivalents d'acide thioglycolique puisque les proportions en PE−COOH dans les produits finaux sont de 95, 63,6 et 78,9% respectivement dans le toluène pur, le mélange toluène/DMF et le mélange toluène/THF.

De plus, il apparaît que la réaction thiol-ène est plus efficace dans le mélange toluène/THF que dans le mélange toluène/DMF. En effet, avec 2 équivalents d'acide thioglycolique, le pourcentage de chaînes fonctionnalisées par une fonction acide carboxylique est encore très faible (6,5%) dans le mélange toluène/DMF alors qu'il est de plus de 30% en utilisant le mélange toluène/THF.

Ces observations sont imputables au pouvoir transférant des deux solvants utilisés (THF et DMF). Ainsi, en présence de ces solvants, les radicaux provenant de l'AIBN peuvent être transférés sur le THF ou le DMF diminuant par conséquent l'efficacité de la réaction thiol-ène.

2.1.3 Utilisation du photoamorceur DMPA

Des réactions thiol-ène entre PE−Ene et l'acide thioglycolique ont également été réalisées dans le toluène mais en remplaçant cette fois-ci l'AIBN par un amorceur photosensible, le DMPA. Les réactions ont été réalisées dans le toluène (8 mL) à 85°C pendant 10, 30, 60 et 120 minutes en irradiant le milieu à l'aide d'une lampe UV émettant à 254 nm.

Les polymères ont ensuite été analysés par spectroscopie de RMN ^{1}H et par CES-HT. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 3.5 ci-dessous.

Comme attendu, plus le temps de réaction augmente, plus la proportion de PE−Ene dans le produit final diminue au profit de la formation du polymère attendu PE−COOH.

La réaction thiol-ène fonctionne très bien dans les premiers instants de la réaction puisque 14 et 38% de chaînes fonctionnalisées par une fonction acide carboxylique sont formés après respectivement 10 et 30 minutes de réaction. Cependant, bien que ces résultats soient très encourageants, nous atteignons rapidement un plateau puisqu'en une ou deux heures de réaction, la proportion de PE−COOH n'est seulement de 41 et 44% et plus 50% des chaînes de PE possèdent encore une fonction vinyle en leur extrémité.

Tableau 3.5 – Influence du temps de réaction de la réaction thiol-ène entre le PE−Ene et l'acide thioglycolique en présence de DMPA (1 éq.) sur les masses molaires et les pourcentages de chaînes saturées, insaturées et fonctionnelles des polymères obtenus.

Noms	Temps minutes	M_n [a] ($g.mol^{-1}$)	$Đ^a$	PE−Ene[b] (%)	PE−COOH[b] (%)
JM131[c]	-	1440	1,8	98,8	-
JM211	10	1410	1,9	79,0	14,4
JM212	30	1350	1,9	55,6	37,9
JM213	60	1330	1,9	53,3	40,9
JM214	120	1320	1,9	50,0	44,3

[a] Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 $mL.min^{-1}$) avec une calibration PE.[b] Déterminé par spectroscopie de RMN ^1H. [c] Caractéristiques du PE−Ene utilisé dans ces réactions thiol-ène.

Ces observations montrent d'une part que l'amorçage de la réaction thiol-ène par le DMPA a bien lieu et qu'il permet la formation de PE−COOH sans que d'autres produits secondaires (contenant des chaînes de PE) ne soient observés, et d'autre part, que le DMPA est un amorceur qui se décompose probablement trop rapidement. Ainsi, dans les premiers temps de la réaction, il se forme un flux important de radicaux permettant le bon déroulement de la réaction thiol-ène mais après 30 minutes de réaction, le flux de radicaux diminue considérablement et la formation de PE−COOH stagne.

Dans l'optique de diminuer la proportion en PE−Ene et d'augmenter celle en PE−COOH dans le produit final, il serait envisageable de réaliser d'autres expériences en ajoutant après 30 minutes voire une heure de réaction, à nouveau 1 équivalent de DMPA. Ces expériences n'ont cependant pas été conduites faute de temps.

2.2 Réaction avec d'autres composés thiols fonctionnels

Suite au succès de la réaction thiol-ène entre le PE−Ene et l'acide thioglycolique en présence d'AIBN, d'autres réactions thiol-ène mettant en œuvre diverses molécules possédant d'une part une fonction thiol indispensable à la réalisation de la réaction thiol-ène, et d'autre part un groupement d'intêret pour fonctionnaliser le polyéthylène ont été réalisées.

Ainsi, le 2-mercaptoethanol, le thioglycérol, le 3-chloropropanethiol, le mercaptoacétate de méthyle et la cystéamine ont été utilisés afin de synthétiser respectivement des chaînes de PE fonctionnalisées en leur extrémité par une ou deux fonctions alcool (PE−OH et PE−$(OH)_2$), par un atome de chlore (PE−Cl), par un ester (PE−COOMe) et par une fonction amine (PE−NH_2) (Figure 3.13).

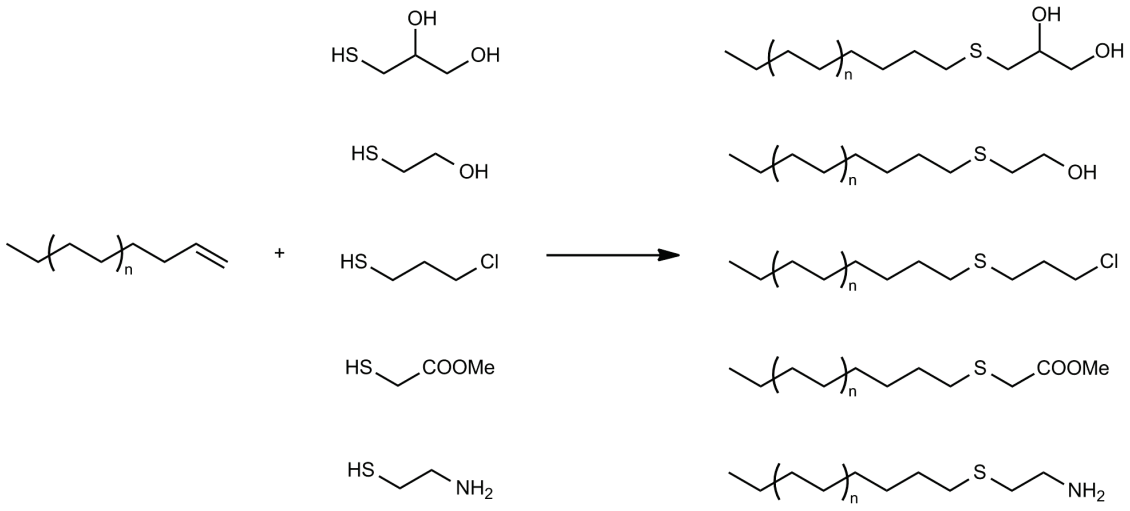


Figure 3.13 – Réaction thiol-ène entre le PE−Ene et différentes molécules possédant une fonction thiol.

Les réactions ont été effectuées dans le toluène (8 mL) à 85°C en utilisant 10 équivalents de molécules thiol et l'AIBN comme amorceur (0,5 éq.).

Après 7 heures de réaction, les polymères sont précipités dans le méthanol, récupérés sur fritté puis lavés à nouveau trois fois avant d'être séchés puis analysés par spectroscopie de RMN et par CES-HT.

2.2.1 Caractérisations des produits obtenus par spectroscopie de RMN

2.2.1.1 Réaction sur le 2-mercaptoethanol

Le spectre de RMN ^{1}H du produit obtenu révèle la complète disparition des signaux caractéristiques de la fonction vinyle tels que les multiplets à 4,90 et 5,70 ppm ainsi que le quadruplet à 1,95 ppm (Figure 3.14A).

De plus, quatre nouveaux signaux caractéristiques de la formation de PE−OH apparaissent. Ainsi, le triplet à 2,35 ppm noté 1 et le quintuplet à 1,50 ppm noté 2 correspondent respectivement aux protons des méthylènes de la chaîne de PE situés en position α et β de l'atome de soufre de la molécule attendue tandis que les deux triplets notés 3 et 4 dont les résonances apparaissent à 2,47 ppm et 3,47 ppm correspondent aux protons des méthylènes situés entre l'atome de soufre et la fonction alcool respectivement en position α et β de l'atome de soufre de la molécule attendue.

Pour confirmer l'efficacité de la réaction et la formation de PE−OH, des analyses par spectroscopie de RMN ^{13}C ont été effectuées (Figure 3.14B). Les signaux caractéristiques de la présence d'une fonction vinyle ont disparu pour laisser place aux signaux notés 1

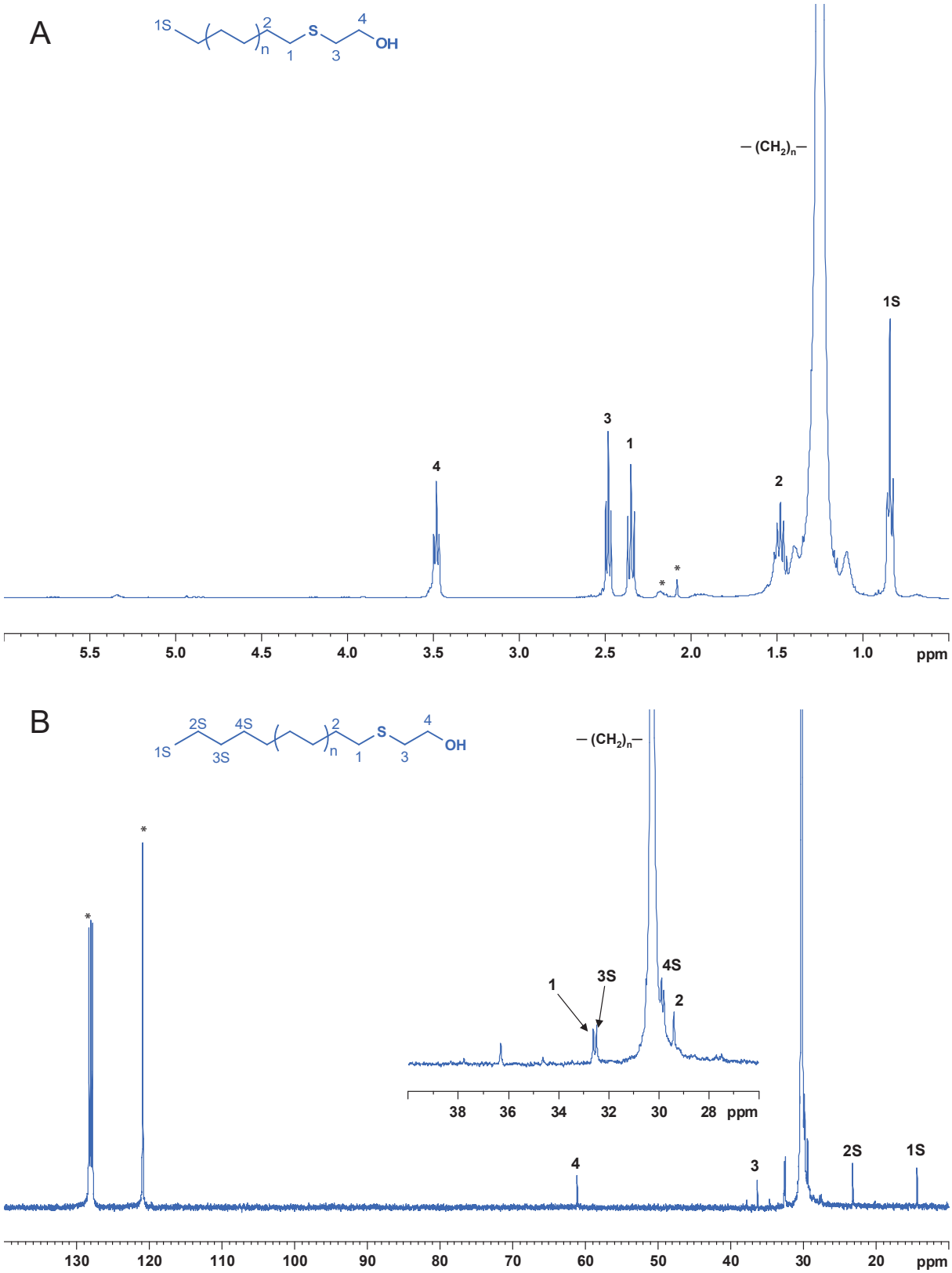


Figure 3.14 – Spectres de RMN ^{1}H (A) et ^{13}C (B, TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du produit obtenu suite à la réaction thiol-ène réalisée à 85°C entre le PE−Ene et le 2-mercaptoethanol (10 éq.) en présence d'AIBN (0,5 éq.) pendant 4 heures (JM183). ∗ : Impuretés du solvant.

à 32,7 ppm, 2 à 29,3 ppm, 3 à 36,3 ppm et 4 à 61 ppm, correspondant respectivement aux carbones en position α et β de part et d'autre de l'atome de soufre de la molécule attendue.

2.2.1.2 Réaction sur le thioglycérol

Le polymère obtenu après réaction du PE−Ene sur le thioglycérol ne montre aucun signal caractéristique de la fonction vinyle par spectroscopie de RMN ^{1}H (Figure 3.15A). Ceci est bel et bien la preuve qu'encore une fois, la totalité des fonctions vinyle présentes sur les chaînes de PE a réagi.

Comme attendu, des signaux caractéristiques de la formation d'un PE−$(OH)_2$ apparaissent. Le triplet à 2,35 ppm noté 1 et le quintuplet à 1,50 ppm noté 2 correspondent respectivement aux protons des méthylènes d'une chaîne PE situés en position α et β de l'atome de soufre. Le signal sortant à 2,45 ppm noté 3 correspondent aux protons des méthylènes en position α de l'atome de soufre du côté du thioglycérol tandis que les signaux notés 4 et 5 sont caractéristiques des protons situés sur les carbones en position α de chaque fonction alcool.

Afin de confirmer la formation de PE−$(OH)_2$, des analyses par spectroscopie de RMN ^{13}C ont été effectuées (Figure 3.15B). Elles révèlent d'une part la disparition de signaux caractéristiques de la présence d'une fonction vinyle, et d'autre part la présence de nouveaux signaux notés 1 à 5. Ainsi, les signaux caractéristiques des carbones de la chaîne de PE situés en position α et β de l'atome de soufre sont notés 1 et 2 et sortent respectivement 33,2 et 29,3 ppm. Le signal à 36,7 ppm noté 3 correspond au carbone en position α de l'atome de soufre du coté du thioglycérol alors que les signaux notés 4 et 5 et sortant à 71,0 et 66,0 ppm, correspondent aux carbones en position α de chaque fonction alcool de la molécule attendue.

2.2.1.3 Réaction sur le 3-chloropropanethiol

La Figure 3.16A représente le spectre de RMN ^{1}H du produit obtenu suite à la réaction thiol-ène réalisée à 85°C entre le PE−Ene et le 3-chloropropanethiol (10 éq.) en présence d'AIBN (0,5 éq.). Tout d'abord, les résonances à 1,95, 4,90 et 5,70 ppm correspondant aux protons en position α de la fonction vinyle et aux protons vinyliques disparaissent, signifiant que le PE−Ene est absent dans le produit final.

De plus, cinq nouveaux signaux sont visibles, traduisant le succès de la réaction thiol-ène entre le PE−Ene et le 3-chloropropanethiol et la probable formation de PE−Cl.

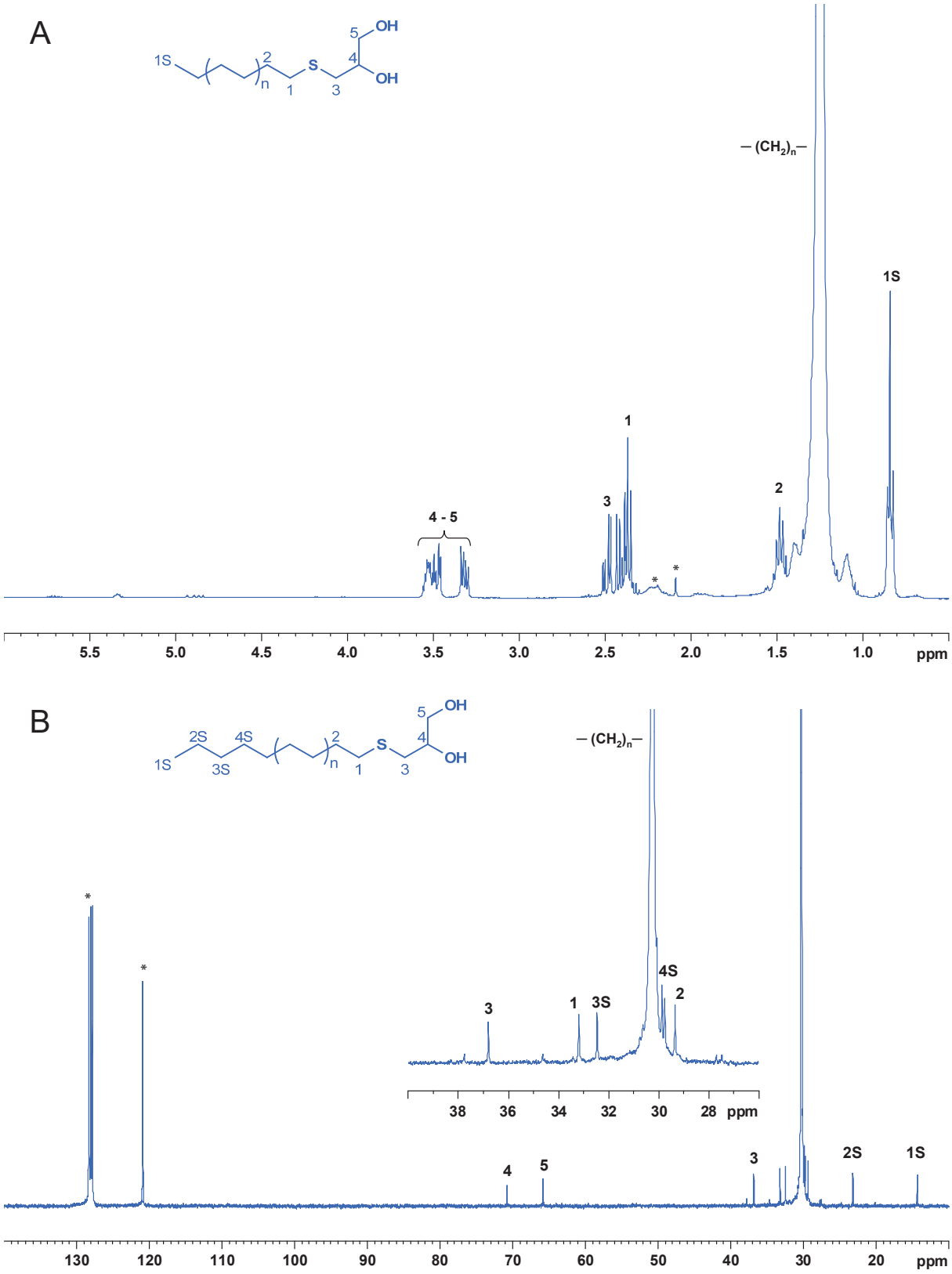


Figure 3.15 – Spectres de RMN ^{1}H (A) et ^{13}C (B, TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du produit obtenu suite à la réaction thiol-ène réalisée à 85°C entre le PE−Ene et le thioglycérol (10 éq.) en présence d'AIBN (0,5 éq.) pendant 4 heures (JM184). ∗ : Impuretés du solvant.

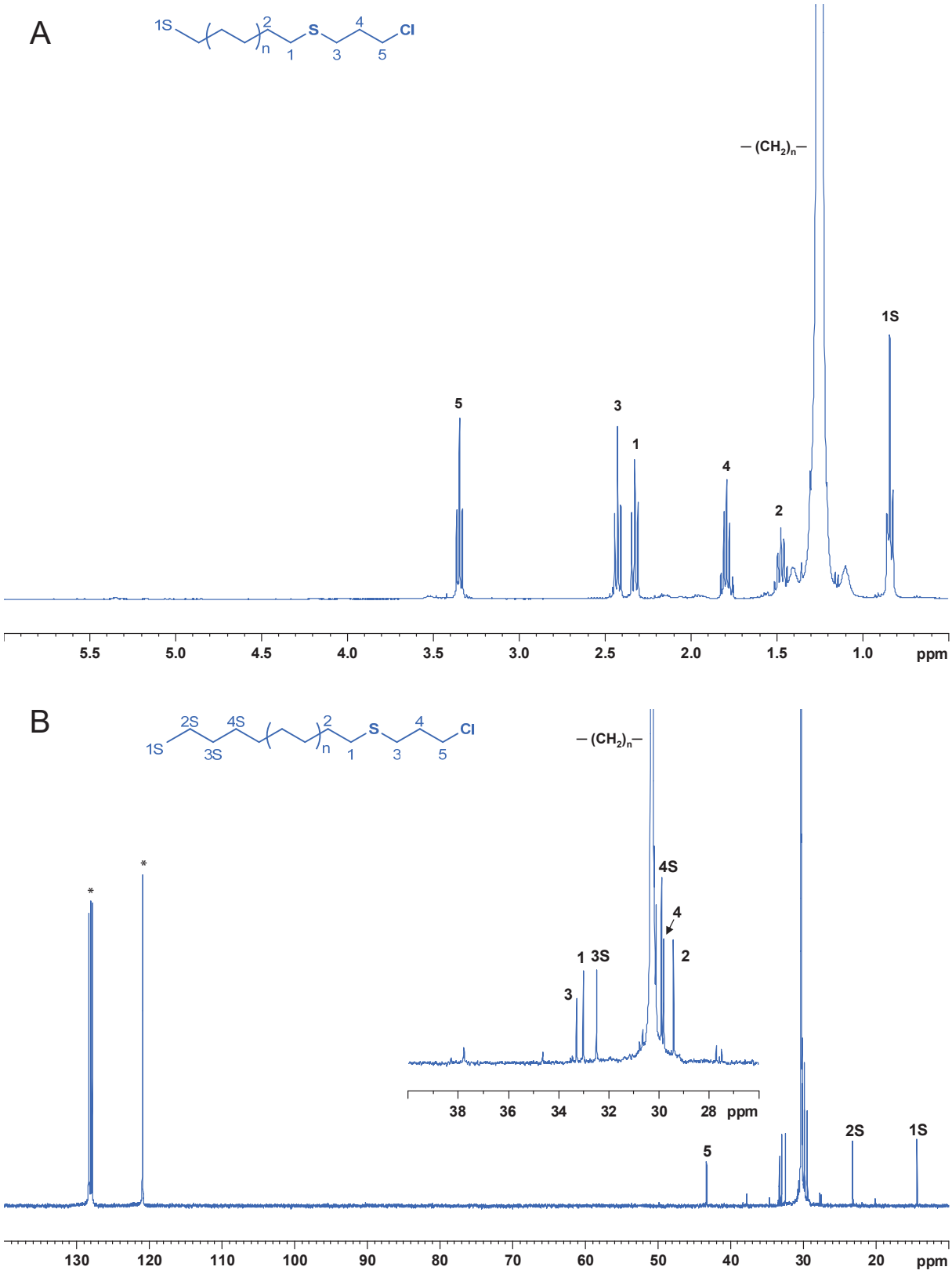


Figure 3.16 – Spectres de RMN ^{1}H (A) et ^{13}C (B, TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du produit obtenu suite à la réaction thiol-ène réalisée à 85°C entre le PE−Ene et le 3-chloropropanethiol (10 éq.) en présence d'AIBN (0,5 éq.) pendant 4 heures (JM210). ∗ : Impuretés du solvant.

Ainsi, les protons des méthylènes de la chaîne de PE situés en position α et β de l'atome de soufre dans la molécule désirée sortent sous forme d'un triplet noté 1 à 2,35 ppm et d'un quintuplet noté 2 à 1,45 ppm. Quant aux protons des trois méthylènes situés en position α,β et γ de l'autre côté de l'atome de soufre, ils sont respectivement caractérisés par un triplet noté 3 à 2,42 ppm, un quintuplet noté 4 à 1,80 ppm et un triplet noté 5 à 3,32 ppm.

Les analyses réalisées par spectroscopie de RMN ^{13}C (Figure 3.16B) confirment les observations faites par RMN ^{1}H puisque cinq nouvelles résonances apparaissent. La présence de carbones de la chaîne de PE situés en position α et β de l'atome de soufre est caractérisée par les signaux à 33,0 ppm et 29,4 ppm notés 1 et 2, tandis que celle des carbones notés 3, 4 et 5 est respectivement confirmée par les résonances à 33,3 ppm, 29,7 ppm et 43,5 ppm.

2.2.1.4 Réaction sur le mercaptoacétate de méthyle

En premier lieu, il est à noter que sur le spectre de RMN ^{1}H du produit obtenu après réaction du PE−Ene sur le mercaptoacétate de méthyle (Figure 3.17A), les résonances correspondant à la présence d'une fonction vinyle en extrémité des chaînes de PE (deux multiplets à 4,90 et 5,70 ppm et un quadruplet à 1,95 ppm) disparaissent laissant penser à la réussite de la réaction.

De plus, en remplacement de ces trois signaux, quatre résonances caractéristiques de la formation de PE−COOMe apparaissent. Ainsi, comme précédemment observé, le triplet à 2,50 ppm noté 1 et le multiplet à 1,50 ppm sont caractéristiques des protons de la chaîne de PE situés en position α et β de l'atome de soufre d'une chaîne fonctionnalisée en son extrémité par une fonction thioéther. D'ailleurs, le singulet noté 3 et sortant à 2,97 ppm correspond aux protons situés entre l'atome de soufre et la fonction ester alors que le singulet noté 4 et sortant à 3,47 ppm correspond aux protons de l'ester.

Pour confirmer la formation de ce PE−COOMe, une analyse par spectroscopie de RMN ^{13}C a été réalisée (Figure 3.17B).

Cinq nouveaux signaux caractéristiques de la formation de PE−COOMe apparaissent. Les carbones de la chaîne de PE situés en position α et β de l'atome de soufre sont caractérisés par la présence de deux signaux à 33,2 ppm et 29,2 ppm notés 1 et 2. Le signal à 33,6 ppm noté 3 correspond au carbone situé entre l'atome de soufre et la fonction ester tandis que les deux résonances correspondant à la fonction ester sortent à 51,0 et 170,0 ppm.

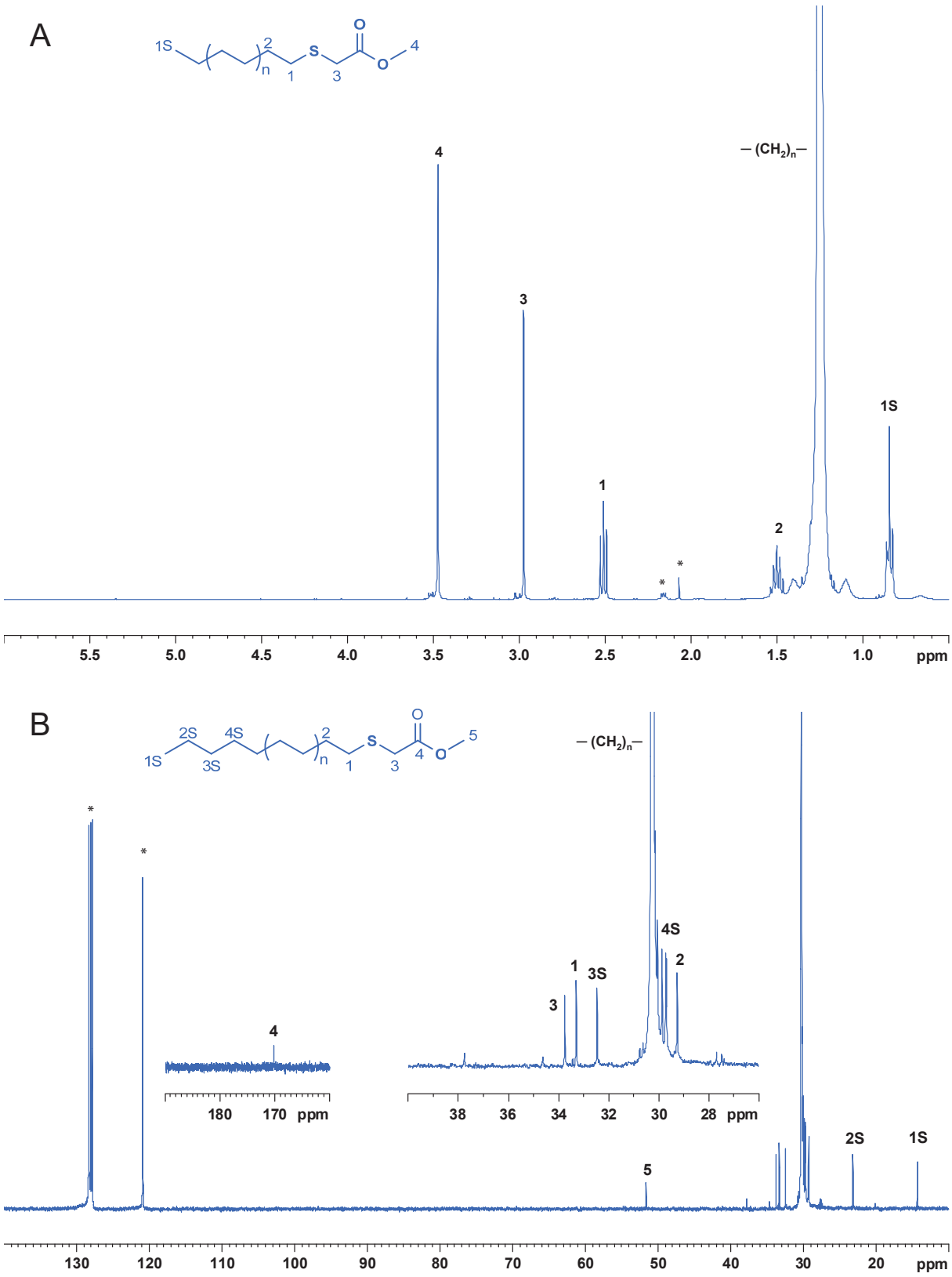


Figure 3.17 – Spectres de RMN ^{1}H (A) et ^{13}C (B, TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du produit obtenu suite à la réaction thiol-ène réalisée à 85°C entre le PE−Ene et le mercaptoacétate de méthyle (10 éq.) en présence d'AIBN (0,5 éq.) pendant 4 heures (JM194). ∗ : Impuretés du solvant.

2.2.1.5 Réaction sur la cystéamine

Contrairement aux précédentes réactions thiol-ène mettant en œuvre le PE−Ene, pour lesquelles les analyses par spectroscopie de RMN du produit obtenu révélaient la complète disparition des signaux caractéristiques de la fonction vinyle et l'apparition de nouveaux signaux liés à la formation du thioéther, le spectre de RMN ^{1}H du produit obtenu suite à la réaction thiol-ène réalisée à 85°C entre le PE−Ene et la cystéamine (10 éq.) en présence d'AIBN (0,5 éq.) est identique à celui du PE−Ene de départ. La réaction n'a donc pas eu lieu.

La réaction ayant été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment, seule la présence de la fonction amine sur la cystéamine peut être responsable de l'échec de la réaction.

Ces observations sont semblables à celles faites par Magenau et al. lors de la fonctionnalisation de chaînes PIB porteuses d'une fonction vinyle terminale par réaction thiol-ène en présence de diverses molécules dont la cystéamine.[6] Alors que les réactions étaient toutes quantitatives, seule la réaction avec la cystéamine n'avait pas donné lieu à la formation du thioéther désiré. Les auteurs avaient alors avancé l'hypothèse selon laquelle l'amine présente sur la cystéamine pourrait interagir avec le proton du thiol formant un cation ammonium et un anion thiolate ce qui rendrait impossible la formation de radicaux thiyles et le déroulement de la réaction thiol-ène selon un mécanisme radicalaire.

2.2.2 Récapitulatif des analyses

Alors que les analyses réalisées par spectroscopie de RMN ^{1}H permettent de quantifier le pourcentage de chaînes fonctionnalisées par le thioéther désiré (noté PE−SX) en comparant la valeur des intégrales des signaux caractéristiques de la formation du thioéther attendu avec l'intégrale des extrémités saturées (1S), les analyses par CES-HT permettent d'avoir accès aux masses molaires et aux dispersités des polymères obtenus. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.6. Ainsi, il apparaît, à l'exception de la réaction thiol-ène réalisée avec la cystéamine, que les réactions thiol-ène mettant en œuvre le PE−Ene sont toutes quasi quantitatives puisque les fonctionnalités calculées sont supérieures à 93%.

Ainsi, des polyéthylènes fonctionnalisés en extrémité de chaîne par une ou deux fonctions alcool, par un atome de chlore et par une fonction ester ont pu être synthétisés.

Tableau 3.6 – Masses molaires, dispersités et pourcentages des chaînes de PE fonctionnalisées par une fonction thioéther (PE−SX) suite à la réaction thiol-ène entre le PE−Ene et différentes molécules possédant une fonction thiol.

Nom	Thiol	M_ng.mol^{-1}[a]	$Đ$[a]	PE−SX (%)[b]
JM183	2-mercaptoethanol	1680	1,7	95,5
JM184	thioglycérol	1580	1„7	95,6
JM210	3-chloropropanethiol	1550	1,8	93,0
JM194	mercaptoacétate de méthyle	1580	1,7	94,1
JM185	cystéamine	1450	1,8	0

[a] Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE.[c] Pourcentage molaire de PE fonctionnalisé par le thioéther désiré déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H.

3 Conclusions

Au cours de ce chapitre, la modification de PE−SH et de PE−Ene a été entreprise grâce à l'utilisation de la réaction thiol-ène via un mécanisme radicalaire.

En premier lieu, afin de synthétiser un polyéthylène fonctionnalisé en extrémité par une fonction alcool PE−OH, des réactions ont été réalisées entre le PE−SH et l'alcool allylique en présence d'AIBN mais l'efficacité de la réaction n'a pas été celle escomptée en raison de réactions secondaires qui ont grandement défavorisé l'obtention de PE−OH. L'alcool allylique a alors été remplacé par l'undéc-10-èn-1-ol.

Obtenant de meilleurs résultats, une étude a été réalisée sur l'influence de la quantité d'AIBN mise en jeu dans la réaction thiol-ène sur l'obtention de PE−OH. Ceci a permis de montrer que le flux de radicaux tout au long de la réaction ne devait être ni trop fort, afin d'éviter la formation de produits secondaires par réaction de recombinaison entre des radicaux thiyles et des radicaux provenant de l'amorceur, et ni trop faible, afin d'éviter la présence résiduelle de PE−SH dans le produit final. Deux autres amorceurs ont également été testés : le VAZO88, et un amorceur photosensible, le DMPA. Malgré toutes les réactions réalisées en faisant varier les conditions de réaction, il a été impossible d'obtenir plus de 55% de chaînes fonctionnalisées par une fonction alcool.

Simultanément à ces travaux, une collaboration a été mise en place avec le laboratoire IMP-LMBP de l'université Claude Bernard Lyon 1 dans le but de greffer de manière covalente des chaînes de PE−SH sur des nanotubes de carbone. Ces travaux n'ont pas été décrits dans ce chapitre. Cependant, ils ont permis de mettre en évidence

l'intérêt de cette chimie dans un domaine différent de la synthèse macromoléculaire. En utilisant comme amorceur le péroxyde de dicumyle et en effectuant la réaction à 160°C, la fonctionnalisation des nanotubes par PE−SH s'est avérée être un succès puisque les images réalisées par microscopie électronique à transmission montrent clairement l'obtention de nanotubes uniformément revêtus d'une couche de polymère, confirmant le greffage des chaînes de PE sur ces derniers (Figure 3.18).

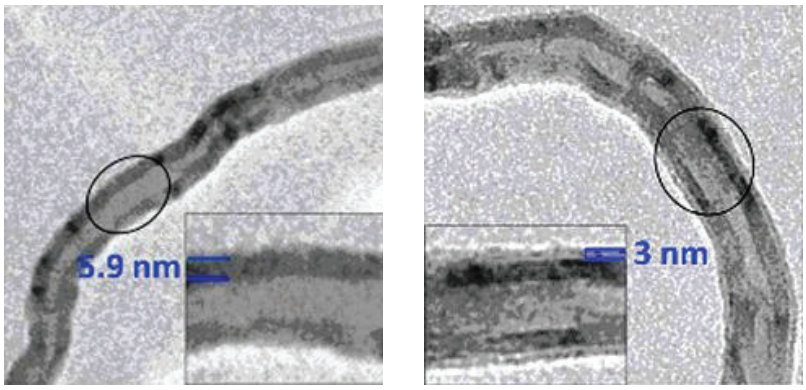


Figure 3.18 – Images réalisées par microscopie électronique à transmission des nanotubes de carbone avant (gauche) et après (droite) greffage des chaînes PE−SH.

Ces travaux ont donné lieu à la rédaction d'une publication : Synthesis of polyethylene-grafted multiwalled carbon nanotubes via a peroxide-initiating radical coupling reaction and by using well-defined TEMPO and thiol end-functionalized polyethylenes, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2011**, *49*, 957-965 (Annexe B.5, p.249

Dans la deuxième partie de ce chapitre, le PE−Ene, obtenu directement par polymérisation catalytique par coordination-insertion en utilisant le complexe phosphinoénolate de nickel, a été mis en œuvre dans des réactions thiol-ène en présence d'acide thioglycolique afin de synthétiser des chaînes de PE fonctionnalisées en leur extrémité par une fonction acide carboxylique. Contrairement aux résultats obtenus précédemment, la réaction s'est montrée très efficace avec l'obtention quasi quantitative d'un PE−COOH (fonctionnalité de 95%).

Par ailleurs, une étude a été réalisée en modifiant plusieurs paramètres de la réaction tels que la quantité d'acide thioglycolique mise en jeu, le solvant utilisé ou encore le type d'amorceur utilisé en testant le DMPA.

Face au succès d'une telle réaction, de nouvelles réactions thiol-ène ont été réalisées en présence de diverses molécules et d'AIBN. Les réactions se sont révélées être quasi

quantitatives à l'exception de celle entreprise avec la cystéamine. Elles ont ainsi permis de synthétiser de nouveaux polyéthylènes fonctionnels tels que des PE−OH, PE−$(OH)_2$, PE−Cl et PE−COOMe.

4 Références bibliographiques

[1] S. S. Sengupta, J. S. Parent, *Polym. Eng. Sci.* **2006**, *46*, 480–485.

[2] S. J. Oh, D. R. Kinney, W. Wang, P. L. Rinaldi, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2602–2607.

[3] K. Iio, K. Kobayashi, M. Matsunaga, *Polymers for Advanced Technologies* **2007**, *18*, 953–958.

[4] M. Uygun, M. A. Tasdelen, Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 103–110.

[5] C. Boyer, A. Granville, T. P. Davis, V. Bulmus, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3773–3794.

[6] A. J. D. Magenau, J. W. Chan, C. E. Hoyle, R. F. Storey, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 831–833.

Chapitre 4

Synthèse de nouveaux polyéthylènes fonctionnels utilisant la nucléophilie de la fonction thiol

Les travaux mentionnés dans ce chapitre ont fait l'objet de deux publications

Block copolymers via macromercaptan initiated ring opening polymerization, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2011**, *49*, 803-813 (Annexe B.4, p.237)

Polyethylene end functionalization using thia Michael addition chemistry. Use of well-defined thiol end functionalized polyethylenes, soumise à *Macromolecules* (Annexe B.8, p.275)

Après s'être intéressé à la modification de PE−SH et PE−Ene en utilisant la réaction thiol-ène en présence de radicaux, ce chapitre est consacré à leur modification en utilisant le caractère nucléophile de la fonction thiol afin de synthétiser de nouveaux matériaux à base de polyéthylène.

La réaction d'addition 1,4 de type thiol-Michael fait partie des réactions utilisant le caractère nucléophile des composés thiols. Comme précédemment décrit dans le chapitre bibliographique, elle fait intervenir d'une part une molécule possédant une fonction thiol et d'autre part une molécule possédant une fonction vinyle activée par un groupement donneur d'électrons.

Ainsi, si les PE−Ene synthétisés possédant une fonction vinyle non activée, ne peuvent pas être utilisés dans ce type de réaction, les PE−SH sont d'excellents candidats. La première partie de ce chapitre sera donc consacrée à la synthèse de macromonomères à base de PE tandis que la seconde partie se concentrera sur l'obtention de copolymères à blocs contenant un bloc PE.

1 Synthèse de macromonomères

Afin de synthétiser des macromonomères à base de PE, des réactions thiol-Michael ont été réalisées entre le PE−SH et des molécules contenant à la fois une fonction acrylate et une fonction méthacrylate.

La fonction acrylate étant beaucoup plus réactive que la fonction méthacrylate en raison d'une distribution de charges électroniques plus favorable,[1,2] la réaction thiol-Michael devrait se dérouler préférentiellement sur celle-ci formant des chaînes de PE porteuses en leur extrémité d'une fonction méthacrylate.

La première molécule testée est le méthacrylate de 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyle (AHPMA, Figure 4.1).

1.1 Utilisation de l'AHPMA

Comme mentionné dans l'étude bibliographique, la réaction thiol-Michael nécessite la présence de catalyseurs tels que des amines primaires ou secondaires, ou des phosphines.

Le domaine étant complètement vierge, nous ne disposons pas de références quant à l'utilisation de chaînes de PE porteuses d'une fonction thiol en extrémité dans des réactions thiol-ène de ce type. Ainsi, les premières expériences ont consisté en l'utilisation de trois catalyseurs différents que sont l'octylamine, la triphénylphosphine (PPh_3) et la

tributylphosphine (PBu_3) afin de comparer leur efficacité dans ces réactions.

Les réactions ont été effectuées en plaçant dans un pilulier en verre le PE−SH (200 mg), l'AHPMA (1,5 éq.) et le catalyseur dans 8 mL de toluène. Le milieu a ensuite été placé sous argon puis chauffé à 85°C pendant 5 heures en vue d'obtenir un méthacrylate de PE (Figure 4.1).

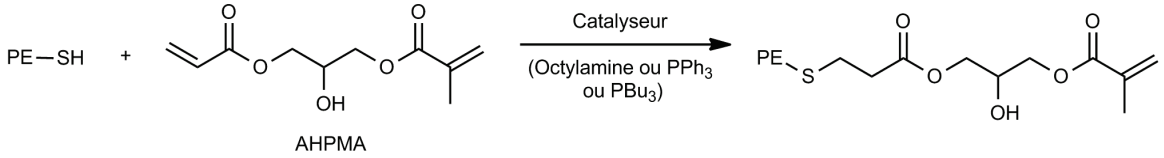


Figure 4.1 – Réaction thiol-Michael entre le PE−SH et l'AHPMA en présence de différents catalyseurs.

Après 5 heures de réaction, les polymères sont précipités, récupérés sur fritté avant d'être lavés et séchés. Des analyses par CES-HT et par spectroscopie de RMN ^{1}H sont effectuées pour déterminer d'une part les caractéristiques du polymère, et d'autre part pour quantifier la proportion de PE−SH résiduel dans le produit final ainsi que la proportion de chaînes fonctionnalisées notées PE−F.

Les résultats de ces analyses sont résumés dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 – Influence du type et de la quantité de catalyseur sur la réaction thiol-Michael entre le PE−SH et l'AHPMA.

Noms	Catalyseur	Eq.[a]	M_n[b] g.mol^{-1}	$Đ$[b]	PE−SH[c] (%)	PE−F[c] (%)
JM97[d]	-	-	1250	1,4	88	-
JM166[d]	-	-	1220	1,2	90	-
JM215[e]	Octylamine	0,05	1220	1,4	84	0
JM216[e]	Octylamine	1	1220	1,4	84	0
JM217[e]	PPh_3	1	1240	1,4	85	0
JM221[f]	PBu_3	1	1160	1,4	0	90
JM220[f]	PBu_3	0,5	1190	1,4	0	90
JM219[f]	PBu_3	0,1	1200	1,5	3	85

[a] Rapport molaire [Catalyseur]/[SH]. [b] Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. [c] Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H. [d] Caractéristiques des PE−SH utilisés dans ces réactions thiol-ène. [e] Réaction réalisée en utilisant le PE−SH JM97. [f] Réaction réalisée en utilisant le PE−SH JM166.

En premier lieu, il apparaît que quelle que soit la quantité d'octylamine présente dans le milieu réactionnel (0,05 ou 1 éq.), la réaction thiol-Michael n'a pas lieu. En effet, les analyses effectuées sur les polymères finaux révèlent qu'ils sont similaires au PE−SH

initial (M_n = 1220 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,4, fonctionnalité –SH = 85%).

Face à cet échec, l'octylamine a été remplacée un catalyseur de type phosphine tel que PPh_3. En effet, d'après les travaux réalisés par Lowe et son équipe relatant l'influence du catalyseur dans une réaction thiol-Michael modèle entre l'acrylate d'hexyle et l'hexane-1-thiol,[3] les catalyseurs de type phosphine sont généralement plus efficace que les catalyseurs de type amine. Cependant, le résultat obtenu est identique aux précédentes expériences.

Finalement, une réaction thiol-Michael a été entreprise en utilisant un équivalent de PBu_3. En effet, PBu_3 se révèle être un catalyseur beaucoup plus efficace que PPh_3.[3,4] Dans ce cas, le spectre de RMN ^{1}H révèle la disparition complète de PE−SH dans le produit final (Figure 4.2). Il est également intéressant de mentionner que la pureté de l'AHPMA de départ, molécule commerciale, n'est pas très élevée puisque la région entre 5,20 et 6,50 ppm correspondant aux protons vinyliques comporte plusieurs résonances non attribuables à l'AHPMA.

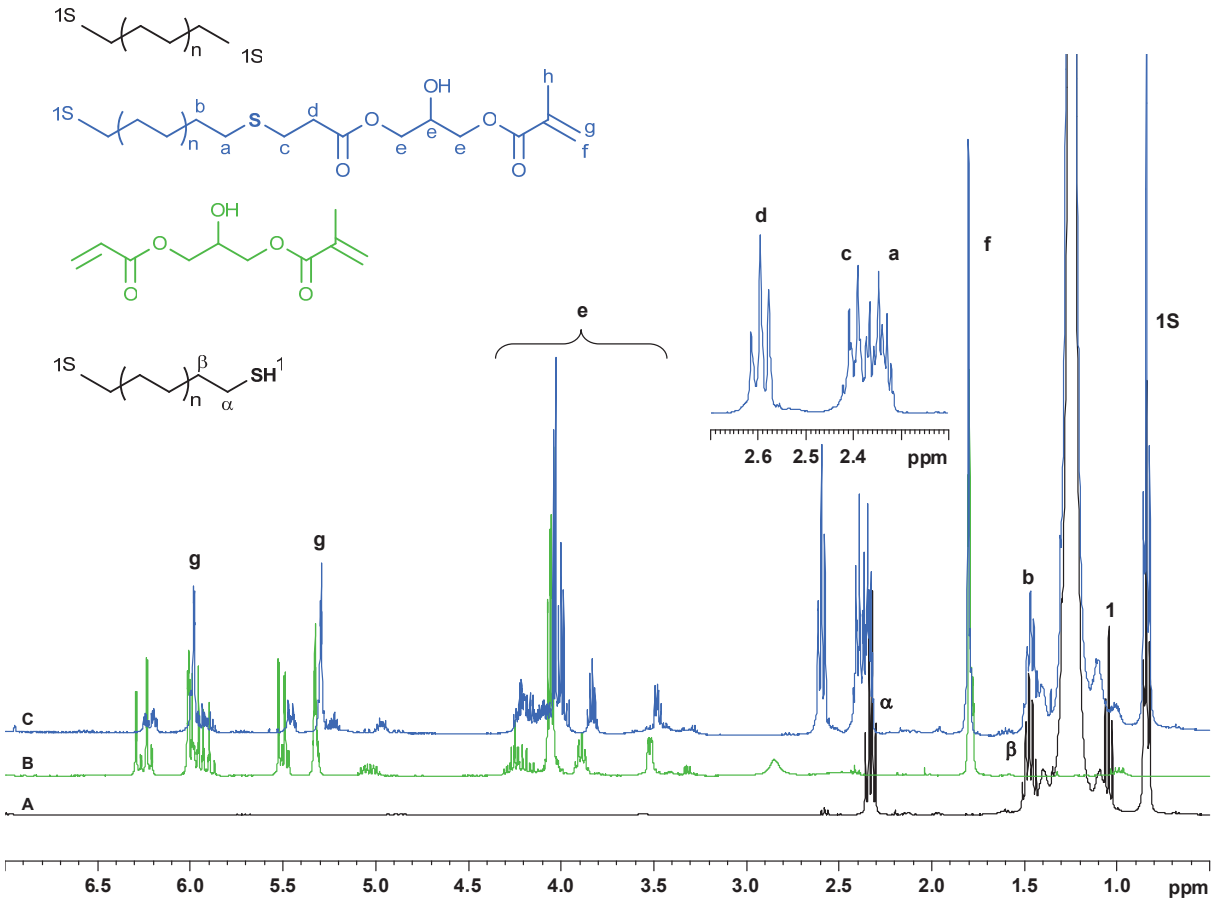


Figure 4.2 – Spectres de RMN ^{1}H (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du PE−SH (A, JM166), de l'AHPMA (B) et du polymère obtenu après la réaction thiol-ène réalisée à 85°C pendant 5 heures entre le PE−SH et l'AHPMA en présence d'un équivalent de PBu_3 (C, JM221).

Dans le polymère final, en plus des résonances attendues de la chaîne principale du PE (méthyle terminal à 0,95 ppm et méthylènes à 1,20 ppm), les signaux correspondants aux protons vinyliques de la fonction méthacrylate sont observés (notés g) et légèrement décalés par rapport à ceux présents dans l'AHPMA. Bien qu'en très faible quantité, nous observons également les protons vinyliques du groupement acrylate. Ces observations, ainsi que la présence des résonances notées e et les nouvelles résonances entre 2,20 et 2,70 ppm qui pourraient être attribuées à la formation de la liaison thioéther attendue (protons a, c et d), sont compatibles avec une réaction réussie qui cependant semble être non quantitative. En effet, la présence d'épaulements sur plusieurs résonances, notamment sur celles des protons notés a, c et d (voir agrandissement Figure 4.2), suggère la formation d'un produit secondaire dont la structure est peu différente du produit attendu (déplacements chimiques proches).

Néanmoins, en comparant la valeur de ces intégrales à l'intégrale des méthyles terminaux, il apparaît que la totalité des chaînes liées à une fonction thiol avant la réaction est dorénavant fonctionnalisée (PE−F).

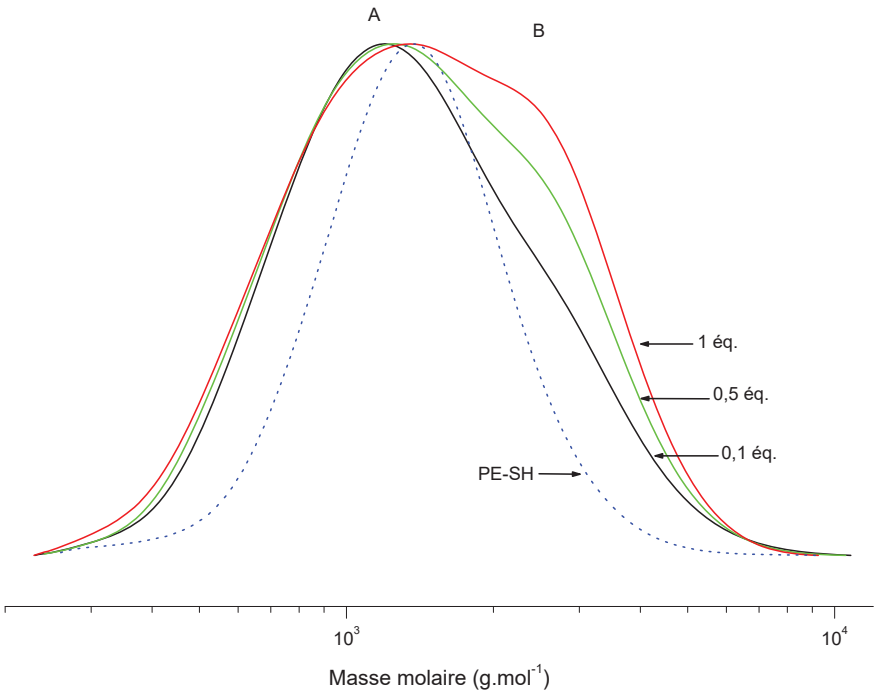


Figure 4.3 – Distributions de masses molaires obtenues par analyses CES-HT du PE−SH initial (JM166) et des polyéthylènes obtenus après réaction thiol-ène entre le PE−SH et l'AHPMA (1,5 éq.) en présence de 0,1 (JM219), 0,5 (JM220) et 1 équivalent de PBu_3 (JM221), calibration PE.

La réaction thiol-Michael étant catalytique, deux autres expériences ont été réalisées en utilisant de plus faibles quantités de catalyseur (0,1 et 0,5 éq.). A chaque fois, il semble

d'après les analyses par spectroscopie de RMN ^{1}H que le PE−SH soit effectivement consommé dans une réaction thiol-Michael puisque la proportion de PE−SH résiduel n'est au maximum que de 3% en présence de 0,1 équivalent de PBu_3 (expérience JM219, Tableau 4.1).

Sans approfondir les interprétations des spectres de RMN ^{1}H , les polymères obtenus ont été examinés par CES-HT (Figure 4.3).

Les analyses correspondantes confirment les résultats des analyses de RMN ^{1}H qui montraient la présence de plusieurs produits de réaction. En effet, deux populations de chaînes dont les masses molaires au pic sont respectivement de l'ordre de 1100 g.mol^{-1} (Population notée A) et 2500 g.mol^{-1} (Population notée B) sont obtenues.

Afin d'avoir accès aux masses molaires et aux dispersités de ces différentes populations, une déconvolution de chaque distribution de masses molaires a été effectuée à l'aide du logiciel Origin 7.5 (Figure 4.4).

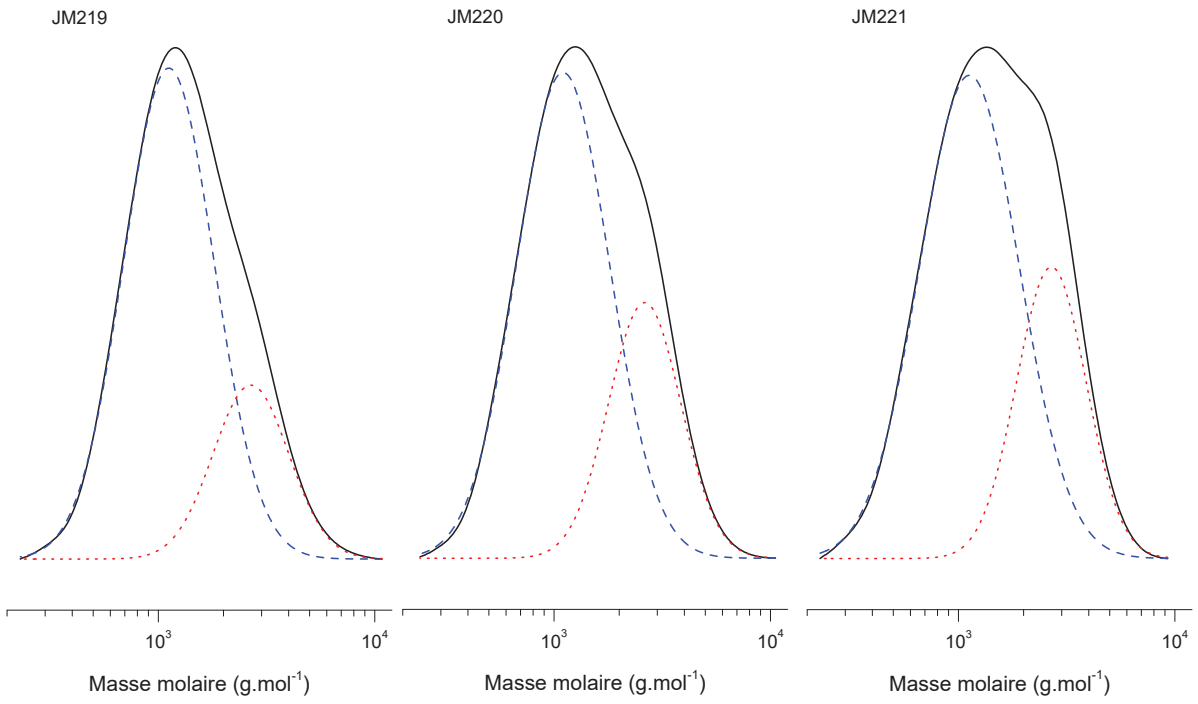


Figure 4.4 – Distributions de masses molaires obtenues par analyses CES-HT des polymères synthétisés par réaction thiol-Michael entre le PE−SH et l'AHPMA (1,5 éq.) en présence de 0,1 (JM219), 0,5 (JM220) et 1 équivalent de PBu_3 (JM221) avant (–) et après déconvolution (Population A (- -), population B (...)).

Cette méthode a également permis d'évaluer la proportion de chacune des populations dans les polymères obtenus en comparant les aires de chaque pic.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 – Influence de la quantité de PBu_3 sur la réaction thiol-Michael entre le PE−SH et l'AHPMA en termes de masses molaires et de dispersités obtenus avant et après déconvolution.

Noms	M_n[a] g.mol^{-1}	$Đ$[a]	Population A			Population B			Coefficient de détermination (R^2)[b] %
			M_n[b] g.mol^{-1}	$Đ$[b]	Aire[b] %	M_n[b] g.mol^{-1}	$Đ$[b]	Aire[b] %	
JM219	1200	1,4	770	1,3	77,2	2080	1,2	22,8	99,99
JM220	1190	1,4	740	1,3	70,9	2080	1,2	29,1	99,98
JM221	1160	1,4	720	1,3	70,3	2160	1,2	29,7	99,97

[a]Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE.
[b]Déterminée par régression gaussienne de la courbe obtenue par CES-HT à l'aide du logiciel Origin 7.5.

Ainsi, il apparaît que la population A présente une masse molaire moyenne en nombre M_n d'environ 750 g.mol^{-1} pour une dispersité de 1,3, que la population B présente une M_n d'environ 2400 g.mol^{-1} pour une dispersité de 1,1 et que plus la quantité en PBu_3 est importante, plus la proportion de chaînes appartenant à la population B augmente passant de 23 à 30%.

Par conséquent, la masse molaire des chaînes de la population B est deux fois plus élevée que la masse molaire du PE−SH initial ce qui laisse à penser que des réactions autres que la réaction thiol-Michael envisagée, ont eu lieu.

Comme molaire double peuvent provenir de réaction de couplage entre deux chaînes PE−SH pour former des disulfures. Cependant, d'après les analyses effectuées par spectroscopie de RMN ^{1}H (Figure 4.2), il n'apparaît aucun triplet à 2,58 ppm caractéristique de la présence de protons de méthylènes de la chaîne PE situés en position α de l'atome de soufre dans un composé de type disulfure comme observé dans les chapitres précédents.

Comme déjà noté, d'autres signaux apparaissent sur le spectre de RMN ^{1}H proche des résonances des protons notés a, c et d. Ainsi, nous avons supposé que la réaction thiol-Michael puisse non seulement avoir lieu sur la fonction acrylate comme attendu mais aussi et dans une moindre mesure sur la fonction méthacrylate conduisant à l'obtention d'une deuxième population (Figure 4.5). Cependant, dans ce cas le signal correspondant aux protons notés b' devrait apparaître sous la forme d'un doublet ce qui

ne semble pas être le cas.

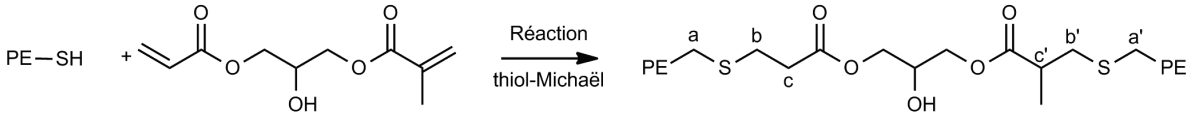


Figure 4.5 – Réaction supposée se produire entre le PE−SH et l'AHPMA expliquant la présence d'une deuxième population de chaînes par CES-HT.

Néanmoins, afin de vérifier cette hypothèse, une réaction témoin mettant en œuvre le PE−SH et 5 équivalents de méthacrylate de méthyle en présence de PBu_3 a été réalisée en utilisant les mêmes conditions expérimentales. Les analyses du polymère obtenu révèlent que la réaction thiol-Michael n'a pas lieu.

Pour corréler les observations réalisées par CES-HT et RMN ^{1}H, d'autres réactions mettant en œuvre le PE−SH, une quantité fixe de PBu_3 (0,1 éq), ainsi qu'une quantité variable d'AHPMA (de 1 à 5 éq.) ont été réalisées. Les polymères obtenus ont été analysés par CES-HT et par spectroscopie de RMN ^{1}H. Les résultats sont résumés dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 – Influence de la quantité d'AHPMA sur la réaction thiol-Michael entre le PE−SH et l'AHPMA.

Noms	Eq. AHPMA[a]	M_n[b] g.mol^{-1}	$Đ$[b]	PE−SH[c] (%)	PE−F[c] (%)
JM166	-	1220	1,2	90	-
JM230	1	1270	1,5	10	72
JM231	1,25	1230	1,4	5	80
JM219	1,5	1200	1,4	3	85
JM232	2	1110	1,3	2	87
JM235	3	1060	1,3	0	89
JM236	4	1050	1,3	0	90
JM237	5	1050	1,3	0	90

[a] Rapport molaire [AHPMA]/[SH]. [b] Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. [c] Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H. [d] Caractéristiques du PE−SH utilisé dans ces réactions thiol-ène.

D'après les analyses réalisées par spectroscopie de RMN ^{1}H, il apparaît nécessaire d'utiliser au minimum 3 équivalents d'AHPMA pour obtenir quantitativement des chaînes de PE fonctionnalisées (PE−F).

Les distributions de masses molaires obtenues par analyses CES-HT des différentes

expériences réalisées en présence de 1 à 5 équivalents d'AHPMA sont données à la Figure 4.6.

Sauf pour les expériences réalisées avec 3, 4 ou 5 équivalents d'AHPMA, les distributions de masses molaires observées présentent systématiquement un épaulement correspondant à une population ayant une masse molaire au pic environ deux fois plus élevée que la masse molaire au pic de la population principale. Il apparaît dans ce cas, que plus la quantité en AHPMA est faible et plus l'épaulement est important.

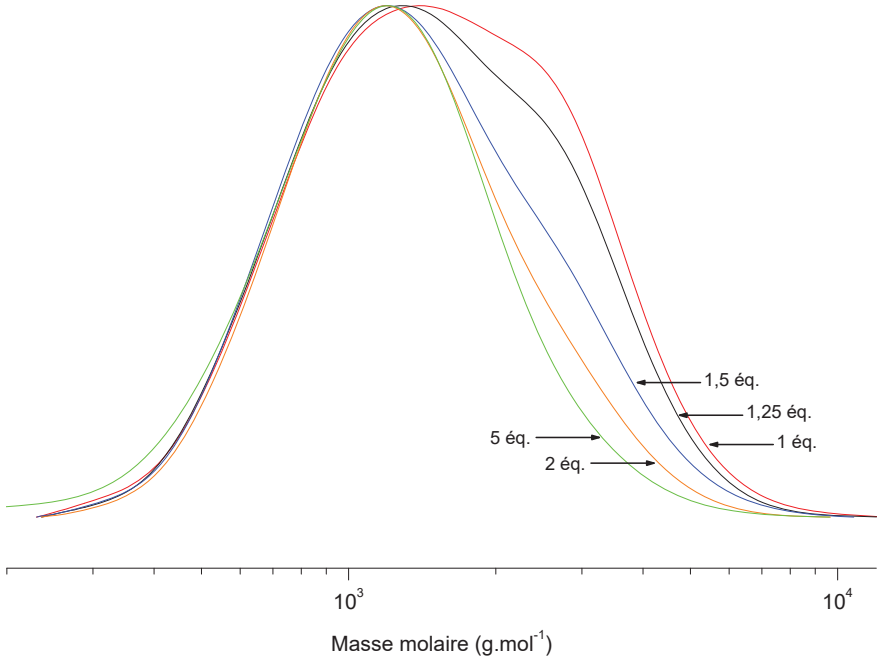


Figure 4.6 – Distributions de masses molaires obtenues par analyses CES-HT des polyéthylènes obtenus après réaction thiol-ène entre le PE−SH et différentes quantités d'AHPMA en présence de PBu_3 (0,1 éq.), calibration PE.

Comme précédemment, une déconvolution a été réalisée sur chaque distribution de masses molaires afin de déterminer la masse molaire, la dispersité et la proportion de chaque population dans les produits obtenus (Tableau 4.4).

Ainsi, en augmentant la quantité d'AHPMA de 1 à 2 équivalents, la proportion de chaînes présentant une masse d'environ 2100 $g.mol^{-1}$ diminue de 36 à 9%.

Des analyses de spectrométrie de masse MALDI ToF ont été entreprises sur le polymère récupéré après réaction thiol-Michael entre le PE−SH et 2 équivalents d'AHPMA (Figure 4.7). Bien que cette technique ne soit pas normalement utilisée pour l'analyse de polyéthylène en raison de l'absence de groupes ionisables, l'introduction

Tableau 4.4 – Influence de la quantité d'AHPMA sur les populations de chaînes des polymères obtenus avant et après régression.

Noms	M_n [a] g.mol^{-1}	$Đ$ [a]	Population A			Population B			Coefficient de détermination (R^2) [b] %
			M_n [b] g.mol^{-1}	$Đ$ [b]	Aire [b] %	M_n [b] g.mol^{-1}	$Đ$ [b]	Aire [b] %	
JM230	1270	1,5	2080	1,2	36,2	760	1,3	63,8	99,98
JM231	1230	1,4	2150	1,2	29,9	770	1,3	70,1	99,98
JM219	1200	1,4	2080	1,2	22,8	770	1,3	77,2	99,99
JM232	1110	1,3	2480	1,1	9,2	800	1,3	90,2	99,99

[a] Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE.
[b] Déterminée par régression gaussienne de la courbe obtenue par CES-HT à l'aide du logiciel Origin 7.5.

d'une fonction polaire peut conduire à la cationisation du polymère.[5]

L'obtention d'un spectre d'une grande qualité est la preuve d'une part qu'une cationisation efficace (Ag^+) des chaînes de PE a eu lieu, et d'autre part que les chaînes de PE sont fonctionnalisées.

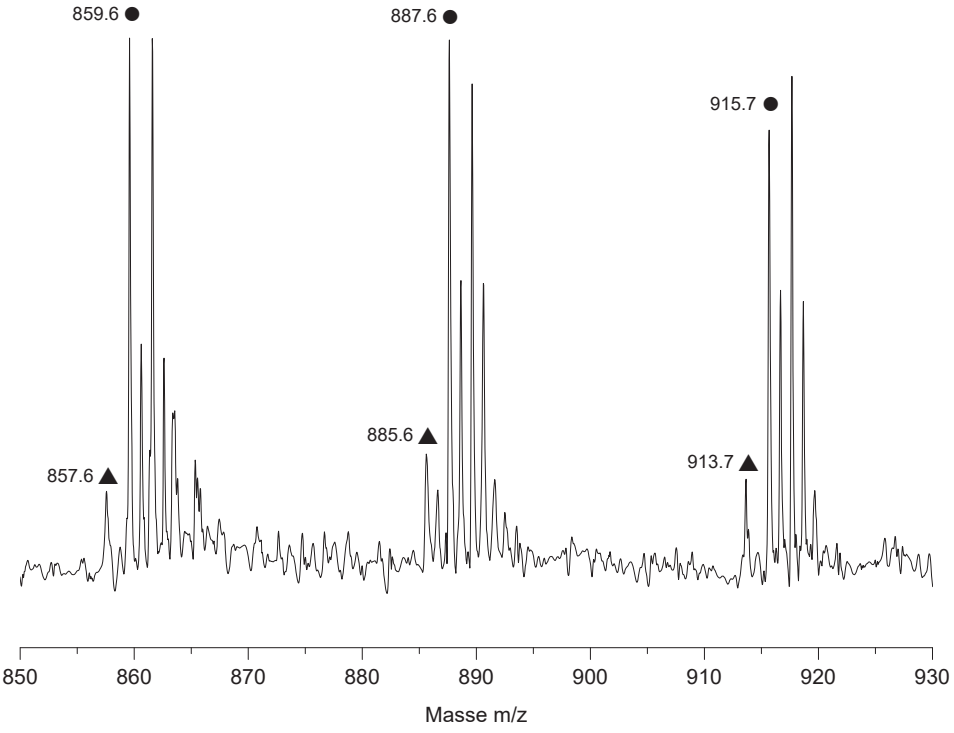


Figure 4.7 – Agrandissement du spectre de spectrométrie de masse MALDI ToF de l'échantillon JM232 à m/z = [850-930]. Matrice THAP, Mode reflectron.

Le spectre obtenu est cohérent avec la structure du PE puisque la différence entre deux distributions de la population la plus intense est de 28,0 g.mol^{-1} ce qui correspond à la masse molaire du motif répétitif éthylène (–CH_2–CH_2– = 28,03 g.mol^{-1}).

Cependant, nous observons la présence de deux populations. La population notée • correspond parfaitement à la distribution simulée de la structure attendue intégrant un groupe terminal méthacrylate (PE-AHPMA, Figure 4.8A). Alors que la population notée ▲, dont la différence entre deux distributions correspond également à la masse molaire du motif répétitif éthylène, pourrait correspondre aux structures chimiques indiquées sur la Figure 4.8C dont la distribution isotopique simulée est donnée sur la Figure 4.8B.

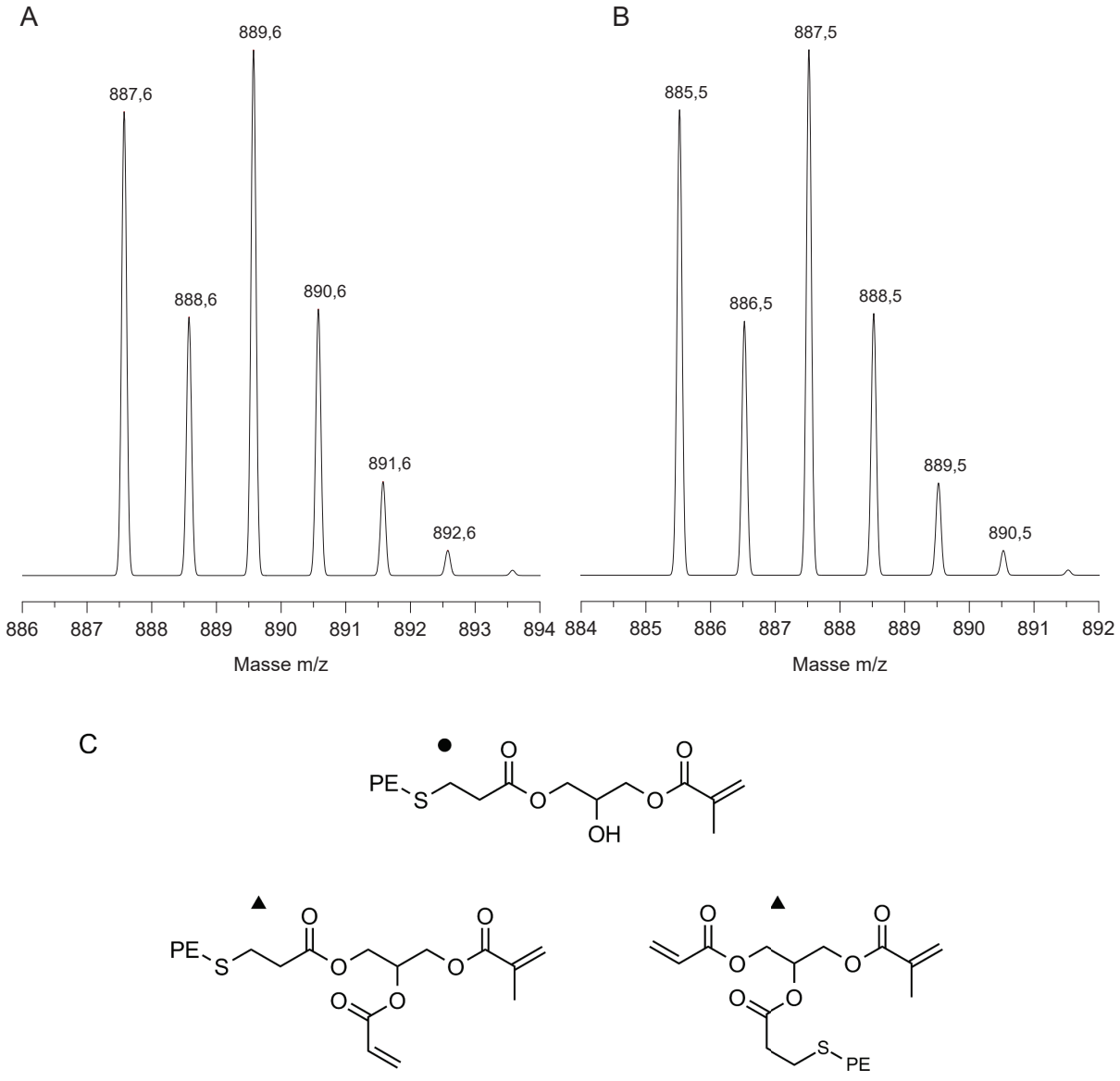


Figure 4.8 – Simulations via le logiciel Isopro 3.0 de (A) la distribution isotopique attendue de la population notée • pour un degré de polymérisation de 19 ($C_{48}H_{92}O_5S_1Ag_1$) et (B) la distribution isotopique attendue de la population notée ▲ pour un degré de polymérisation de 17 ($C_{47}H_{86}O_6S_1Ag_1$). C : Structures des populations • et ▲.

Comme les phosphines sont également connues pour catalyser des réactions de

trans-estérification,[6] la deuxième structure pourrait provenir de la trans-estérification de l'AHPMA (Figure 4.9) donnant un méthacrylate de 1,2-bis-(acryloyloxy)propyle (BAPMA) dans le cas où R serait une fonction acrylate.

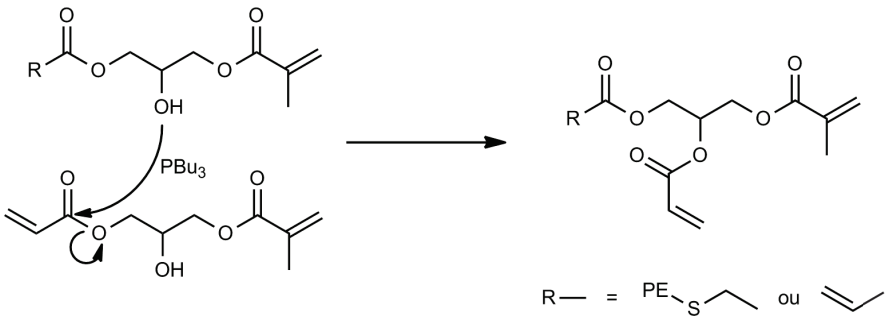


Figure 4.9 – Réaction de trans-estérification de l'AHPMA expliquant la formation de BAPMA et la présence de la population notée ▲.

Cette nouvelle molécule peut ensuite réagir avec un PE−SH selon une réaction thiol-Michael afin de former la deuxième structure observée par les analyses de spectrométrie de masse MALDI ToF. En fait, deux isomères sont possibles en fonction de la réaction du PE-SH avec une fonction acrylate.

Le BAPMA peut également réagir avec deux molécules de PE−SH pour former un produit présentant une masse molaire deux fois plus élevée (Figure 4.10). Il faut également noter que la réaction de trans-estérification peut se dérouler entre le PE−AHPMA obtenu par réaction thiol-Michael et une molécule d'AHPMA qui après une seconde réaction thiol-Michael avec PE−SH donnera le même produit.

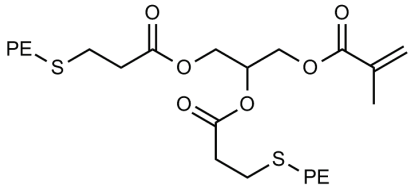


Figure 4.10 – Structure formée suite à la réaction de deux chaînes PE−SH sur le BAPMA.

Cependant, ce produit n'est pas visible sur les spectres MALDI ToF en raison de sa masse molaire qui est trop élevée. En effet, après avoir analysé plusieurs PE fonctionnels par spectrométrie de masse MALDI ToF,[5,7–10] il est difficile de faire voler des chaînes de PE dont la masse molaire est supérieure à 1500 g.mol^{-1}. En revanche, cette population est parfaitement visible lors des analyses CES-HT (Figure 4.3 et Figure 4.6).

Afin d'éviter la formation de produits secondaires par trans-estérification, la molécule

d'AHPMA a donc été remplacée par une molécule qui possède également une fonction acrylate et une fonction méthacrylate mais qui ne possède pas de fonction alcool, le méthacrylate de 2-(acryloyloxy)éthyle (AEMA).

1.2 Utilisation de l'AEMA

Pour synthétiser cette molécule, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA) a été mis à réagir sur le chlorure d'acryloyle en présence de NEt_3.

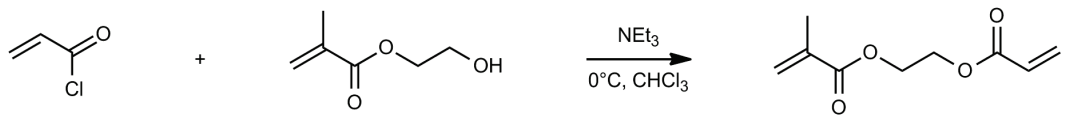


Figure 4.11 – Réaction entre l'AEMA et le chlorure d'acryloyle pour former l'AEMA.

Dans un flacon de 100 ml, l'HEMA (1 éq.) et la triéthylamine (1,2 éq.) sont dissous dans le chloroforme (60 mL) à 0 ° C. Le chlorure d'acryloyle (1,2 éq.) est alors ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel. Après une heure de réaction à 0°C, la solution est lavée deux fois avec 300 mL d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium puis la phase organique est récupérée et séchée sur $MgSO_4$. Le chloroforme résiduel est ensuite évaporé et le produit est analysé par spectroscopie de RMN ^{1}H (Figure 4.14B).

L'AEMA a été mis en œuvre dans des réactions thiol-Michael en présence de PE−SH et en utilisant PBu_3 comme catalyseur afin d'obtenir des chaînes de PE porteuses d'une fonction méthacrylate en extrémité notées PE−MA (Figure 4.12). Des expériences utilisant différentes quantités d'AEMA (1 à 5 éq.) ont ainsi été réalisées dans le toluène (8 mL) en présence de PE−SH (200 mg, M_n = 1220 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,2, fonctionnalité = 90%) et de PBu_3 (0,1 éq.).

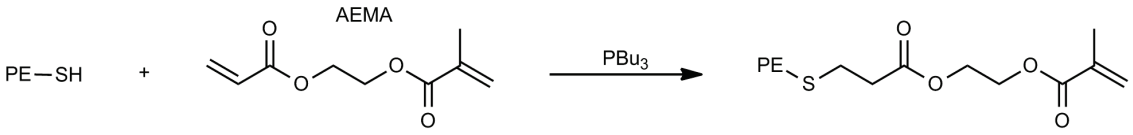


Figure 4.12 – Réaction thiol-Michael entre le PE−SH et l'AEMA en présence de PBu_3 (0,1 éq.).

Des analyses CES-HT et par spectroscopie de RMN ^{1}H ont ensuite été réalisées. Les distributions de masses molaires obtenues sont données sur la Figure 4.13.

Contrairement aux précédentes observations avec AHPMA, il n'apparaît qu'une seule et unique population quelle que soit la quantité d'AEMA utilisée lors de la réaction thiol-Michael.

Cela confirme ainsi que la présence d'une deuxième distribution de masses molaire observée sur les polymères obtenus après réaction thiol-Michael entre le PE−SH et l'AHPMA provient uniquement de la présence de la fonction alcool sur la molécule d'AHPMA.

Les analyses par spectroscopie de RMN ^{1}H confirment quant à elles l'efficacité de la réaction thiol-ène et l'obtention du macromonomère attendu. Contrairement aux spectres obtenus en présence d'AHPMA, toutes les résonances observées sont très bien résolues et leurs multiplicités correspondent à celles attendues (Figure 4.14). Toutefois, même en utilisant 5 équivalents

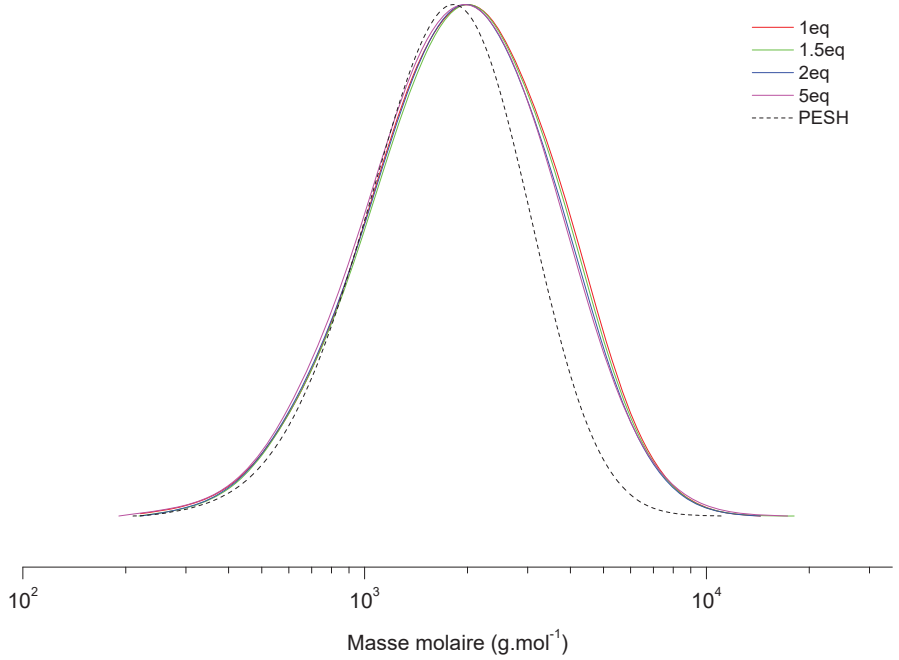


Figure 4.13 – Distributions de masses molaires obtenues par analyses CES-HT des polyéthylènes obtenus après réaction thiol-ène entre le PE−SH et l'AEMA en présence de PBu_3, calibration PE.

d'AEMA, près de 23% de chaînes sont encore pourvues d'une fonction thiol dans le polymère final. Ceci est en fort contraste avec les réactions effectuées avec l'AHPMA pour lesquels seulement 3 équivalents d'AHPMA étaient nécessaires pour consommer quantitativement le PE−SH. Cependant, dans le cas de l'AHPMA, il se peut que la présence de la fonction alcool modifie la densité électronique de façon à activer davantage la fonction acrylate

En concentrant le milieu réactionnel (4 mL de toluène au lieu de 8 mL, expérience JM350), la formation de PE−MA augmente de 50 à 61%. Afin d'améliorer l'efficacité de la réaction, un mélange de toluène et de DMSO a été utilisé au lieu du toluène pur. En effet, comme recommandé par Haddleton et al.,[11] l'utilisation de solvants polaires favorise la réaction thiol-Michael. Près de 70% de PE−MA sont obtenus tandis que 12% des chaînes sont encore porteuses d'une fonction thiol.

Tableau 4.5 – Influence de la quantité d'AEMA sur la réaction thiol-Michael entre le PE−SH et l'AEMA.

Noms	Eq. AEMA[a]	M_n[b] g.mol^{-1}	$Đ$[b]	PE−SH[c] (%)	PE−MA[c] (%)
JM254[d]	-	1220	1,2	90	-
JM314[d]	-	1260	1,3	90	-
JM299[e]	1	1560	1,5	47	35
JM300[e]	1,5	1570	1,5	35	47
JM301[e]	2	1560	1,5	30	50
JM302[e]	5	1520	1,5	23	57
JM350[f]	2	1200	1,3	22	61
JM352[g]	2	1220	1,3	12	70
JM351[h]	2	1230	1,3	0	85

[a] Rapport molaire [AEMA]/[SH]. [b] Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. [c] Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H. [d] Caractéristiques du PE−SH utilisé dans ces réactions thiol-ène. [e] Réaction réalisée en utilisant le PE−SH JM254, 8 mL de toluène et 0,1 éq. de PBu_3. [f] PE−SH JM314, 4 mL de toluène et 0,1 éq. de PBu_3. [g] PE−SH JM314, toluène/DMSO (3 mL/1 mL) et 0,1 éq. de PBu_3. [h] PE−SH JM314, toluène/DMSO (3 mL/1 mL) et 0,5 éq. de PBu_3.

Afin de convertir autant que possible le PE−SH en macromonomère désiré, une dernière expérience (JM351) a été réalisée en augmentant la quantité de phosphine de 0,1 à 0,5 équivalent. Comme le montre le spectre de RMN ^{1}H (Figure 4.14), des signaux caractéristiques de la présence de la fonction thiol en extrémité de chaîne du PE disparaissent (le quadruplet à 2,35 ppm, le quintuplet à 1,45 ppm ou encore le triplet à 1,05 ppm), ainsi que des signaux caractéristiques de la fonction acrylate (entre 5,70 et 6,30 ppm).

Il apparaît également d'autres signaux prouvant la formation de chaînes de PE porteuses d'une fonction méthacrylate en extrémité tels que :

- le triplet à 2,38 ppm et le quintuplet à 1,45 ppm correspondant aux protons des méthylènes de la chaîne PE, notés a et b, et situés en position α et β de l'atome de soufre
- les triplets à 2,42 et 2,62 ppm correspondant aux protons des méthylènes, notés c et d, situés entre l'atome de soufre et la fonction ester
- le singulet à 4,25 ppm correspondant aux protons des méthylènes, notés e et f, et situés entre la fonction ester et la fonction méthacrylate
- ainsi, que les signaux caractéristiques de la fonction méthacrylate comme les singulets à 5,30 et 6,00 ppm correspondant aux protons vinyliques notés g ou encore le singulet à 1,82 ppm correspondant au méthyle noté h.

Sur la base de ce spectre, et à l'aide des valeurs des intégrales des différents signaux, près de 85% des chaînes possèdent à leur extrémité une fonction méthacrylate (Tableau 4.5).

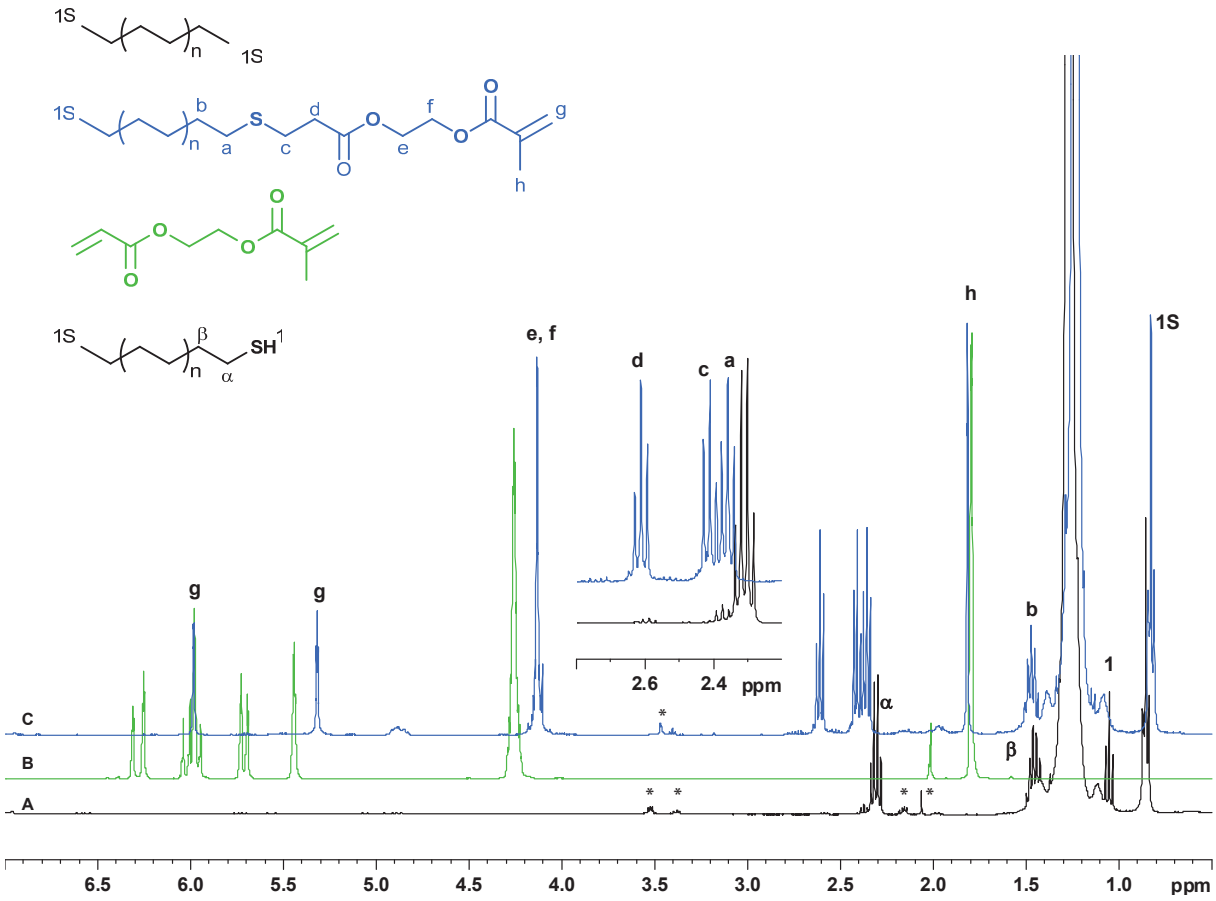


Figure 4.14 – Spectres de RMN ^{1}H (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du PE−SH (A, JM314), de l'AEMA (B) et du polymère obtenu après la réaction thiol-ène réalisée à 90°C pendant 3 heures entre le PE−SH et l'AEMA en présence d'un équivalent de PBu_3 (C, JM351). ∗ : Impuretés du solvant.

Par conséquent, la réaction thiol-Michael s'avère être une voie très intéressante pour fonctionnaliser des chaînes porteuses d'une fonction thiol (PE−SH). Cependant, la faible réactivité des alkyles thiol combinée à la faible solubilité des chaînes de polyéthylène fait que des conditions inhabituelles de cette réaction doivent être ajustées afin d'obtenir le produit désiré avec un taux de fonctionnalisation maximum.

Nous rappellerons enfin que ce travail de synthèse de macromonomères à base de PE repose uniquement sur la différence de réactivités des fonctions acrylate et méthacrylate.

1.3 Utilisation d'ICEM

Afin de produire des macromonomères à base de PE, une alternative à la réaction thiol-Michael entre le PE−SH et l'AEMA consiste en la réaction de la fonction thiol sur une fonction isocyanate.

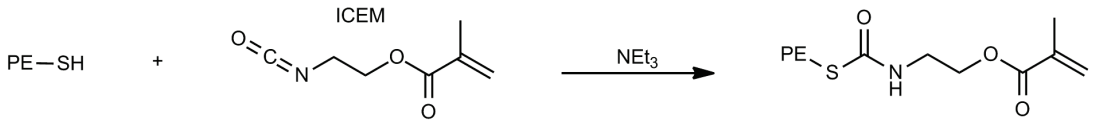


Figure 4.15 – Synthèse d'un macromonomère à base de PE suite à la réaction thiol-isocyanate entre le PE−SH et l'ICEM.

S'inspirant des travaux de Lowe et son équipe,[12] qui rapportent l'utilisation de cette chimie pour fonctionnaliser de manière très efficace des chaînes de PDEAm en extrémité, le PE−SH (200 mg, M_n = 1400 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,4, fonctionnalité = 89%) a été mis à réagir sur le méthacrylate de 2-isocyanatoéthyle (ICEM, 1,8 éq.), en présence de NEt_3 (Figure 4.15). La réaction a été effectuée dans le toluène (8 mL) à 85°C pendant 6 heures.

Le polymère a ensuite été récupéré par précipitation, séché puis analysée par spectroscopie de RMN ^{1}H et par CES-HT afin de le comparer au PE−SH initial.

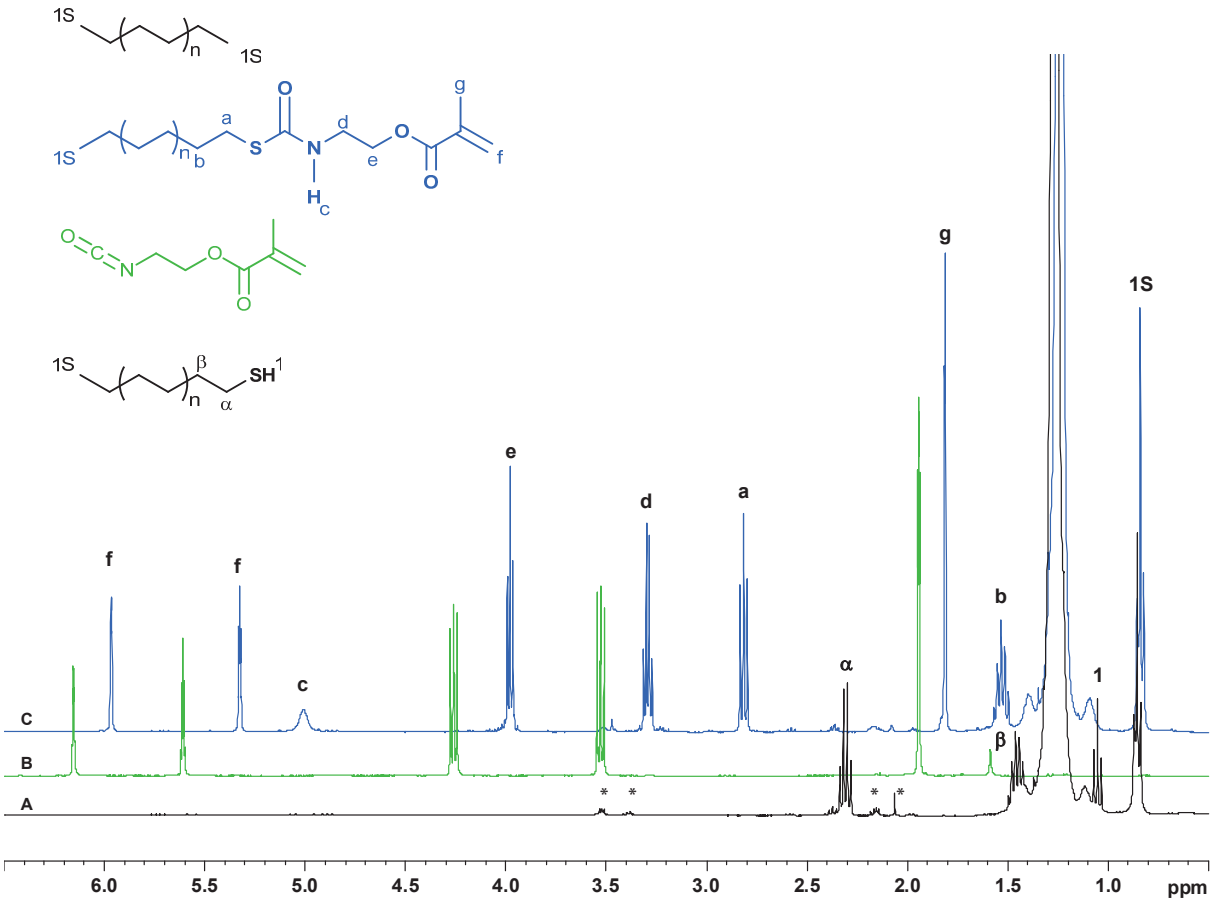


Figure 4.16 – Spectres de RMN ^{1}H (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du PE−SH (A, JM251), de l'ICEM (B) et du polymère obtenu après la réaction thiol-isocyanate réalisée à 85°C pendant 6 heures entre le PE−SH et l'ICEM en présence de NEt_3 (C, JM269). ∗ : Impuretés du solvant.

La réaction s'avère être très efficace puisque le spectre de RMN ^{1}H révèle la disparition complète des résonances correspondant au PE−SH dans le produit récupéré (Figure 4.16).

De plus, de nouvelles résonances caractéristiques de la formation de la structure désirée apparaissent. Ainsi, le triplet à 2,80 ppm et le quintuplet à 1,50 ppm correspondent aux protons des méthylènes de la chaîne PE notés a et b, et situés en position α et β de l'atome de soufre. Le proton de la fonction amide noté c, sort sous forme d'un large signal autour de 5,00 ppm. Le quadruplet à 3,30 ppm et le triplet à 4,00 ppm correspondent aux protons des méthylènes, notés d et e, et situés en position α et β de l'atome d'azote. Enfin, les résonances correspondant à la fonction méthacrylate sont observables à 1,80, 5,30 et 5,95 ppm.

En utilisant les intégrales correspondantes et en les comparant avec la valeur de l'intégrale des protons notés 1S, il apparaît que la réaction thiol-isocyanate est quantitative puisque 89% des chaînes sont dorénavant liées à une fonction méthacrylate par une liaison thiocarbamate.

Le distribution de masses molaires obtenue par analyses CES-HT révèle la présence d'une seule population de chaînes (Figure 4.17, M_n = 1220 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,4).

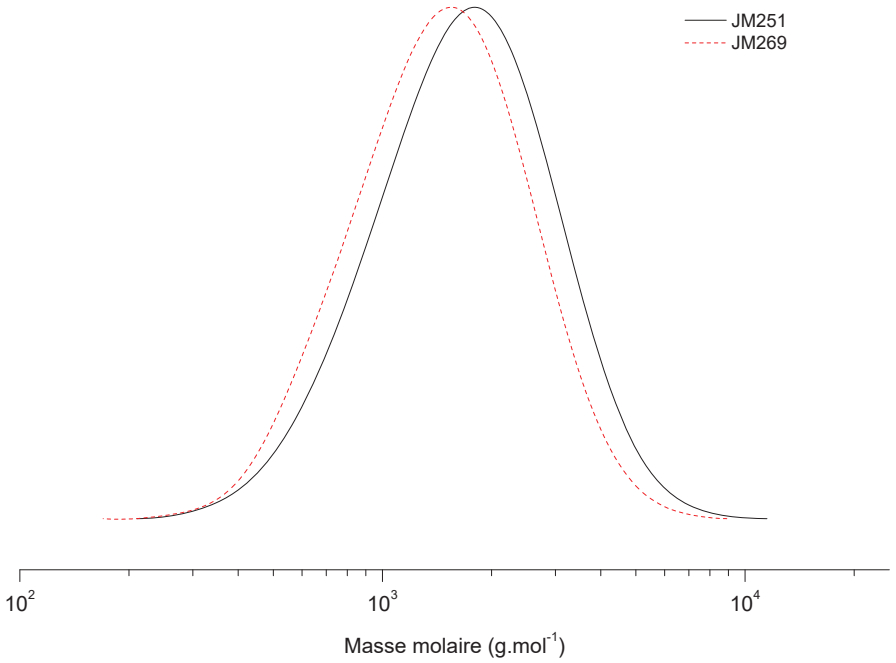


Figure 4.17 – Distributions de masses molaires obtenues par analyses CES-HT du PE−SH initial (JM251) et du polyéthylène obtenu après réaction thiol-isocyanate entre le PE−SH et l'ICEM en présence de NEt_3 (JM269), calibration PE.

Cependant, cette distribution est très légèrement décalée vers les basses masses molaires par rapport à la distribution du PE−SH initial. Ceci peut uniquement provenir de l'introduction

de la fonction méthacrylate en extrémité des chaînes de PE, laissant penser que les chaînes se comportent différemment en solution (volume hydrodynamique plus faible, pelote statistique plus compacte).

2 Synthèse de copolymères à blocs

Après avoir synthétisé des macromonomères à base de PE en se servant de la réaction thiol-Michael ou de la réaction thiol-isocyanate, la deuxième partie de ce chapitre s'intéresse à la synthèse de copolymères à blocs polaire/apolaire possédant à la fois une chaîne de PE et un polymère polaire.

Ainsi, des synthèses de copolymères à blocs de type PE-*b*-POE, PE-*b*-PMMA et PE-*b*-PLA ont été testées en utilisant respectivement d'une part, des réactions thiol-Michael en faisant intervenir un acrylate de POE commercial (POEA) et un PMMA synthétisé par CCTP ou via, et d'autre part le PE−SH comme amorceur de la polymérisation anionique du D,L-lactide.

2.1 Réactions de type thiol-Michael

2.1.1 Utilisation de POEA

En utilisant le même mode opératoire que précédemment décrit lors des réactions thiol-Michael réalisées en présence d'AHPMA et d'AEMA, une réaction a été effectuée entre un PE−SH (M_n = 1400 g.mol^{-1}) sur un POEA commercial (M_n = 480 g.mol^{-1}) en présence de PBu_3 comme catalyseur dans le toluène (8 mL) à 85°C afin d'obtenir un copolymère à blocs PE-*b*-POE (Figure 4.18).

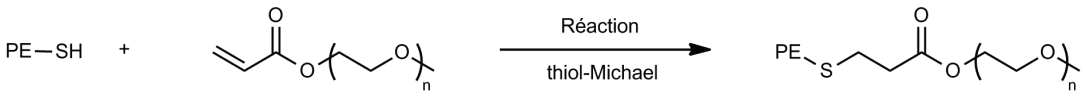


Figure 4.18 – Synthèse d'un copolymère à blocs PE-*b*-POE par réaction thiol-Michael entre un PE−SH et un POEA en présence de PBu_3.

Afin de ne pas utiliser une quantité trop importante de POEA, une première expérience a été réalisée en présence de 1,5 équivalents de POEA. Après 6 heures de réaction, du méthanol est ajouté au milieu réactionnel afin de faire précipiter les chaînes de polyéthylène. Plusieurs étapes de filtration et de lavage sont également effectuées afin de supprimer l'excès de POEA résiduel. Ensuite, des analyses du polymère obtenu sont effectuées par spectroscopie de RMN ^{1}H afin de déterminer la proportion de copolymère à blocs formée. Il apparaît ainsi que près de

12% des chaînes de PE sont liées à une chaîne de POE. En revanche, près de 73% d'entre elles sont encore munies d'une fonction thiol (Tableau 4.6).

Tableau 4.6 – Influence de la quantité de POEA, de PBu_3 et du temps de réaction sur la réaction thiol-Michael entre le PE−SH et le POEA.

Noms	POEA[a]	Cata.[b]	Temps (h)	M_n[c] g.mol^{-1}	$Đ$[c]	PE−SH[d] (%)	PE-*b*-POE[d] (%)
JM234	1,5	0,1	6	-	-	73	12
JM266	5	0,5	6	1150	1,4	19	65
JM267	5	0,5	24	1160	1,4	3	84

[a] Rapport molaire [POEA]/[SH]. [b] Rapport molaire [Catalyseur]/[SH]. [c] Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. [d] Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H.

La quantité de POEA a alors été augmentée de 1,5 à 5 équivalents et celle de PBu_3 de 0,1 à 0,5 équivalent. Dans ce cas, il est intéressant de noter qu'une fois séché, le produit récupéré n'a plus du tout l'aspect d'une poudre comme le PE−SH utilisé mais ressemble plutôt à un film suggérant la modification chimique du PE. Cette observation visuelle est confirmée par les analyses spectroscopie de RMN ^{1}H puisque dorénavant près de 65% des chaînes de PE sont liées à un segment POE. Cependant, près de 19% des chaînes sont encore porteuses d'une fonction thiol.

Afin de supprimer totalement la présence résiduelle de PE−SH dans le produit final, une dernière réaction a été réalisée en augmentant le temps de réaction de 6 à 24 heures.

Nous remarquons tout d'abord, sur le spectre de RMN ^{1}H du polymère obtenu (Figure 4.19), la quasi complète disparition des signaux correspondants aux protons du PE−SH notés 1, α et β, ainsi que la disparition des signaux correspondants aux protons de la fonction acrylate du POEA démontrant qu'il n'y a pas de POEA résiduel.

De plus, quatre nouvelles résonances, notées a à d, correspondent aux protons des méthylènes situés en position α et β de l'atome de soufre dans la structure désirée. Des signaux caractéristiques du POE comme le singulet à 3,10 ppm attribué au méthyle terminal, le massif entre 3,30 et 3,50 ppm correspondant aux protons de la chaîne POE, notés f et g, et le triplet à 4,10 ppm correspondant aux protons du méthylène de la chaîne POE situés en position α de la fonction ester sont observables.

Cette analyse permet donc d'affirmer que, dans ces conditions, la réaction thiol-Michael mène quantitativement à l'obtention de copolymères à blocs PE-*b*-POE.

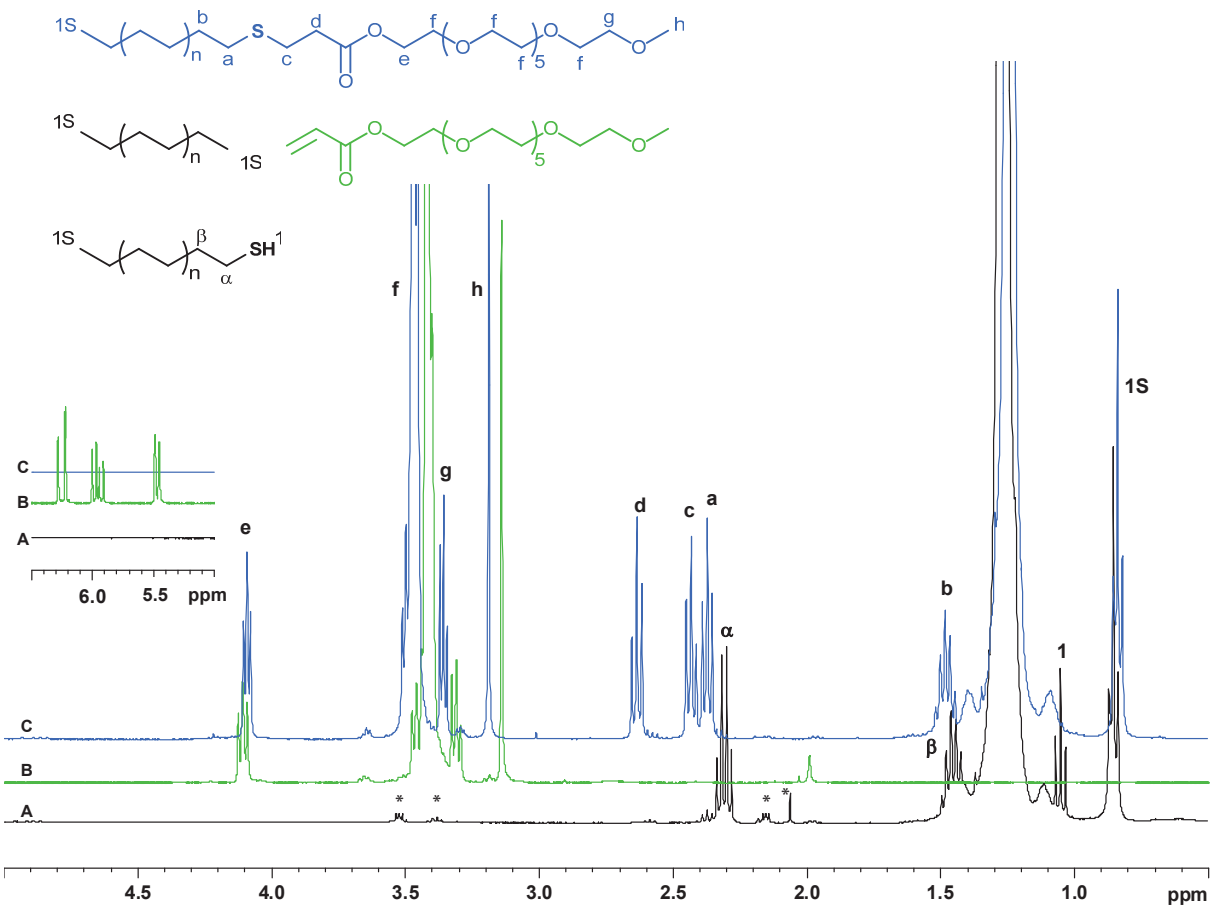


Figure 4.19 – Spectres de RMN ^{1}H (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du PE−SH (A, JM251), du POEA (B) et du polymère obtenu après la réaction thiol-Michael réalisée à 85°C pendant 24 heures entre le PE−SH et le POEA en présence de PBu_3 (C, JM267). $*$: Impuretés du solvant.

Pour confirmer le formation de ce copolymère à blocs, des analyses CES-HT sont effectuées (Figure 4.20).

Comme il a déjà été montré par spectroscopie de RMN ^{1}H, il est clair que le PE−SH n'est pas présent dans le produit final. Toutefois, la distribution de masses molaires du copolymère à blocs est décalée vers des masses molaires inférieures (M_n = 1150 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,4) à celles du PE−SH initial (M_n = 1400 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1,4). La présence du segment POE est responsable de ce comportement insolite. En effet, l'analyse CES-HT du POEA seul montre que celui-ci est retenu sur les colonnes (pas de signal). Le segment POE présent dans le copolymère à blocs peut alors se comporter de la même manière ce qui expliquerait l'obtention d'une population présentant de plus faibles masses molaires que le PE−SH initial.

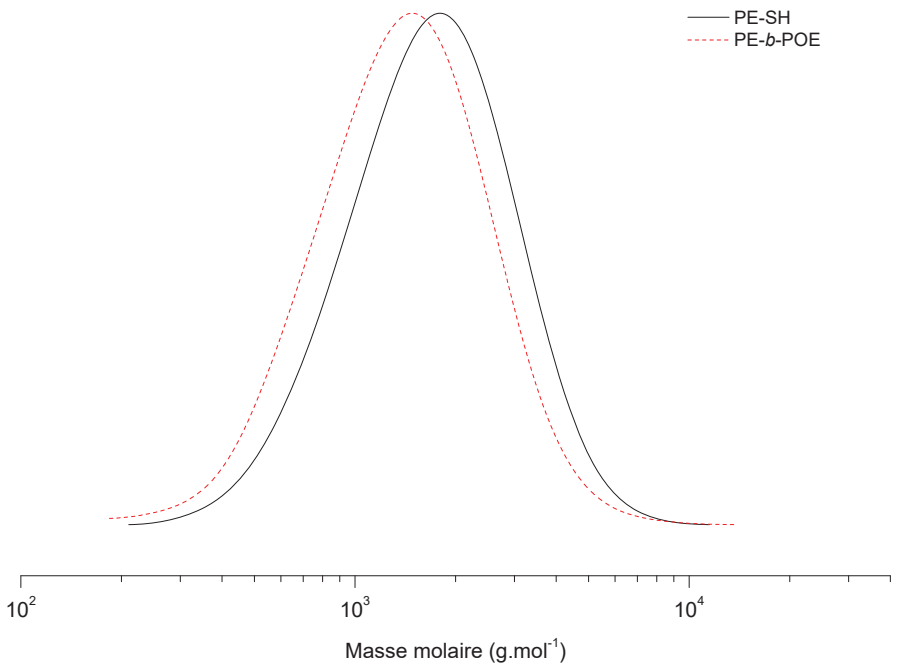


Figure 4.20 – Distributions de masses molaires obtenues par analyses CES-HT des polyéthylènes obtenus après réaction thiol-ène entre le PE−SH et le POEA en présence de PBu_3, calibration PE.

2.1.1.1 Optimisation des conditions de réaction

Même si la réaction thiol-Michael fonctionne parfaitement, une étude concernant l'optimisation des conditions de réactions a été réalisée, tant la quantité de POEA mise en jeu est importante (350 mg) au regard de la quantité de PE−SH (200 mg).

De plus, dans l'optique de réaliser des réactions thiol-Michael faisant intervenir des POEA de plus grandes masses molaires, il est nécessaire de se rapprocher au maximum de la stœchiométrie en réactifs afin de minimiser les quantités mises en jeu.

C'est pourquoi les paramètres suivants ont été étudiés : quantité de solvant, quantité de PBu_3, type de solvant et quantité de POEA.

Pour une question d'homogénéisation mais également pour permettre la solubilisation des chaînes de PE notamment en présence d'une quantité de solvant moindre, les réactions ont toutes été effectuées de façon arbitraire à 90°C pendant 3 heures.

2.1.1.1.1 Modification de la quantité de solvant

Afin de vérifier le rôle que joue la concentration des réactifs dans le milieu réactionnel sur sur l'efficacité de la réaction thiol-Michael, trois expériences (JM319, JM320 et JM321) ont été réalisées à 90°C pendant 3 heures en utilisant respectivement 2, 4 et 8 mL de toluène et des

quantités fixes de POEA (5 éq.) et de PBu_3 (0,5 éq.).

Les résultats obtenus en termes de masses molaires et de fonctionnalités sont résumés dans le Tableau 4.7.

Tableau 4.7 – Influence de la quantité de solvant sur la réaction thiol-Michael entre le PE−SH et le POEA.

Noms	Solvant	M_n [a] g.mol^{-1}	$Đ^a$	PE−SH[b] (%)	PE-*b*-POE[b] (%)
JM321	Toluène (8 mL)	1090	1,4	17	69
JM320	Toluène (4 mL)	1040	1,4	2	86
JM319	Toluène (2 mL)	990	1,5	0	87

Conditions de réaction : 90°C, 3 heures, 5 éq. de POEA et 0,5é. de PBu_3. [a] Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. [b] Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H.

Il apparaît très nettement que plus la quantité de toluène est faible, plus la réaction est favorisée puisque pour des réactions effectuées dans 8, 4 et 2 mL de toluène, nous obtenons respectivement 17, 2 et 0% de PE−SH résiduels ainsi que 69, 86 et 87% de copolymères à blocs PE-*b*-POE.

Ainsi, la concentration en réactifs joue un rôle très important.

La température s'avère également être un paramètre déterminant puisque la proportion de copolymère à blocs après 3 heures de réaction à 90°C (JM321) est supérieure (69%) à celle obtenue après 6 heures de réaction à 85°C (65%, JM266, Tableau 4.6, p.183).

Ainsi, l'augmentation de la température permet certainement d'accroître la mobilité des chaînes dans le milieu réactionnel ce qui pourrait permettre une meilleure efficacité de la réaction thiol-Michael.

Enfin, de la même façon que les expériences précédentes, les analyses CES-HT révèlent l'obtention d'une seule population dont la masse molaire est plus faible que la masse molaire du PE−SH initial (JM314, M_n = 1260 g.mol^{-1}).

2.1.1.1.2 Modification de la quantité de PBu_3

D'après les réactions thiol-Michael entreprises entre le PE−SH et l'AHPMA en présence de PBu_3 (Tableau 4.1, p.166), il est apparu d'une part qu'une stœchiométrie minimale de 0,5 PBu_3/PE−SH était nécessaire pour assurer la fonctionnalisation complète des chaînes de PE, et que d'autre part, une stœchiométrie de 1 permettait également d'obtenir le même résultat.

Cependant, dans notre cas, une augmentation de la quantité de PBu_3 de 0,5 à 1 équivalent s'avère défavorable puisque la proportion des chaînes PE−SH passe de 17 à 29% dans le produit

final (copolymère à blocs de 69 à 57%, Tableau 4.8)

Tableau 4.8 – Influence de la quantité de PBu_3 sur la réaction thiol-Michael entre le PE−SH et le POEA.

Noms	PBu_3^a	$M_n{}^b$ g.mol^{-1}	$Đ^b$	PE−SH^c (%)	PE-*b*-POE^c (%)
JM321	0,5	1090	1,4	17	69
JM322	1	1090	1,4	29	57

Conditions de réaction : toluène (8 mL), 90°C, 3 heures, 5 éq. de POEA. ^{a} Rapport molaire [Catalyseur]/[SH]. ^{b} Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. ^{c} Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H.

Ceci peut tout à fait s'expliquer par le mécanisme réactionnel de la réaction thiol-Michael faisant intervenir comme catalyseurs des phosphines (Chapitre 1, Figure 1.7, p.23).

En effet, la phosphine attaque tout d'abord l'alcène activé pour former un intermédiaire zwitterionique capable de générer l'anion thiolate nécessaire au bon déroulement de la réaction.

Par conséquent, plus la quantité de phosphine dans le milieu sera importante, et plus le nombre de fonction acrylate disponible diminuera entraînant par la même une diminution de l'efficacité de la réaction thiol-Michael. L'absence d'effet de la quantité de catalyseur néanmoins observé dans le cas de l'AHPMA serait le résultat d'une réactivité accrue de l'AHPMA comparée au POEA.

2.1.1.1.3 Modification du solvant

Un paramètre également étudié est le solvant dans lequel la réaction thiol-Michael est réalisée. Comme mentionné précédemment, d'après des travaux d'Haddleton et son équipe,[11] il apparaît que la réaction s'avère être plus efficace dans les solvants polaires.

C'est pourquoi des expériences ont été réalisées en remplaçant le toluène par des mélanges toluène/THF et toluène/DMSO dans des proportions volumiques 3/1 ou 1/1.

Le Tableau 4.9 montre les résultats obtenus suite aux analyses effectuées par CES-HT et par spectroscopie de RMN ^{1}H.

Le remplacement d'une partie du toluène par du THF n'a aucune influence sur l'efficacité de la réaction puisque des résultats identiques à ceux du produit récupéré après la réaction effectuée dans 8 mL de toluène (JM321) sont obtenus que ce soit en termes de masses molaires ou que ce soit en termes de fonctionnalité (18% de PE−SH pour 68% de PE-*b*-POE).

En revanche, en réalisant des réactions similaires en remplaçant le THF par le DMSO, les résultats sont tout à fait différents.

Tableau 4.9 – Influence du solvant utilisé sur la réaction thiol-Michael entre le PE−SH et le POEA.

Noms	Solvant	$M_n{}^a$ g.mol^{-1}	$Đ^a$	PE−SH^b (%)	PE-*b*-POE^b (%)
JM321	Toluène (8 mL)	1090	1,4	17	69
JM323	Toluène (6 mL) / THF (2 mL)	1110	1,4	18	68
JM324	Toluène (4 mL) / THF (4 mL)	1090	1,4	18	69
JM325	Toluène (6 mL) / DMSO (2 mL)	990	1,5	0	87
JM326	Toluène (4 mL) / DMSO (4 mL)	1000	1,5	5	82

Conditions de réaction : 90°C, 3 heures, 5 éq. de POEA, 0,5 éq. de PBu_3. ^{a} Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. ^{b} Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H.

Ainsi, en présence de 2 mL de DMSO, la réaction conduit à l'obtention quantitative de PE-*b*-POE (87%) confirmant que la présence d'un solvant polaire comme le DMSO favorise grandement l'efficacité de la réaction thiol-Michael entre le PE−SH et le POEA.

2.1.1.1.4 Modification de la quantité de POEA

Après avoir optimisé la réaction thiol-Michael, deux réactions sont réalisées en utilisant non plus 5 équivalents de POEA mais 2 équivalents afin de minimiser la quantité de POEA mise en jeu dans la réaction.

Ces réactions ont été effectuées dans un mélange de solvant toluène/DMSO 3/1 v/v mais en utilisant des quantités totales de solvant différentes (8 et 4 mL) conduisant à des concentrations en réactifs différentes.

Le Tableau 4.10 résume les résultats de ces expériences.

Tableau 4.10 – Influence de la quantité de POEA et de solvant sur la réaction thiol-Michael entre le PE−SH et le POEA.

Noms	Solvant	$M_n{}^a$ g.mol^{-1}	$Đ^a$	PE−SH^b (%)	PE-*b*-POE^b (%)
JM327	Toluène (6 mL) / DMSO (2 mL)	1000	1,5	8	80
JM328	Toluène (3 mL) / DMSO (1 mL)	990	1,5	2	85

Conditions de réaction : 90°C, 3 heures, 2 éq. de POEA, 0,5 éq. de PBu_3. ^{a} Déterminée par CES-HT (150°C) en utilisant le trichlorobenzène comme éluant (1 mL.min^{-1}) avec une calibration PE. ^{b} Déterminé par spectroscopie de RMN ^{1}H.

En comparant les résultats des expériences JM325 et JM327, il apparaît que la diminution de la quantité de POEA de 5 à 2 équivalents se traduit par la présence de chaînes PE−SH résiduelles (8%) et par la diminution de la proportion de chaînes de PE liées à des chaînes de POE de 87 à 80%.

Comme il a été précédemment observé, la concentration joue un rôle important dans l'efficacité de la réaction thiol-Michael. Dans 4 mL de solvant (au lieu de 8 mL), le pourcentage résiduel de chaîne PE−SH passe de 8 à 2% et la proportion du copolymère à blocs PE-*b*-POE de 80 à 85%.

Ainsi, en optimisant la réaction thiol-Michael entre le PE−SH et le POEA, des résultats similaires à l'expérience réalisée à 85°C pendant 24 heures dans 8 mL de toluène en présence de 5 équivalents de POEA (expérience JM267) sont obtenus en effectuant la réaction à 90°C pendant 3 heures dans un mélange de solvant toluène/DMSO (3 mL/1 mL) en présence de 2 équivalents de POEA.

2.1.2 Utilisation de PMMA-Ene

Après avoir utilisé avec succès le POEA dans des réactions thiol-Michael, la synthèse de copolymères à blocs de type PE-*b*-PMMA a été entreprise en faisant réagir sur le PE−SH un PMMA porteur d'une double liaison C=C terminale (PMMA-Ene) synthétisé par CCTP en présence d'AIBN et de CoBF.

En effet, comme décrit dans l'étude bibliographique, Haddleton et son équipe ont très récemment montré que la fonction vinyle terminale présente sur des polymères synthétisés par CCTP pouvait être utilisée pour effectuer des réactions thiol-Michael.[11,13] Ainsi, une variété de poly(méthacrylate de diéthylène glycol) avait été fonctionnalisée par différents thiols dont le 1-dodécanethiol. Même si les alkyles thiol sont généralement décrits comme étant moins réactifs que d'autres thiols pour ce genre de reactions, une conversion complète de la fonction vinyle a été observée en utilisant le DMSO comme solvant et l'hexylamine comme catalyseur.

Se basant sur ces travaux et en collaboration avec l'équipe d'Hans Heuts du laboratoire de chimie des polymères de l'université d'Eindhoven (Pays-Bas), spécialisée dans la synthèse de nouveaux polymères par CCTP, des réactions thiol-Michael entre le PE−SH et le PMMA-Ene ont été étudiées (Figure 4.21).

Tout d'abord, afin de synthétiser le PMMA-Ene, le MMA (50 mL) est placé dans un ballon dans le toluène (50 mL) en présence d'AIBN et de CoBF. Après avoir désoxygéné le système grâce à un bullage d'argon, le milieu est chauffé à 60°C pendant 60 heures (Figure 4.21). Le monomère résiduel et le solvant sont ensuite supprimés par évaporation.

Différentes réactions thiol-Michael ont été réalisées et le Tableau 4.11 donne un aperçu des expériences réalisées dans cette étude.

Pour chaque réaction effectuée, le succès de celle-ci a été évaluée en analysant le polymère,

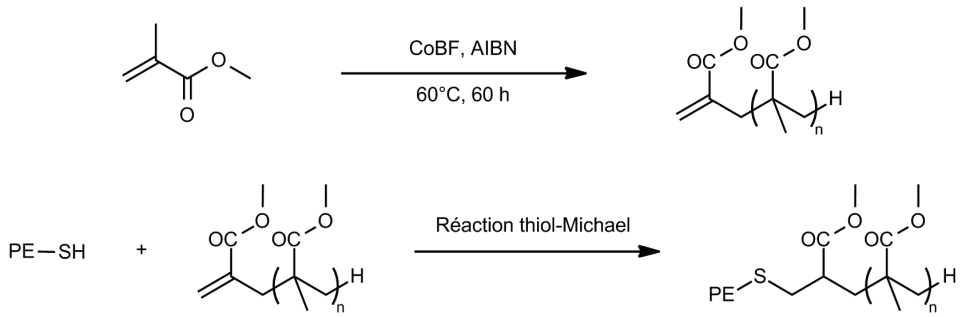


Figure 4.21 – Synthèse de PMMA−Ene par CCTP en utilisant le CoBF comme agent de transfert et leur utilisation dans des réactions thiol-Michael avec le PE−SH.

Tableau 4.11 – Récapitulatif des réactions thiol-Michael effectuées entre le PE−SH et diverses molécules possédant une fonction de type alkylacrylate.

Noms	PE−SH :Alcène :PBu3	Alcène	Température (°C)	Temps (h)	Solvant
1	1 :5 :0,5	PMMA−Ene	85	5	Toluène
2	1 :5 :0,5	PMMA−Ene	85	20	Toluène
3	1 :5 :0,5	PMMA−Ene	100	20	Toluène
4	1 :5 :0,5	PMMA−Ene	100	20	Toluène/DMSO
5	1 :5 :1	PMMA−Ene	150	22	DMSO
6	1 :5 :1	PMMA−Ene	150	22	DMF
7	1 :5 :1	MMA	85	3	Toluène
8	1 :5 :1	MMA	85	21	Toluène
9	1 :5 :1	MMA	85	18	Toluène
10	1 :5 :1	MMA	85	5	DMF
11	1 :5 :0,5	POEMA	85	20	Toluène
12	1 :5 :0,5	POEMA	85	20	Toluène

récupéré par précipitation du milieu réactionnel, par spectroscopie de RMN ^{1}H.

Deux expériences (1 et 2) sont donc réalisées dans le toluène à 85°C respectivement pendant 5 et 20 heures et en utilisant PBu_3 comme catalyseur de la réaction. D'après les spectres de RMN ^{1}H des polymères précipités, le signal correspondant aux protons du méthylène situé en position α du thiol du PE−SH est encore très clairement visible et son intégrale semble tout à fait identique à l'intégrale de ce même signal sur le PE−SH initial. L'absence d'un signal autour de 3,50 ppm appartenant aux protons des groupes méthoxy du PMMA indique que le segment PMMA n'est pas présent dans les produits analysés. De plus, la masse de polymère récupérée était semblable à la masse molaire de PE−SH engagée dans cette réaction. Par conséquent, ces différentes observations prouvent que la réaction est infructueuse dans de telles conditions.

Une réaction a ensuite été réalisée en portant la température à 100°C (expérience 3) et

en utilisant un mélange de solvants toluène/DMSO 3/1 v/v (expérience 4). En effet, comme il est décrit dans la littérature et précédemment observé en présence de POEA, la réaction thiol-Michael devrait fonctionner plus efficacement dans des solvants polaires tels que le DMSO. Mais encore une fois, quelles que soient les conditions, le poids du polymère récupéré après précipitation et les analyses par spectroscopie de RMN ^{1}H ne montrent qu'aucune réaction n'a lieu.

Des réactions ont alors été menées dans des solvants polaires purs tels que le DMSO ou le DMF (expérience 5 et 6). Le polyéthylène n'étant pas soluble dans les solvants cités, il est nécessaire de travailler au-dessus de la température de fusion du PE−SH (125°C) pour favoriser la réaction. Les réactions ont donc été effectuées à 150°C. D'après les analyses par spectroscopie de RMN ^{1}H, aucune réaction ne s'est produite dans le DMSO. En revanche, l'analyse du polymère précipité obtenu suite à la réaction qui s'est déroulée dans le DMF pur montre la présence de PMMA (Figure 4.22).

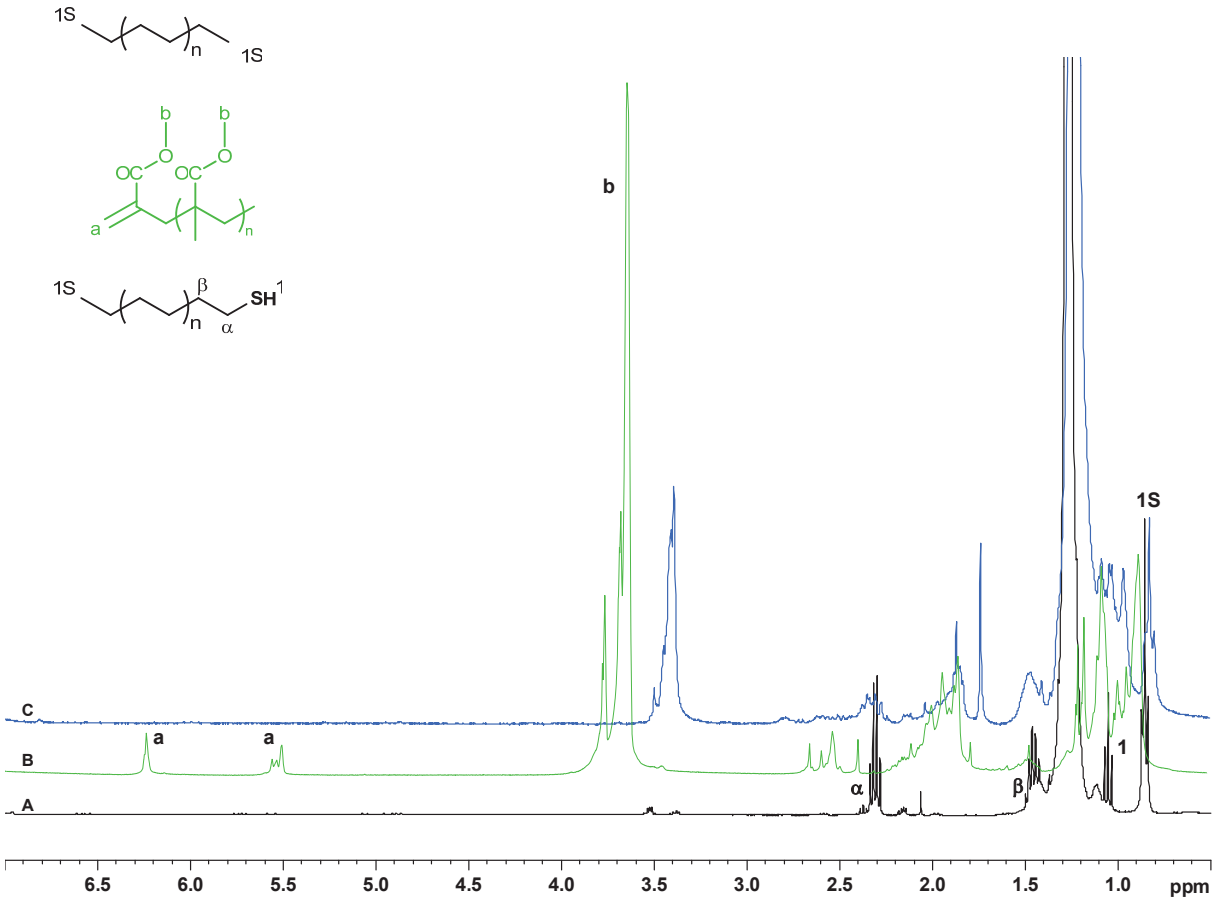


Figure 4.22 – Spectres de RMN ^{1}H (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du PE−SH (A, JM251), du PMMA-Ene (B) et du polymère obtenu après la réaction thiol-Michael réalisée dans le DMF à 150°C pendant 22 heures entre le PE−SH et le PMMA−Ene en présence de PBu_3 (C, JM267). ∗ : Impuretés du solvant.

En plus des résonances correspondant aux chaînes PE−SH résiduelles, un signal apparaît autour de 3,40 ppm correspondant aux protons des groupes méthoxy du PMMA. Dans le même temps, les signaux correspondants aux protons vinyliques, notés a, à 5,50 et 6,20 ppm disparaissent ce qui indique que le PMMA présent dans le produit final est différent du PMMA−Ene initial, et qu'il est susceptible d'être lié aux chaînes de PE.

De plus, un signal à 2,80 ppm correspondant probablement au proton du carbone en position β de l'atome de soufre dans le thioéther désiré, ainsi qu'une légère perte de résolution du quadruplet à 2,30 ppm correspondant aux protons du méthylène adjacent à la fonction thiol sont observables. Par conséquent, il est fort probable qu'un triplet, qui correspondrait aux protons du méthylène adjacent à la liaison thioéther attendue dans le produit final, soit présent sous le quadruplet. Cependant, il est très difficile de réaliser une interprétation plus poussée du spectre en raison de sa complexité.

Afin de comprendre pourquoi cette réaction qui fonctionne si bien en présence de POEA a une efficacité très limitée en présence de PMMA−Ene, des expériences ont été réalisées en remplaçant le PMMA−Ene par des molécules contenant une fonction méthacrylate. Ainsi, le MMA (expériences 7 à 10, Tableau 4.11) a été utilisé comme molécule modèle et un méthacrylate de POE (POEMA, M_n = 500 g.mol^{-1}, expériences 11 et 12, Tableau 4.11) a été utilisé comme une alternative au macromonomère PMMA−Ene. Mais dans tous les cas, les réactions ont été infructueuses, ce qui souligne une nouvelle fois la difficulté de faire réagir une fonction de type méthacrylate avec le PE−SH et cela, quelle que soit la masse molaire de la molécule utilisée.

Pour expliquer l'échec de la réaction avec le PMMA−Ene, il a d'abord émis l'hypothèse que la génération de l'intermédiaire zwitterionique suite à la réaction du catalyseur PBu_3 sur la double liaison C=C du méthacrylate pouvait être une réaction réversible avec la température, et par conséquent son efficacité peut être influencée par la température de réaction.

Pour vérifier cette hypothèse, des réactions thiol-Michael modèles, en collaboration avec Gemma Sanders, doctorante à l'université d'Eindhoven, ont été effectuées entre deux molécules de faible masses molaires : un dimère de méthacrylate de méthyle (PMMA2) synthétisé par CCTP et le butane thiol dans le DMSO-d_6. Les expériences ont été réalisées dans des tubes RMN à trois températures différentes : 20, 60 et 85°C. Ces conditions sont basées sur les travaux d'Haddleton et son équipe,[11] qui ont observé une conversion complète au bout d'une heure avec un catalyseur similaire (DMPP) et le propane thiol dans le DMSO.

Les analyses par spectroscopie de RMN ^{1}H (Figure 4.23 A, B, C) nous ont permis de comparer la valeur de l'intégrale des protons vinyliques restants (à 5,50 et 6,10 ppm) avec celle

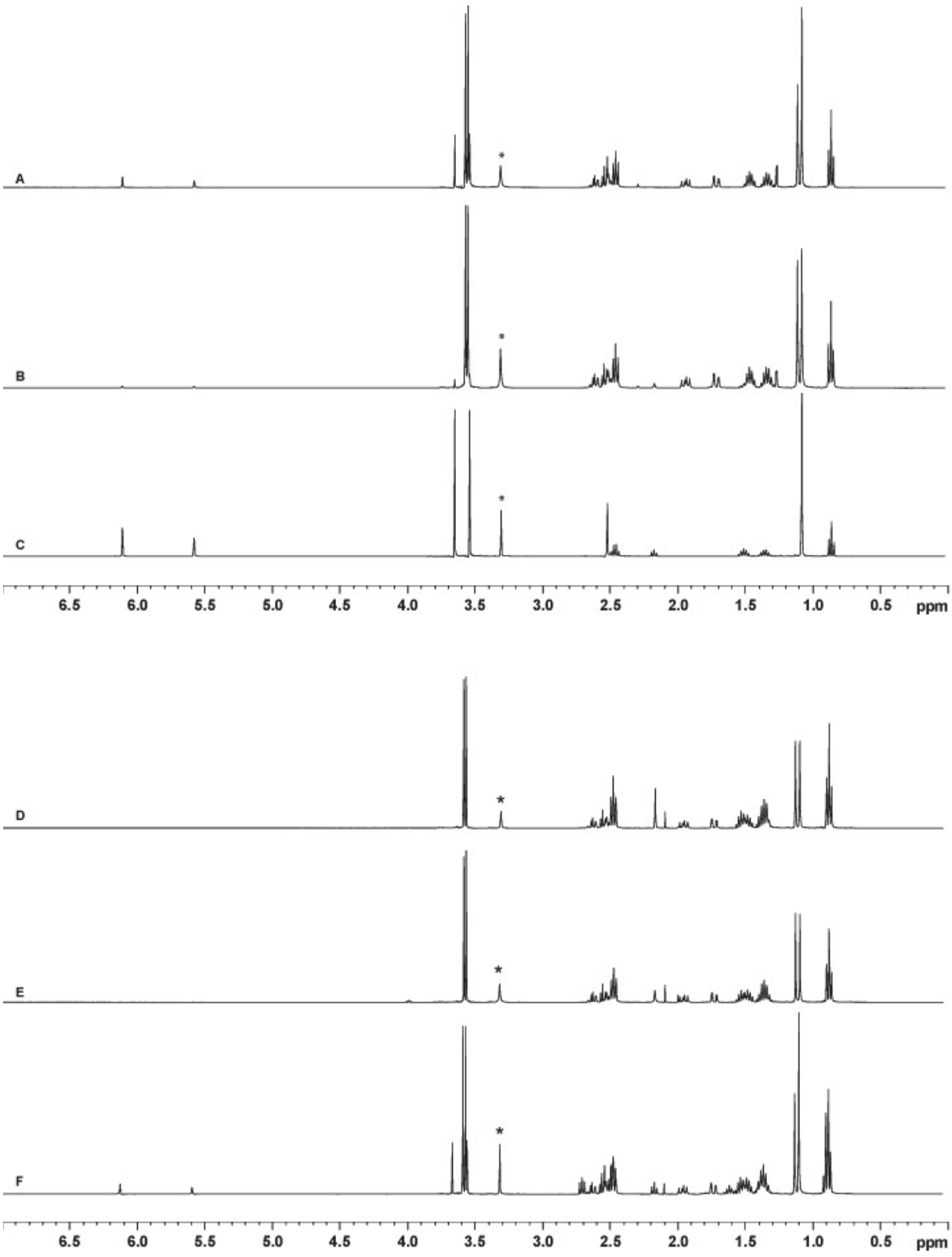


Figure 4.23 – Spectres de RMN ^{1}H (DMSO-d_6 , 25°C) des produits obtenus suite aux réactions thiol-Michael réalisées entre le butane thiol et le PMMA2 pendant 1 heure dans le DMSO-d_6 en présence de DMPP à 20°C (A), 60°C (B) et 85°C (C) ou en présence de PBu_3 à 20°C (D), 50°C (E) et 150°C (F). $*$: Impuretés du solvant.

des protons méthoxy avant et après réaction, entre 3,50 et 3,70 ppm.

Après une heure de réaction respectivement à 20 et à 60°C, des conversions de 85 et 95% sont calculées ce qui est comparable aux résultats obtenus par Haddleton et al. (100%).[11] A 85°C, aucune réaction n'a eu lieu. Ce résultat original montre que la réaction de la phosphine sur une fonction de type alkylacrylate est défavorisée par la température.

En remplaçant la DMPP par la PBu_3 et en effectuant les réactions à 20, 50 et 150°C, la même tendance a été observée (Figure 4.23 D, E, F).

À notre connaissance, une telle dépendance de la montée en température sur l'efficacité de la réaction thiol-Michael n'a jamais été signalée, et dans le cas de l'utilisation de polymères solubles uniquement à haute température comme le polyéthylène, cela pose évidemment un problème.

Par conséquent, la réaction thiol-Michael entre un alkylthiol et un groupe de type alkylacrylate n'est efficace que sous certaines conditions (solvant, catalyseur, température). Sa transposition au PE−SH, nécessitant notamment de prendre en compte les conditions de solubilité de ce type de polymère, est très difficile et ne permet de former qu'une faible proportion de copoplymère à blocs PE-*b*-PMMA dans des conditions très particulières (DMF, 150°C).

2.2 Polymérisation anionique du D,L-lactide

Après s'être intéressés à la synthèse de copolymères à blocs via l'utilisation de la réaction thiol-Michael, la synthèse de copolymère à blocs présentant un bloc polyéthylène et un bloc polylactide (PE-*b*-PLA) a été étudiée en collaboration avec Didier Gigmes et son équipe, de l'Institut de Chimie Radicalaire (équipe CROPS) de l'université d'Aix Marseille et avec Christopher Barner-Kowollik du Karlsruhe Institute of Technology (KIT, Allemagne). Ces travaux ont été réalisés au sein de l'équipe CROPS à qui nous avons fourni le PE−SH.

Le PLA est un polymère notamment très étudié et très utilisé dans le domaine des applications biomédicales (dispositifs de délivrance de médicaments, ingénierie tissulaire) en raison de sa biodégradabilité et de sa biocompatibilité. Cependant, selon l'application visée, les propriétés mécaniques des homopolylactides peuvent s'avérer insuffisantes.

Généralement synthétisé par polymérisation par ouverture de cycle du D,L-lactide, en présence de catalyseurs de type nucléophiles ou cationiques, il est apparu pertinent d'utiliser le caractère nucléophile de la fonction thiol présente à l'extrémité des chaînes de PE afin de synthétiser un copolymère à blocs à base de PLA et incorporant du PE, matériau reconnu pour

sa très bonne résistance mécanique et thermique.

La polymérisation du D,L-lactide a été réalisée en utilisant le PE−SH comme amorceur, la DMAP (N,N-diméthylpyridin-4-amine) comme catalyseur et en ciblant un degré de polymérisation du PLA de 65 (Figure 4.24).

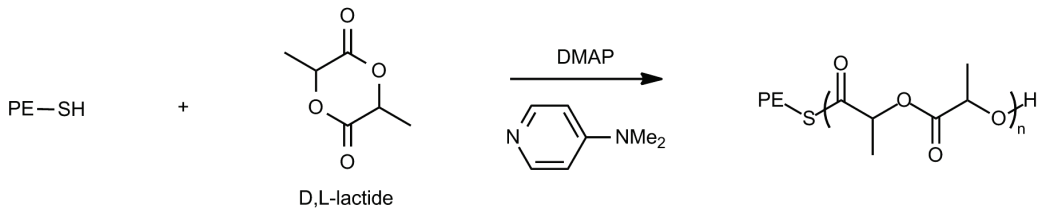


Figure 4.24 – Polymérisation du D,L-lactide par ouverture de cycle en utilisant le PE−SH comme amorceur et la DMAP comme catalyseur.

Après 24 heures de réaction à 100°C, une conversion de 98% est obtenue et le produit précipité est caractérisé par CES-HT et par spectroscopie de RMN ^{1}H. Les résultats obtenus ont été comparés avec les analyses du PE−SH initial.

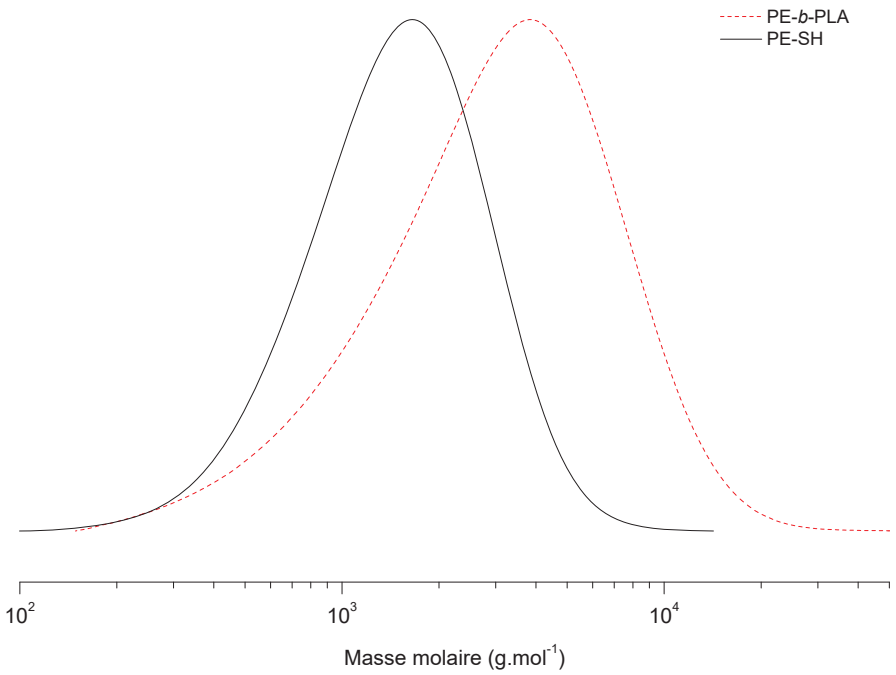


Figure 4.25 – Distributions de masses molaires obtenues par analyses CES-HT du PE−SH (–) et du polymère obtenu après 24 heures de polymérisation du D,L-lactide réalisée en utilisant le PE−SH comme amorceur et en présence de DMAP (...).

La distribution de masses molaires obtenue par CES-HT (Figure 4.25) révèle la présence d'une population de chaînes possédant une masse molaire au pic plus élevée que le PE−SH ce

qui reflète une bonne efficacité de l'amorçage de la polymérisation du D,L-lactide par PE−SH, bien que la dispersité augmente passant de 1,4 à 2,0.

La présence de 12% de chaînes non fonctionnalisées par un groupement thiol dans le PE−SH de départ (88% de PE−SH, 9% de chaînes saturées et 3% de chaînes insaturées) est la cause de cette augmentation puisqu'un épaulement correspondant à ces chaînes non fonctionnalisées est visible aux faibles masses molaires.

Ainsi, ces résultats sont en faveur d'une synthèse réussie d'un copolymère à blocs de type PE-*b*-PLA. La masse molaire au pic du produit obtenu (3800 g.mol^{-1}) pouvait, cependant, être le fruit d'une réaction de couplage entre deux chaînes PE−SH puisque la masse au pic de ces dernières est de 1650 g.mol^{-1}. Cette possibilité a toutefois été rapidement écartée suite aux analyses par spectroscopie de RMN ^{1}H (Figure 4.26) montrant l'absence d'un triplet à 2,65 ppm caractéristique des protons du méthylène adjacent au soufre dans PE−S−S−PE.

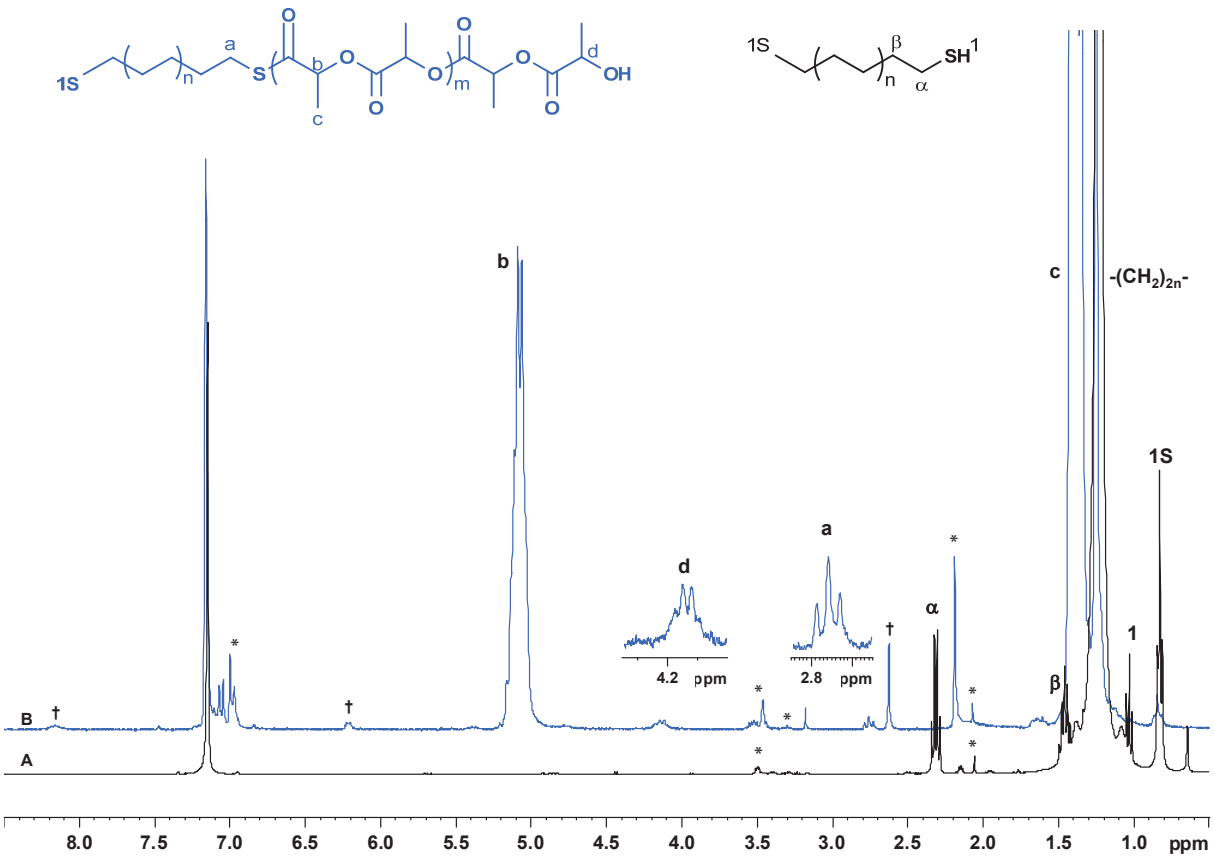


Figure 4.26 – Spectres de RMN ^{1}H (TCE/C_6D_6 2/1 v/v, 90°C) du PE−SH (A) et du polymère obtenu suite à la polymérisation du D,L-lactide en utilisant le PE−SH comme amorceur et en présence de DMAP (B). ∗ : Impuretés du solvant. † : DMAP résiduelle.

En outre, des résonances observées montrent à la fois la présence des blocs PLA et PE.

La disparition complète du quadruplet à 2,32 ppm correspondant au méthylène adjacent au groupement thiol combinée avec l'apparition d'un triplet à 2,75 ppm correspondant probablement aux protons, notés a, du méthylène adjacent au groupement SC(=0) et d'un quadruplet à 4,10 ppm (d) caractéristique d'une extrémité de chaîne PLA confirment un amorçage efficace de la polymérisation par ouverture du cycle du D,L-lactide par PE−SH. A l'aide des valeurs des différentes intégrales, le calcul du degré de polymérisation a été mené et une valeur de 69 en parfait accord avec la valeur attendue (65) a pu être déterminée.

3 Conclusions

Le chapitre précédent a montré que la modification terminale de PE−SH via une stratégie radicalaire n'était pas triviale. Dans ce chapitre, nous avons voulu mettre à profit la nucléophilie de la fonction thiol et en particulier l'efficacité de l'addition 1,4 de type thiol-Michael en faisant réagir le PE−SH sur une variété de molécules afin de générer des macromonomères ou des copolymères à blocs.

La différence de réactivité existante entre les fonctions acrylate et méthacrylate a tout d'abord été étudiée en faisant appel à une molécule (AHPMA) possédant ces deux fonctions pour générer des macromonomères à base de PE. Bien que la réaction thiol-Michael semblait se dérouler correctement au vu des analyses effectuées par spectroscopie de RMN qui montraient la disparition complète de la fonction thiol, les analyses réalisées par CES-HT ont révélé la présence, en plus de la population attendue, d'une seconde population présentant une masse molaire deux fois plus importante que le PE−SH initial. Des analyses complémentaires de spectrométrie de masse MALDI ToF ont permis de mettre en évidence une réaction secondaire de trans-estérification par le biais de la fonction alcool présente dans l'AHPMA.

La synthèse de l'AEMA, molécule similaire à l'AHPMA mais ne possédant pas de fonction alcool, a été réalisée et l'AEMA a été engagé dans des réactions thiol-Michael. Dans ce cas, en présence d'au moins 3 équivalents d'AEMA, les réactions se sont traduites par l'obtention quasi quantitative de chaînes de PE porteuses d'une fonction méthacrylate (PE−MA) prouvant d'une part la grande efficacité de la réaction thiol-Michael, et d'autre part la différence de réactivité entre les fonctions acrylate et méthacrylate tout en confirmant la présence néfaste de l'alcool dans l'AHPMA.

Par ailleurs, un méthacrylate de PE a pu être obtenu par réaction entre la fonction thiol du PE−SH et un méthacrylate isocyanate.

Dans une seconde partie, la réactivité de la fonction acrylate a été mise à profit pour synthétiser de façon quantitative des copolymères à blocs PE-*b*-POE en faisant réagir le POEA sur le PE−SH par réaction thiol-Michael. Une étude d'optimisation des conditions de réaction a par la suite été réalisée afin de minimiser la quantté de POEA mise en œuvre dans ces réactions. Elles ont montré que la concentration des réactifs dans le milieu réactionnel jouait un rôle très important et que la présence de DMSO permettait d'augmenter considérablement l'efficacité de la réaction.

La synthèse de copolymère à blocs PE-*b*-PMMA a également été évalué par réaction thiol-Michael entre le PE−SH et un PMMA porteur d'une fonction de type alkylacrylate, en collaboration avec le groupe d'Hans Heuts de l'université d'Eindhoven aux Pays Bas. Cependant, cette réaction s'est montrée infructueuse en raison de la très faible réactivité de la fonction méthacrylate prouvée par ailleurs grâce à la réalisation d'autres réactions faisant appel à des molécules modèles comme le MMA ou encore le méthacrylate de POE. La faible concentration en thiol et les températures élevées liées aux contraintes imposées par le PE se sont avérées défavorables à cette réaction.

Enfin, le caractère nucléophile de la fonction thiol présente en extrémité des chaînes de polyéthylène a été mis à profit dans une polymérisation par ouverture de cycle du D,L-lactide. Ces travaux, réalisés en collaboration avec l'Institut de Chimie Radicalaire (équipe CROPS) de l'université d'Aix Marseille et avec le Karlsruhe Institute of Technology, ont permis de montrer que le PE−SH pouvait être utilisé afin de former des copolymères à blocs PE-*b*-PLA très bien définis.

4 Références bibliographiques

[1] M. T. Carroll, J. R. Cheeseman, R. Osman, H. Weinstein, *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 5120–5123.

[2] A. P. Freidig, H. J. M. Verhaar, J. L. M. Hermens, *Environmental Toxicology and Chemistry* **1999**, *18*, 1133–1139.

[3] J. W. Chan, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, M. Bowman, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6381–6388.

[4] C. Gimbert, M. Lumbierres, C. Marchi, M. Moreno-Manas, R. M. Sebastian, A. Vallribera, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8598–8605.

[5] R. Briquel, J. Mazzolini, T. L. Bris, O. Boyron, F. Boisson, F. Delolme, F. D'Agosto, C. Boisson, R. Spitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9311–9313.

[6] M. Myers, E. F. Connor, T. Glauser, A. Mock, G. Nyce, J. L. Hedrick, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2002**, *40*, 844–851.

[7] J. Mazzolini, E. Espinosa, F. D'Agosto, C. Boisson, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 793–800.

[8] R. Godoy Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Gigmes, D. Bertin, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 173–181.

[9] R. Godoy Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Bertin, P. Tordo, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3540–3542.

[10] J. Mazzolini, I. Mokthari, R. Briquet, O. Boyron, F. Delolme, V. Monteil, D. Bertin, D. Gigmes, F. D'Agosto, C. Boisson, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7495–7503.

[11] G.-Z. Li, R. K. Randev, A. H. Soeriyadi, G. Rees, C. Boyer, Z. Tong, T. P. Davis, C. R. Becer, D. M. Haddleton, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1196–1204.

[12] H. Li, B. Yu, H. Matsushima, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6537–6542.

[13] A. H. Soeriyadi, G.-Z. Li, S. Slavin, M. W. Jones, C. M. Amos, C. R. Becer, M. R. Whittaker, D. M. Haddleton, C. Boyer, T. P. Davis, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 815–822.

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail de thèse, il a été entrepris la synthèse de nouveaux polyéthylènes fonctionnalisés en extrémité de chaînes via l'utilisation d'une chimie simple, efficace et peu coûteuse, la chimie thiol-ène. Le travail effectué a tout d'abord consisté en la synthèse de polyéthylènes fonctionnalisés en extrémité de chaînes par des fonctions thiol ou vinyle (PE−SH et PE−Ene) avant de les modifier via des réactions de type thiol-ène radicalaire ou nucléophile.

Le polyéthylène, étant très majoritairement synthétisé par voie catalytique, différentes stratégies de synthèse ont été mises en œuvre pour permettre de synthétiser des chaînes de PE très hautement fonctionnalisées en leur extrémité.

Tirant profit des réactions de transfert survenant lors de la polymérisation catalytique par coordination-insertion de l'éthylène, il a été possible de synthétiser des PE−SH et PE−Ene.

La réaction de transfert au métal, survenant dans le cas de la polymérisation de l'éthylène par croissance de chaîne catalysée, a ainsi notamment permis, en utilisant un catalyseur à base de néodyme ($Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$) combiné à du BOMg, de synthétiser des composés de type PE−Mg−PE de façon contrôlée (chaîne de PE : $500 < M_n < 5000$ g.mol^{-1}, $Đ < 1{,}3$). La réactivité de la liaison carbone-magnésium présente dans ces composés a par la suite été utilisée dans trois stratégies différentes afin de synthétiser très majoritairement du PE−SH. Alors que l'addition de soufre élémentaire sur les espèces PE−Mg−PE a permis d'obtenir une fonctionnalité de 70% en PE−SH, après une étape de réduction des polysulfures formés, la deuxième stratégie, consistant en l'addition d'hydrogénosulfure de sodium sur le PE−I a permis de former près de 80% de chaînes porteuses d'une fonction thiol. C'est finalement la stratégie passant par la synthèse de polyéthylènes fonctionnalisés par un groupement thiothiocarbonylé, soit par ajout direct de disulfure sur PE−Mg−PE, soit par ajout de sel de xanthate sur le PE−I, qui s'est avérée la plus pertinente. La réduction de PE−DTC, synthétisé par ajout de disulfiram sur PE−Mg−PE, par $LiAlH_4$ a conduit à l'obtention de chaînes de PE de 1000 et 2000 g.mol^{-1} possédant respectivement 88% et 83% de fonction thiol terminale.

Pour la synthèse de PE−Ene, la réaction de β-H élimination intrinsèque à la polymérisation catalytique par coordination-insertion a été mise à profit. Trois systèmes catalytiques différents ($Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$/BOMg, [NiPh(Ph_2PC(COOEt)=C(Ph)O)(PPh_3)] et Et(Ind_2)$ZrCl_2$/MAO) ont été étudiés mais aucun n'a été en mesure de répondre au triple objectif fixé (haut taux de fonctionnalisation, accès à une large gamme de masses molaires, obtention de faibles masses molaires). En revanche, il a été démontré que le système de polymérisation par croissance de chaîne catalysée par le néodyme pouvait être adapté (concentrations de magnésium et de néodyme, température de réaction) pour produire majoritairement du PE−Ene. De la même façon, l'utilisation d'un catalyseur à base de

zirconium $Et(Ind_2)ZrCl_2$ en présence de MAO a permis de montrer que la réaction de β-H élimination était prépondérante vis-à-vis de la réaction de transfert à l'aluminium permettant d'obtenir près de 87% de PE−Ene. L'addition de phénol dans le système a permis d'éliminer le TMA résiduel ce qui a entrainé une augmentation de l'activité catalytique et probablement de la proportion de PE−Ene formé. Néanmoins, dans ce dernier cas, l'obtention de taux de fonctionnalité plus élevés n'a pu être prouvée en raison des difficultés rencontrées lors de la caractérisation de ces PE−Ene (masses molaires élevées). Enfin, l'utilisation d'un système catalytique monocomposant à base de nickel, précédemment développé au laboratoire et pour lequel la seule réaction de transfert est la réaction de β-H élimination, a permis la synthèse de PE−Ene à 100% fonctionnel présentant une masse molaire moyenne en nombre M_n de 1400 g.mol^{-1}.

Dans une deuxième partie, ces PE−SH et PE−Ene très hautement fonctionnels ont été utilisés dans des réactions de type thiol-ène en présence de radicaux afin de les modifier par des groupements d'intérêts ou de les inclure dans de nouvelles structures.

La synthèse d'un polyéthylène fonctionnalisé en extrémité par une fonction alcool PE−OH a alors été entreprise en réalisant des réactions entre l'alcool allylique et le PE−SH en présence d'AIBN. Cependant, en raison de réactions de transfert parasites, l'efficacité de la réaction n'était pas optimale. En remplaçant l'alcool allylique par l'undéc-10-èn-1-ol, les réactions secondaires sont supprimées et de meilleurs résultats sont obtenus. D'autres réactions utilisant des quantités d'AIBN variables (0,01 à 5 éq.) ont alors été effectuées et ont permis de montrer que le flux de radicaux ne devait être ni trop élevé, afin d'éviter la formation de produits secondaires par réaction de recombinaison entre des radicaux thiyles et des radicaux provenant de l'amorceur, ni trop faible, afin d'éviter la présence résiduelle de PE−SH dans le produit final. Par la suite, deux autres amorceurs (VAZO88 et DMPA) ont été testés mais les conditions de réaction envisagées ne nous ont pas permis d'obtenir plus de 55% de chaînes fonctionnalisées par une fonction alcool.

Le PE−Ene, obtenu directement par polymérisation catalytique par coordination-insertion en utilisant le complexe phosphinoénolate de nickel, a quant à lui été utilisé dans des réactions thiol-ène radicalaire en présence d'acide thioglycolique afin de synthétiser des chaînes de PE porteuses en leur extrémité d'une fonction acide carboxylique. La réaction s'est montrée très efficace avec près de 95% de PE−COOH obtenu. Face à ce succès, d'autres réactions thiol-ène mettant en jeu le PE−Ene ont été réalisées en présence de diverses molécules et d'AIBN. A l'exception de celle entreprise avec la cystéamine, les réactions se sont révélées être quasi quantitatives ce qui nous a permis de synthétiser de nouveaux polyéthylènes fonctionnels tels

que des PE−OH (95,5%), PE−$(OH)_2$ (95,6%), PE−Cl (93,0%) et PE−COOMe (94,1%).

Dans un dernier temps, le PE−SH a été engagé dans des réactions d'addition 1,4 de type thiol-Michael afin de synthétiser des macromonomères ou des copolymères à blocs à base de PE.

La différence de réactivité existante entre les fonctions acrylate et méthacrylate a tout d'abord été mise à profit afin de synthétiser des macromonomères de PE. L'AHPMA, molécule possédant une fonction acrylate, une fonction méthacrylate et une fonction alcool a ainsi été testée. Cependant, la présence d'une fonction alcool dans l'AHPMA a conduit à une réaction secondaire de trans-estérification, confirmée par CES-HT et par spectrométrie de masse MALDI ToF. Il n'a donc pas été possible d'obtenir quantitativement le macromonomère désiré. En revanche, la réaction menée avec l'AEMA, molécule synthétisée au laboratoire et analogue à l'AHPMA mais ne possédant pas de fonction alcool, a permis l'obtention quasi quantitative (85,0%) de chaînes de PE porteuses d'une fonction méthacrylate (PE−MA). Par ailleurs, le caractère nucléophile de la fonction thiol du PE−SH a été utilisée dans une réaction en présence d'un méthacrylate isocyanate afin d'obtenir de façon quantitative (89,0%) un méthacrylate de PE.

La synthèse de divers copolymères à blocs incorporant un bloc apolaire de polyéthylène a également été évaluée. La réactivité de la fonction acrylate a été mise à profit dans une réaction thiol-Michael en faisant réagir un acrylate de poly(oxyde d'éthylène) sur le PE−SH pour synthétiser de façon quantitative des copolymères à blocs PE-*b*-POE. En collaboration avec le groupe d'Hans Heuts de l'université d'Eindhoven aux Pays Bas, un PMMA porteur d'une fonction de type méthylacrylate a été utilisé en présence de PE−SH pour former un copolymère à blocs PE-*b*-PMMA. Cependant, en raison de la très faible réactivité de la fonction méthacrylate, cette réaction s'est révélée inefficace. Enfin, en collaboration avec l'Institut de Chimie Radicalaire de l'université d'Aix Marseille et le Karlsruhe Institute of Technology, le caractère nucléophile du PE−SH a été mis en œuvre, non pas dans des réactions d'addition 1,4 de type thiol Michael, mais dans une polymérisation par ouverture de cycle . Ainsi, le PE−SH a été utilisé comme amorceur de la polymérisation anionique du D,L-lactide pour former des copolymères à blocs très bien définis de type PE-*b*-PLA.

L'ensemble de ce travail a ainsi montré qu'en employant des stratégies simples et efficaces, il était possible de synthétiser des polyéthylènes fonctionnels afin de s'en servir dans des réactions de chimie fine telle que la réaction thiol-ène. Dans la suite de ce travail, il sera intéressant de réaliser, grâce à cette même chimie, d'autres architectures macromoléculaires

incorporant des segments polyéthylènes tels que des triblocs, des copolymères en étoile ou en peigne afin d'accéder à de nouveaux matériaux possédant des propriétés uniques.

Annexes

A Partie expérimentale

L'ensemble des parties expérimentales décrites dans les articles *Macromolecules*, **2010**, *43*, 7495 (p.227), *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2011**, *49*, 803. (p.237), *Macromolecules*, **2011**, 44, 3381 (p.259) ainsi que dans l'article récemment soumis à *Macromolecules* (p.275) ne sont pas mentionnées dans ce qui suit. Le lecteur est invité à s'y reporter.

A.1 Synthèses

A.1.1 Réactifs

Le BOMg (solution à 20% molaire dans l'heptane, Crompton,), le MAO (solution à 10% massique dans le toluène, Sigma), le catalyseur $EtInd_2ZrCl_2$ (Sigma), l'undéc-10-èn-1-ol (97%, Fluka), l'alcool allylique (99%, Sigma), l'AIBN (98%, Sigma), le VAZO88 (97%, Sigma), le DMPA (99%, Sigma), le DMF (99%, Sigma), le THF (99%, Sigma), le DMSO (>99,5%, Sigma) sont utilisés sans purification préalable. Le toluène, utilisé comme solvant de synthèse du polyéthylène, mais également comme solvant des réactions thiol-ène est dégazé sous argon et stocké sur du tamis moléculaire avant utilisation.

L'éthylène (99,9%, Air Liquide) est passé sur des colonnes de purification avant utilisation.

Le catalyseur $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ est synthétisé selon la procédure décrite dans la littérature. [a]

A.1.2 Synthèse de PE–Ene par le système catalytique BOMg/$Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ ou $EtInd_2ZrCl_2$/MAO

Mode opératoire typique pour une polymérisation réalisée à 80°C sous 3 bars de pression d'éthylène : la réaction de polymérisation est réalisée dans un réacteur double enveloppe en verre de 500 mL connecté à un réservoir d'éthylène équipé d'un capteur de pression. Une solution de catalyseur chloronéodymocène $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ ou zirconocène $EtInd_2ZrCl_2$ dans 5 mL de toluène est soigneusement préparée puis canulée dans le sas d'injection. Une solution de BOMg ou de MAO dans le toluène (400 mL) est préparée puis introduite dans le réacteur sous atmosphère inerte. La pression de l'éthylène dans le réacteur est fixée à 2,5 bars. Une fois que la température du milieu atteint 80°C, la solution de chloronéodymocène ou zirconocène est poussée dans le réacteur en appliquant une pression de 3 bars. La réaction peut alors démarrer. La consommation d'éthylène est mesurée par la chute de pression dans le réservoir et l'exothermie

a. T. D. Tilley, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3267-3270.

est régulée en jouant sur la température de l'eau passant dans la double enveloppe. Une fois que la polymérisation de l'éthylène est finie, le réacteur est dégazé lentement puis refroidi jusqu'à température ambiante grâce à la double enveloppe. Le milieu est lavé 3 fois dans 200 mL de méthanol, filtré et le précipité est séché sous vide pendant 10 heures. Le produit récupéré est une poudre blanche.

A.1.3 Synthèse de polyéthylènes fonctionnels par réaction thiol-ène radicalaire

Le PE−SH ou PE−Ene (200 mg), l'amorceur et la molécule possédant une fonction vinyle ou thiol sont ajoutés dans un pilulier en verre de 15 mL rempli avec 8 mL du toluène. Le milieu est ensuite dégazé en effectuant un bullage d'argon pendant 15 minutes à travers le septum. Puis, le pilulier est chauffé à 85 ou 90°C. Pour les réactions réalisées avec l'amorceur photochimique DMPA, une lampe UV est placée au dessus du bain d'huile. Une fois le temps imparti de la réaction écoulé, le milieu réactionnel est refroidi, lavé trois fois avec 50 mL de méthanol puis filtré. Le précipité est séché sous vide pendant 10 heures.

A.2 Caractérisation des polyéthylènes fonctionnels

A.2.1 Analyses RMN

Les analyses de spectroscopie de RMN ^{1}H et ^{13}C des polyéthylènes fonctionnalisés en extrémité de chaîne ont été réalisées au service commun de RMN du Réseau des Polymé ristes Lyonnais à l'aide d'un Spectromètre Bruker DRX 400 en utilisant une sonde QNP de 5 mm. L'acquisition des spectres s'effectue généralement à 90°C dans un mélange de tétrachloroéthylène (TCE) et de benzène-*d6* (C_6D_6) (2/1 v/v) mais il se peut également que l'analyse se déroule à 100°C dans un mélange de trichlorobenzène (TCB) et de toluène-*d8* (2/1 v/v). Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm avec comme référence le pic résiduel du solvant calibré à 7,16 ppm pour le benzène-*d6* et 7,10 ppm pour le toluène-*d8*.

A.2.2 Analyses CES-HT

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

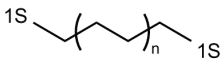
A.2.3 Analyses MALDI-ToF

Les analyses de spectrométrie de masse MALDI ToF ont été enregistrées en mode Reflectron à l'aide d'un spectromètre de masse Voyager DE-STR (AB Sciex) équipé d'un rayon laser UV à azote émettant à 337 nm et d'un accélérateur à haut voltage (20000 V). Seuls les ions positifs sont détectés. Les spectres obtenus sont le résultat de 300 coups, et un étalonnage de masse externe a été utilisé (mélange de peptides standards, kit Sequazyme). Une solution en polyéthylène est préparée par dissolution du polymère dans le toluène à 1 g.L^{-1} à 70°C. Ensuite, des échantillons ont été préparés en mélangeant 1 μL de la matrice 2,4,6-trihydroxyacétophénone (THAP, Sigma, 10 g.L^{-1} dans un mélange toluène/THF (1/1 v/v)) avec 1 μL de la solution de polyéthylène. Afin de permettre une meilleure cationisation de l'échantillon, il se peut qu'un microlitre d'une solution de trifluoroacétate d'argent (AgTFA, Sigma, 1 g.L^{-1} dans le THF) soit utilisée. Enfin, 1 μL de ce mélange préparé est placé sur la plaque métallique et le solvant est évaporé à température ambiante.

A.3 Calcul du pourcentage de chaînes saturées, insaturées et fonctionnels

Pour effectuer le calcul du pourcentage des chaînes saturées, insaturées et fonctionnelles présentes dans les différents polyéthylènes synthétisés, nous devons tout d'abord calculer les valeurs des extrémités saturées, insaturées et fonctionnelles obtenues grâce aux valeurs des intégrales correspondantes sur le spectre RMN ^{1}H.

– Extrémités saturées x :

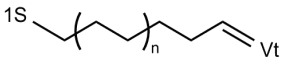


$$x = \frac{X}{3}$$

où X correspond à la valeur de l'intégrale des protons notés 1S

Il existe cependant un cas particulier quand les chaînes de polyéthylène possèdent des ramifications. Ainsi, pour le PE−Ene synthétisé par le complexe phosphiénolate de nickel (JM131) et pour les polymères obtenus mettant en œuvre ce PE−Ene, nous divisons X par 3,63 en raison de la présence de 1,21 ramifications par chaîne.

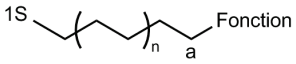
– Extrémités insaturées y :



$$y = \frac{\frac{Y1}{2} + Y2}{2}$$

où Y1 et Y2 correspondent à la valeur des intégrales des protons notés Vt (CH_2 et CH)

– Extrémités fonctionnelles z :



$$z = \frac{Z}{2}$$

où Z correspond à la valeur de l'intégrale des protons notés a

Dans le cas où plusieurs fonctionnalités coexistent, nous calculons $z_n = \frac{Z_n}{2}$ où Z_n correspond à la valeur de l'intégrale des protons notés a_n de la structure n.

Ainsi, y et z correspondent au nombre de chaînes insaturées et fonctionnelles mais x ne correspond pas au nombre de chaînes saturées puisque il y a également des extrémités saturées sur les chaînes insaturées et les chaînes fonctionnelles. Nous calculons alors le nombre total de chaînes (t) et le nombre de chaînes saturées (s) :

$$t = \frac{x + y + z}{2}$$

$$s = \frac{x - y - z}{2}$$

Les pourcentages de chaînes saturées, insaturées et fonctionnelles sont calculés à partir des équations suivantes :

– Pourcentage de chaînes saturées

$$\%Saturées = \frac{s}{t} * 100$$

– Pourcentage de chaînes insaturées

$$\%Insaturées = \frac{y}{t} * 100$$

– Pourcentage de chaînes fonctionnelles

$$\%Fonctionnelles = \frac{z}{t} * 100$$

A.4 Calcul de masse molaire des polyéthylènes à partir des données obtenues par spectroscopie RMN ^{1}H

La masse molaire déterminée par RMN ^{1}H correspond au degré de polymérisation moyen DP_n multiplié par la masse molaire du motif éthylène :

$$M_{nRMN} = DP_n * 28,05$$

Le DP_n correspond au nombre de carbone par chaîne (NCC) divisé par 2 :

$$DP_n = \frac{NCC}{2}$$

Pour calculer NCC, il est nécessaire de connaître la somme des extrémités de chaînes (e) ainsi que le nombre total de carbones (NTC) :

$$e = x + y + z$$

$$NCC = \frac{NTC}{0,5 * e}$$

$$NTC = n(CH_2) + x + (2 * y) + z$$

où n(CH_2) correspond à la valeur de l'intégrale correspondant aux CH_2 de chaîne divisé par 2

B Publications

DOI: 10.1002/anie.200804445

Reactive Polyolefins

Polyethylene Building Blocks by Catalyzed Chain Growth and Efficient End Functionalization Strategies, Including Click Chemistry

Rémi Briquel, Jérôme Mazzolini, Tristana Le Bris, Olivier Boyron, Fernande Boisson, Frédéric Delolme, Franck D'Agosto, Christophe Boisson, and Roger Spitz*

Polyethylene and polypropylene are the largest volume thermoplastics manufactured in the world, and new polymer materials based on these polymers could have a strong impact on our everyday life. The combination of the excellent chemical and physical properties of polyolefins along with their low cost of manufacture makes this class of polymer very attractive for commercial purposes. The modification of polyolefins has always been both an academic and an industrial challenge.[1a] The scientific difficulty is due to the fact that functional or polar groups can hardly be incorporated into these materials when produced industrially by catalytic olefin polymerization.[1b] The development of new strategies to incorporate polar segments into polyolefins in a controlled fashion is one of the long-term goals in polymer chemistry, since the materials would exhibit new architectures with many desirable properties.[1a] Some of the existing methods to produce polyolefins bearing polar groups or segments are based on the use of reactive polyolefins.[1c] The functional polyolefins can serve as building blocks for constructing multisegmented polymers or more complex architectures based on polyolefins. The difficulty lies in finding an efficient and simple way of introducing appropriate functional groups, such as reactive or polymerizable groups, and initiators or control agents for other polymerization techniques.

The possibility of taking advantage of the reactivity of carbon–metal bonds in catalytic olefin polymerization processes has been enhanced by the discovery of specific features, such as chain-shuttling events in the forming chains between the active metal and a second metal center, in certain catalytic systems.[2] To make the most of this particular concept of chain shuttling, dipolyethylenylmagnesium compounds (PE-Mg-PE) were prepared by the polymerization of ethylene using the $[(C_5Me_5)_2NdCl_2Li(OEt_2)_2]$ complex in combination with *n*-butyloctylmagnesium (BOMg).

Although not originally exploited,[3] the nucleophilicity of the carbon moiety in PE-Mg-PE has been reported to favor the introduction of various functional groups at the end of the PE chain.[4] Narrowly distributed (PDI < 1.2) short alkyl chains to crystalline polyethylene (up to 5000 g mol^{-1}) can be synthesized with this catalytic system, and we report here the implementation of very simple strategies for the end-functionalization of these chains (Scheme 1), which will enable their further modification or incorporation into more complex architectures. Examples of 1) functionalized polyethylene, 2) polymerizable polyethylene, and 3) control agents for free-radical polymerization based on polyethylene are given below.

We discovered that the addition of iodine after polyethylene catalyzed chain growth on magnesium led to highly functionalized end-halogenated polyethylene (PE-I). This successful introduction of an iodide atom was confirmed by the ^{1}H NMR spectrum (Figure 1), which showed a triplet at $\delta = 3.00$ ppm corresponding to the methylene group adjacent to the iodine atom. Degrees of functionalization ranging from 73.0% up to 96.8%, as determined by ^{1}H NMR spectroscopic analysis, demonstrated the efficiency of the end-functionalization. The decrease in the degree of functionalizationwith an increasing molar mass of the polyethylene correlates with the use of lower Mg/Nd ratios. The control of the polymerization being less efficient, an increase in the proportion of product with a vinyl group at the chain end as a result of β-H elimination during the catalytic process is observed. The obtained PE-I chains, in which the chain end is now electrophilic, open the way to a much broader range of possible reactions, including those involving nucleophilic attack.

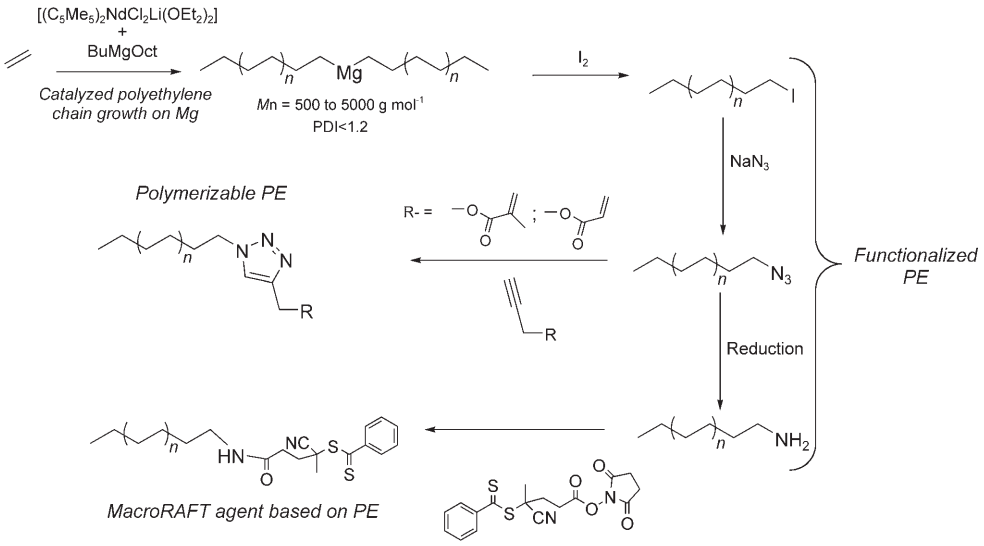
These reactions include the simple introduction of an azide end group by reaction with NaN_3. As shown by ^{1}H NMR analysis (Figure 1), an almost quantitative substitution of the iodine atom by an azide group (Table 1) resulted from heating a mixture of PE-I and NaN_3 in DMF at reflux for two hours. This successful substitution was also confirmed by FTIR analysis of PE-N_3 (see the Supporting Information), which showed, along with the expected PE absorption bands, an additional band corresponding to -N_3 at 2095 cm^{-1}.

These newly synthesized PE-N_3 compounds can very easily and quantitatively be reduced with $LiAlH_4$ to give functional chains with an amine end group (PE-NH_2). The disappearance of the azide band in the FTIR spectra was evident. Furthermore, in the ^{1}H NMR spectra, the resonance corresponding to the methylene group adjacent to the azide

[*] R. Briquel, J. Mazzolini, T. Le Bris, O. Boyron, Dr. F. D'Agosto, Dr. C. Boisson, Dr. R. Spitz
Université de Lyon, Univ. Lyon 1, CPE Lyon, CNRS UMR 5265 Laboratoire de Chimie Catalyse Polymères et Procédés (C2P2), LCPP team
Bat 308F, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69616 Villeurbanne (France)
Fax: (+33) 4-72-43-17-70
E-mail: dagosto@lcpp.cpe.fr
Homepage: http://www.lcpp-cpe.com
Dr. F. Boisson
Service de RMN du Réseau des Polymeristes Lyonnais CNRS UMR 5223 (France)
F. Delolme
CNRS USR 59 SCA, Echangeur de Solaize, Chemin du canal 69360 Solaize (France)

Supporting information for this article is available on the WWW under http://dx.doi.org/10.1002/anie.200804445.

© 2008 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



Scheme 1. General strategy.

end group disappeared while a resonance appeared at $\delta =$ 2.78 ppm corresponding to the methylene group adjacent to the introduced amine end group. These observations thus demonstrate the successful formation of PE-NH_2 (see Table 1 and the corresponding analyses in the Supporting Information).

The resulting functionalized polyethylenes (PE-I, PE-N_3, PE-NH_2) are interesting starting points to expand the range of reactive polyolefins. As an example, PE-N_3 has been evaluated in highly efficient click reactions[5] involving a Huisgen [1,3] cycloaddition with alkyne-containing reagents. Thus, commercially available propargyl acrylate and propargyl methacrylate were treated with PE-N_3 in the presence of $CuSO_4$ and sodium ascorbate in DMF at 130 °C. The resulting products (PE-A and PE-M) were all characterized by FTIR and ^{1}H NMR spectroscopy as well as by MALDI-TOF mass spectrometry (see the Supporting Information).

Acrylate functionalization at the chain end was supported by the disappearance of the azide band at 2095 cm^{-1} and the presence of a carbonyl band at 1732 cm^{-1} and of a CH_2=CH band at 1634 cm^{-1} in the IR spectrum of the resulting polyethylene. A comparison of the ^{1}H NMR spectra of starting PE-N_3 and the obtained product shows the complete disappearance of the signal corresponding to the methylene group (at $\delta = 3.05$ ppm) adjacent to the azide group. The observation in the ^{1}H NMR spectrum of a signal at $\delta =$ 7.22 ppm for the triazole proton and two signals at $\delta =$ 4.00 ppm and 5.22 ppm that could be assigned to methylene groups adjacent to the triazole ring, together with the corresponding integrals, support the complete assignments proposed in Figure 1 and the Supporting Information, and show that the acrylate moiety had successfully been introduced in a yield of 95.3 %. MALDI-TOF mass spectrometry analysis was successfully performed on PE-A and PE-M; this technique is seldom used for this kind of polymer, which lacks functional groups that can complex cations. Very clean spectra were obtained and the main, and almost exclusive, population observed corresponds to the expected one (see the Supporting Information), and is thus consistent with the structure proposed on the basis of the NMR data, and illustrates the success of the reaction. The tolerance, versatility, and cleanliness of the reaction together with it being quantitative fulfil the requirements for click chemistry.[5] In addition, the extraordinary short reaction times required (less than 15 min) to perform the Huisgen [1,3] cycloaddition makes this polyethylene functionalization pathway a very attractive one. This is the first report on polyethylene functionalization using click chemistry. The proof of concept that such compounds can genuinely be used as building blocks was provided by showing that these macromonomers can be readily (co)polymerized, for example, by free-radical polymerization. Thus, PE-M was copolymerized with methyl methacrylate (MMA) in toluene by using azobis(isobutyronitrile) (AIBN) as an initiator (see the Supporting Information). After three hours of reaction at 85 °C, the MMA was completely consumed. Analysis of the polymerization medium by size-exclusion chromatography (SEC) revealed the presence of two populations: PE-M starting material ($M_n = 1040$, PDI = 1.19, PE calibration) and an additional population with $M_n = 20\,000$ g mol^{-1} (PDI = 2.0, universal calibration). To determine if PE-M is effectively inserted into the newly formed polymer, the conversion of PE-M was determined by analyzing the residue of the polymerization medium by ^{1}H NMR spectroscopy after drying. According to the obtained spectrum, a copolymer was formed effectively and 76 % of the starting PE-M was inserted into the PMMA backbone; this value corresponds to 2.4 % PE units.

A dithioester end group, which can control the free-radical polymerization of a broad range of monomers in the reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) process, was introduced by reaction of PE-NH_2 with an activated ester containing a RAFT agent (Scheme 1) through a mechanism reported previously by our research group.[6] The success of the reaction, as confirmed by ^{1}H NMR analyses of the resulting product (see the Supporting Information), makes the elaboration of a broad range of block copolymers possible, which we are currently studying. As an example, *n*-butyl acrylate was polymerized using PE substituted with a RAFT group (PE-NH-RAFT) to mediate a RAFT process. This experiment was compared to a blank experiment performed under the same conditions with unfunctionalized polyethylene instead of PE-NH-RAFT. While the medium rapidly turned into a gel in the control experiment (uncontrolled polymerization), the PE-NH-RAFT-mediated polymerization medium remained slightly

 © 2008 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

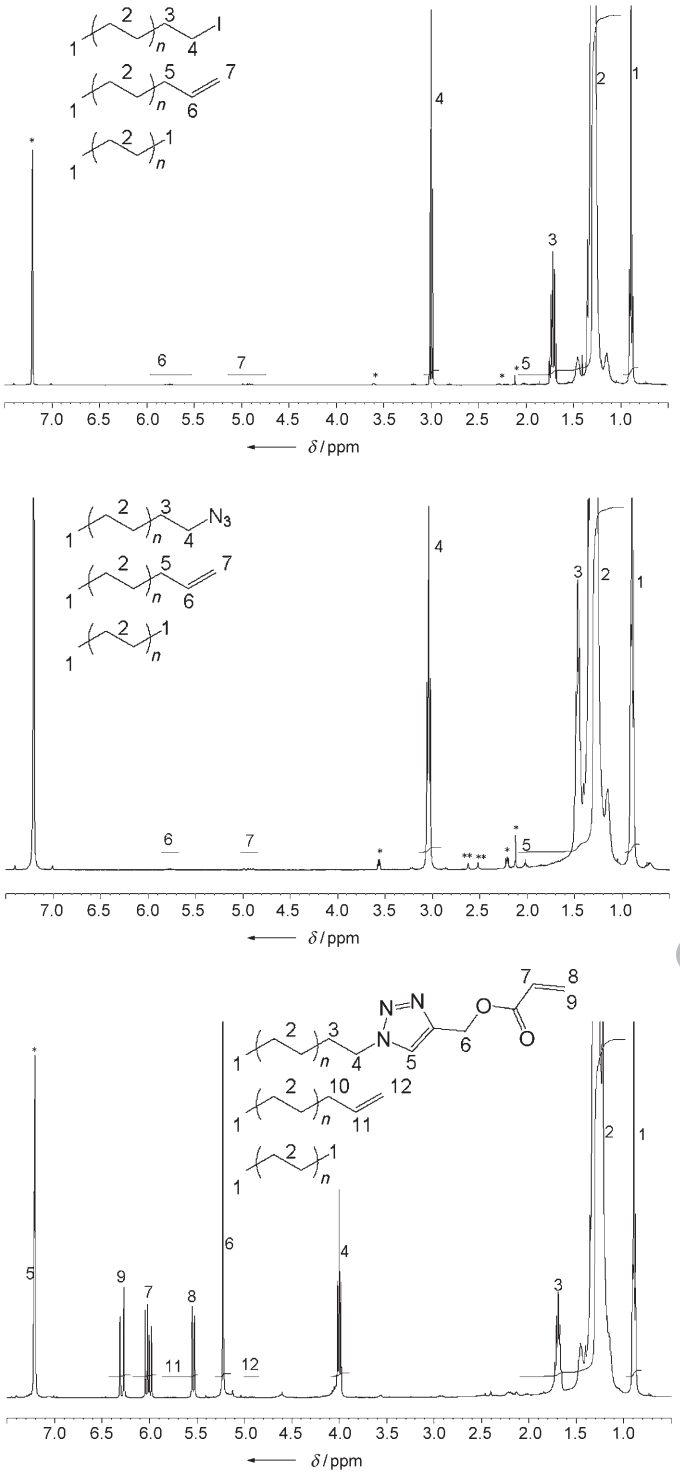


Figure 1. ^{1}H NMR (C_6D_6/TCE 1:2 v/v, 400 MHz, number of scans = 1024, 363 K) spectra of a) PE-I, b) PE-N_3, and c) PE-acrylate. Starting PE-I = sample 1 in Table 1. Signals marked by an asterisk are solvent impurities.

viscous up to the end of the polymerization (see the Supporting Information). As shown by the observed increase in the molar masses versus conversion together with the obtained low PDI (see the Supporting Information), the growth of the chains is controlled by the PE-NH-RAFT moiety.

Table 1: Molar mass characteristics and yields of end-functionalized polyethylene and end-functionalization for PE-I, PE-N_3, and PE-NH_2

Entry	M_n[a] [g mol^{-1}] (X_n)[a]	M_n[b] [g mol^{-1}] (PDI)[b]	% PE-I[c]	% PE-N_3[c] (yield %)[d]	% PE-NH_2[c] (yield %)[d]
1	1148 (41)	1020 (1.23)	96.8	94.1 (97.2)	94.1 (100)
2	2296 (82)	2230 (1.26)	86.7	86.0 (99.2)	85.8 (99.8)
3	4536 (162)	4980 (1.37)	73.0	68.4 (93.6)	n.d.

[a] M_n values of the alkyl chain of functionalized PE determined by ^{1}H NMR spectroscopy and the corresponding degree of polymerization (X_n). [b] M_n value of PE-I determined by high-temperature SEC analyses and the corresponding polydispersity index (PDI). [c] Functional group. [d] Reaction yields. n.d.: not determined.

In conclusion, the use of a polyethylene catalyzed chain growth on magnesium in combination with simple and efficient functionalization strategies enables the synthesis in high yield of polyethylenes highly end-functionalized with iodine, azide, or amine groups. The functional groups can then be reacted further by using modular chemistry approaches to generate new functional polyolefins that can be used as building blocks for the design of macromolecular architectures.

Received: September 9, 2008
Published online: October 29, 2008

Keywords: catalysis · click chemistry · macromonomers · polymers · RAFT polymerization

[1] a) T. C. Chung, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 39–85; b) A. Berkefeld, S. Mecking, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2572–2576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2538–2542; c) R. Godoy Lopez, F. D'Agosto, C. Boisson, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 419–454.

[2] a) G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, P. J. Maddox, M. Van Meurs, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 507–509; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 489–491; b) V. C. Gibson, *Science* **2006**, *312*, 703–704; c) D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science* **2006**, *312*, 714–719.

[3] J. F. Pelletier, A. Mortreux, X. Olonde, K. Bujadoux, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1980–1982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1854–1856.

[4] a) R. Godoy Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Gigmes, D. Bertin, *J. Polym. Sci. Part A* **2007**, *45*, 2705–2718; b) R. Godoy Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Gigmes, D. Bertin, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 173–181.

[5] a) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056–2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021; b) M. Meldal, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1016–1061; c) W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 952–981.

[6] M. Bathfield, F. D'Agosto, R. Spitz, M. T. Charreyre, T. Delair, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2546–2547.

 © 2008 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Catalyzed chain growth (CCG) on a main group metal: an efficient tool to functionalize polyethylene

Jérôme Mazzolini, Edgar Espinosa, Franck D'Agosto* and Christophe Boisson*

Received 16th November 2009, Accepted 23rd December 2009
DOI: 10.1039/b9py00353c

The incorporation of functional groups at the end of polyolefin chains offers an opportunity to prepare polyolefin building blocks. The latter can be used to construct polymer architectures based on polyolefins with many desirable properties. For this purpose, the reactivity of the carbon-metal bond formed during a catalytic olefin polymerization process is particularly appealing. The possibility of taking advantage of this reactivity has indeed been enhanced by the discovery of systems in which fast and reversible chain transfer reactions between the active metal center and a main group metal centre are occurring. The recent developments of this catalyzed chain growth (CCG) concept are briefly reviewed. A specific system using a $(C_5Me_5)_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ complex in conjunction with n-butyloctylmagnesium is then employed to synthesize an array of end functional polyethylene chains. The potential of these building blocks to build up new macromolecular architectures is discussed.

1 Introduction

Polyolefins account for more than half of worldwide production of thermoplastics. Most of them are produced *via* coordination polymerization using catalytic systems. Among them, Ziegler/Natta catalysts are by definition formed by combination of a transition metal complex with a main group organometallic compound. During the growth of the chains, chain transfer reactions such as chain transfer to the organometallic compound can occur (Scheme 1).

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

For a long time, $ZnEt_2$ has been used with conventional Ziegler/Natta catalysts in order to control the molar mass and the chain end of polyolefins through chain transfer reactions to Zn.[1] Beyond heterogeneous Ziegler/Natta systems, the last generation of Ziegler catalysts concerns molecular complexes with well-defined structures called single-site catalysts. Among them, the most popular ones are the metallocenes (group 4 and lanthanides) but other efficient catalysts have also been reported such as bis(phenoxy imine) complexes of group 4, phenoxy imine and α-diimine complexes of nickel or bis(imino)pyridine complexes of iron and cobalt which all display very high activity in olefin polymerization.[2] This list is not exhaustive and one can easily understand that a wide variety of properties can result from a fine-tuning of the metal and/or electronic and steric effects of ligands. Considering this variety of structures, it is not



Jérôme Mazzolini

Jérôme Mazzolini was born in Nancy, France in 1984. He studied chemical engineering at the Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique de Lyon (CPE Lyon, France) from which he graduated in 2008. He completed his formation at the University of Lyon 1 with a Master of Science degree in polymer materials. He started his PhD in February 2009 under the supervision of Drs Christophe Boisson and Franck D'Agosto at C2P2 laboratory (Lyon, France). The focus of his research is to assess thiol-ene chemistry for functionalization of polyethylene.



Edgar Espinosa

Edgar Espinosa Rodriguez was born in México City in 1975 and studied chemical engineering at the Universidad Nacional Autonoma de México (1995–99). He completed his Master in Science at the Instituto de Investigaciones en Materiales (Dr Larissa Alexandrova 2001–03). He then worked as a researcher into the Centro de Investigaciones y Desarrollo Tecnologico in DESC Group in elastomers area (Alfonso Gonzalez and Javier Revilla 2002–08). Since October 2008, he has been completing a PhD (funded by CONACyT) under the supervision of Drs Christophe Boisson and Franck D'Agosto at C2P2 laboratory (Lyon, France). The focus of his research is to find original strategies for polyethylene functionalization through CCG.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010



Scheme 1 Chain transfer reaction to a main group organometallic compound (R′-Met') during olefin coordination polymerization in the presence of a transition metal catalyst (Met).

surprising to also find catalysts displaying unusual behavior toward transfer reactions to organometallic compounds such as AlR_3, MgR_2 or $ZnEt_2$. Indeed, such transfer reactions can, for example, become advantageously very rapid and/or reversible. When reversible and in absence of another transfer reaction, the polymerization is best described as pseudo living since polymers display a remarkably narrow molar mass distribution and molar masses increase linearly with the productivity. Organometallic compounds used in these systems indeed act as reversible chain transfer agent (CTA) according to a mechanism of degenerative chain transfer. Everything is happening as if the growth of the chains was occurring on these organometallic compounds while being catalyzed by the active metal center: this is the catalyzed chain growth (CCG) concept.[3] The first important result in this field has been reported by Mortreux ans co-workers[4] who described a system based on a lanthanide metallocene used in combination with a di-alkylmagnesium compound as CTA (Scheme 2).

The aim of the paper is to highlight our efforts in exploiting such a system as an efficient tool to end-functionalize polyethylene chains and to produce original reactive building blocks. After a short review on the development of CCG in polyolefin synthesis, the catalytic system we are employing to synthesize polyethylene chains will be discussed in more details. The various chemistries investigated to end functionalize polyethylene will then be depicted.

2. The catalyzed chain growth

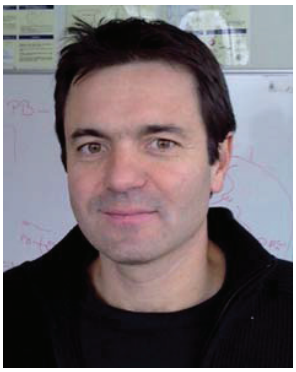
The concept of catalyzed chain growth (CCG) was indeed defined and rationalized recently thanks to the work of Gibson[3], who reported, in particular, the iron-catalyzed polyethylene chain growth on zinc. Related metal-alkyl systems were then investigated as potential CTA (AlR_3, MgR_2, BR_3, GaR_3, PbR_4 and SnR_4) and eventually screened a range of metallocenes and post-metallocenes catalysts.[5] During the same period, CCG has been used to provide polyethylene oligomers using chromium catalysts in combination with CTA.[6]

In the case of propylene, the first reported example satisfying a degenerative chain transfer based mechanism was reported by Busico and co-workers[7] who described the preparation of stereoblock-isotactic polypropylene with a hafnium catalyst used in racemic form in conjunction with triethylaluminium as CTA. In all the aforementioned catalytic systems, the control of the polymerization *via* degenerative chain transfer is limited to rather low molar mass polyolefins. Although for many applications those molar masses are high enough (*vide infra*), the limitation in terms of molar masses can easily be explained. Actually, precipitation of polyolefins (polyethylene and isotactic polypropylene) impedes the control of the polymerization since the chain transfer reaction to the main group metal centre is no longer possible due to the dramatic decrease of the chain mobility. To get high molar mass polyolefins in a controlled way *via* CCG two solutions can be put forward. The first one consists of breaking the crystallinity of the polyolefins by performing either copolymerization of ethylene with other vinyl monomers or atactic homopolymerization of α-olefins. Interestingly, Zhang and Sita[8] catalyzed atactic polypropylene chain growth on zinc using a hafnium catalyst and $ZnEt_2$ as the CTA. High molar mass atactic polypropylene with an extremely narrow molar mass distribution was synthesized. Nevertheless, crystalline polyolefins are highly desirable due to their unique mechanical properties which make them the most relevant polymers for many applications. Consistent with this last statement, the only remaining valuable solution to target high molar mass polyolefins using CCG consists in keeping the polymer soluble by increasing the polymerization temperature. This however



Franck D′Agosto

Franck D'Agosto studied chemistry at the Ecole Nationale Supérieure de Chimie in Mulhouse (France). He completed a PhD in Polymer Chemistry at the joined unit between CNRS and bioMérieux (University of Lyon, France) before working at the University of Sydney (Australia) as a postdoctoral fellow in the Key Center for Polymer Colloids. Since 2002, he has been a researcher at the CNRS in the Chemistry and Process of Polymerization Team in C2P2 laboratory (Lyon, France). His research interests focus on the control of polymer architectures by the use of different polymerization chemistries, such as catalytic and controlled free radical polymerizations, either performed in solution or in dispersed media.



Christophe Boisson

Christophe Boisson studied chemistry at the Ecole Nationale Supérieure de Chimie in Montpellier (France). After completing a PhD in Organic Chemistry at the University of Paris-Sud 11 (Orsay, France), he joined the CNRS in the group of Dr Roger Spitz at the Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique de Lyon (CPE Lyon, France) where he is now "Directeur de Recherche" in the Chemistry and Process of Polymerization Team in C2P2 laboratory (Lyon, France). His research interests are the development of homogeneous and heterogeneous catalytic systems for the polymerization of olefins.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010



Scheme 2 The catalyzed chain growth (CCG) concept. Nd Catalyst used in conjunction with di-alkylmagnesium organometallic species as CTA.

requires catalysts that are stable enough and that the chain transfer to the CTA is the only chain transfer reaction. This remains tricky since at high temperatures and in most cases β-H elimination reactions become predominant. This reaction occurs on the active metal center and produces vinyl terminated dead chains that cannot be involved in the degenerative transfer any more.

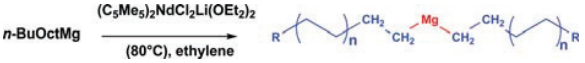
Nevertheless, Kempe *et al.*[9] recently described ethylene polymerization systems successfully operating by degenerative chain transfer in presence of yttrium cations and tetraisobutylaluminoxane at 100 °C with nearly no β-H elimination. Narrowly distributed polyethylene chains of 15600 g mol^{-1} (PDI = 1.4) were obtained. Indeed, high throughput technology is probably the best tool for probing the potential candidates for such conditions. Researchers at The Dow Chemical Company screened and discovered two interesting catalysts that were both able to operate at high temperature, without β-H elimination and in the presence of $ZnEt_2$ as the CTA: one catalyst for ethylene polymerization and another one able to copolymerize α-olefins. By combining these catalysts in the presence of $ZnEt_2$, polymer chains were reversibly transferred from one metal center to the other *via* the alkylzinc transfer agent. This "double" catalyzed chain growth was denoted Chain Shuttling.[10] Olefin block copolymers (OBCs) bearing several "hard" (polyethylene) and "soft" (poly(ethylene-*co*-α-olefins) segments were prepared. It is certainly the first industrial application of degenerative chain transfer mechanism in catalytic polymerization.

3. Functionalization strategy

3.1 The system employed

It has been shown that a pseudo-living ethylene polymerization *via* a chain transfer mechanism between di-alkylmagnesium derivatives and the lanthanidocene complex $(C_5Me_5)_2LnCl_2$-$Li(OEt_2)_2$ could be achieved (Ln = Nd, Sm).[4] As mentioned above, the polymerization system that we decided to investigate is based on a neodymium catalyst used in conjunction with n-butyloctylmagnesium. As chains are generated on the catalyst, a constant and reversible transfer is operating on the CTA where the chains are stored during the growth of other chains at the Nd center. This is an example of Nd-catalyzed polyethylene chain growth on Mg. Note that this system does not require the use of a cocatalyst. The interesting features of this system is that it produces di-alkylmagnesium compounds, $Mg(PE)_2$ (PE = polyethylene chain, Scheme 3) having narrowly distributed molar masses that increase with the ethylene consumption.

As mentioned earlier, the pseudo-living behaviour is, however, stopped by the crystallization of $Mg(PE)_2$ that occurs at the optimum polymerization temperature (80 °C) when the molar mass of the corresponding PE chains has reached a limit value. The precipitation of $Mg(PE)_2$ deprives the polymerization



Scheme 3 Production of $Mg(PE)_2$ with a neodymium catalyst.

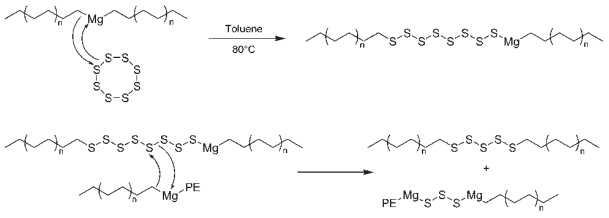
system of reversible CTA and the control is rapidly lost. Still, by tuning the polymerization conditions such as the pressure of ethylene and/or the concentrations of catalyst and MgR_2, we managed to produce a range of PE chains exhibiting controlled molar masses between 500 and 5000 g mol^{-1} with polydispersity indices lower than 1.3. In addition, an accurate ^{1}H NMR analysis of the chain ends of these polymers showed that only 2% to 7% of the chains were unsaturated. This vinyl end group is indeed formed by the unavoidable β-H elimination side reaction that occurs on the Nd center during the polymerization. This last result leaves us with more than 93% of the chains saturated, thus originally bound to a magnesium center in the polymerization medium. They are excellent candidates for the further chemistry that is now discussed.

In the following sections, functionalization reactions performed on $Mg(PE)_2$ compounds will be shown. The results commented on only concern PE chains with molar masses ranging from 500 up to 2000 g mol^{-1}. We have very often been asked by the reviewers of our works if the molar mass could be increased. We constantly paid attention to work on polymers that can behave as such and we would like to take the opportunity in this paper to mention that the critical entanglement of PE has been determined to be 1100 g mol^{-1}.[11] In addition, thermal analyses performed on our polymers (2000 g mol^{-1}) revealed 85% crystallinity with melting points as high as 135 °C. The molar mass really depends on the targeted applications and high molar masses are required if the polymer is used for its structural properties. The situation is not the same if the product is meant to be used as an additive, which is expected for such modified PE.

3.2 End functionalized PE

Hydroxyl end functionalized PE (PE-OH). One reported end-functionalization is an oxidative work up of the C-metal bond that is produced during ethylene polymerization and that leads to hydroxyl end functionalized PE after hydrolysis. This strategy has been used on several kinds of C-metal bonds such as ones involving Al[12] or Zn.[13] We applied it to $Mg(PE)_2$ compounds by bubbling dry air into the polymerization medium. After hydrolysis with acidic methanol and as expected, PE-OH was obtained with a functionalization yield higher than 80% that was comparable to already observed yields in the case of Al (85%)[12] or Zn (77%).[13]

Thiol end functionalized PE (PE-SH). The introduction of thiol end group onto polyethylene is an interesting end functionalization since it was not reported as far as we know for polyethylene. In addition, the resulting material is of interest and can further be used in different fields. Descriptions of the use of thiols in chemical reactions extend well over 100 years, encompassing a number of fields ranging from biochemistry to polymer science. For example, early work on reaction of thiol group towards alkene functionality through a free radical process, *i.e.* thiol-ene



Scheme 4 The proposed mechanism of PE-S_k-PE species formation after addition of elemental sulfur into the polymerization medium.

free radical chemistry, dates from the late 1930s to the early 1950s.[14] This last type of chemistry is witnessing a renewal of interest, particularly in polymer science, in the recent literature,[15] making the synthesis of PE-SH an attractive building block for macromolecular design. As a result, the direct use of elemental sulfur (S_8) as reactant with $Mg(PE)_2$ was envisioned.[16] The mechanism of the reaction involved is depicted in Scheme 4.

A polysulfur based product (PE-S_k-PE) was recovered which, after reduction under appropriate conditions, gave the desired thiol end functionalized polyethylene chains in high yield (>80%) and according to a versatile and cheap route. It is worth noting here that this chemistry also resulted in the formation of unavoidable and non-reductable PE-S-PE species, the amount of which has been reduced to 14% by optimizing the reaction conditions. Alternative strategies that do not produce such PE-S-PE species were then evaluated by taking advantage of the synthesis of end thiocarbonyl thio PE and are mentioned in section 3.3.3.

Iodo end functionalized PE (PE-I). In the aforementioned strategies, the developed chemistries make the most of the nucleophilic character of the carbon adjacent to the magnesium in $Mg(PE)_2$. We showed that the addition of iodine after polyethylene catalyzed chain growth led to highly functionalized end-halogenated PE (PE-I).[17] This successful iodide introduction was confirmed by ^{1}H NMR analyses which show a triplet at 3.00 ppm corresponding to the methylene adjacent to the iodine atom. Functionalization rates up to 97% determined by ^{1}H NMR demonstrated the efficiency of the end functionalization (Fig. 1).[18] Again the workup is very simple since it simply consists of adding iodine to the ethylene polymerization medium cooled down to 5 °C and filtrating the resulting PE-I.

The obtained PE-I chains in which the chain end carbon is now electrophilic, open the way to a much broader range of possible chemistries including those involving nucleophilic attack.

Azido end functionalized PE (PE-N_3). Among these nucleophilic attacks, a specific reaction which consists in simply stirring for a couple of hours a toluene solution of PE-I together with sodium azide (NaN_3) in DMF or mixtures of toluene and DMF attracted our attention. Indeed, it very efficiently allows the substitution of the iodo end group by an azido group in quantitative yield. The success of the reaction was shown by FT-IR and ^{1}H NMR analyses of the resulting polymer (Fig. 2).

This versatile introduction of an azido group onto polyethylene was of paramount interest to us, particularly in the context of click chemistry.[19] Among the different chemistries fitting this concept, the copper catalyzed 1,3-dipolar Huisgen

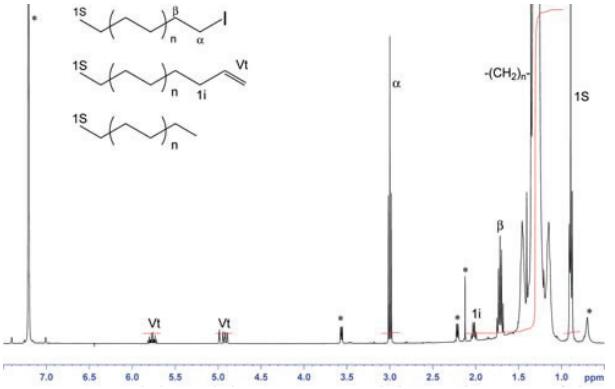
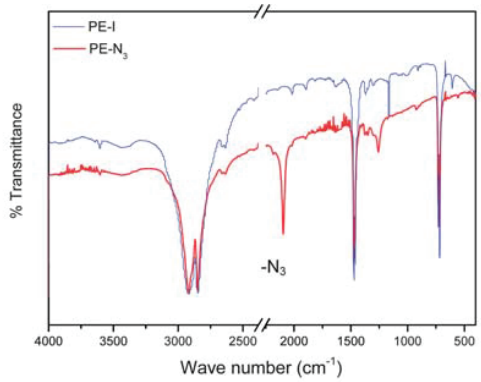


Fig. 1 ^{1}H NMR (C_6D_6/TCE ½ v/v, 400 MHz, number of scans = 512, 363 K) spectrum of PE-I. Signals marked by an asterisk are solvent impurities.



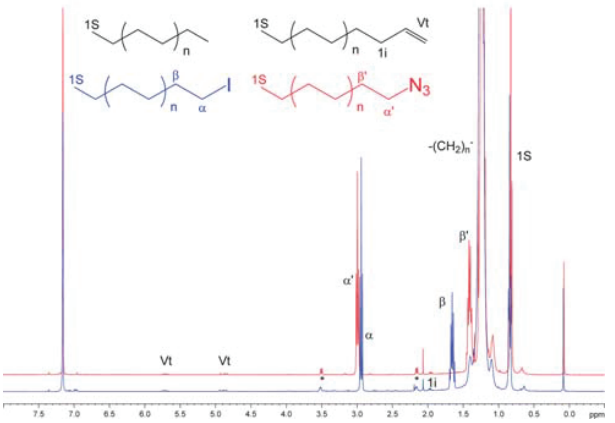


Fig. 2 FT-IR analyses and ^{1}H NMR (C_6D_6/TCE ½ v/v, 400 MHz, number of scans = 512, 363 K) spectra of PE-I (blue) and PE-N_3 (red).

type cycloaddition between azides and alkynes has been shown to be a powerful tool to efficiently and quantitatively bind two organic moieties. Indeed, the polymer science field has witnessed fantastic academic efforts in taking advantage of these click chemistries in order to build up macromolecular architectures in these past years.[20] PE-N_3 is thus considered to be a very promising building block for generating architectures incorporating PE segments. Parts of the developments performed in our group

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010

in this area will be described in the next paragraph and in section 3.3.

Porphyrine end functionalized PE (PE-Porphyrine). The reported efficiency of the copper catalyzed 1,3-dipolar Huisgen type cycloaddition between azides and alkynes drove us to assess the potential of further end modification of PE-N_3 with organic groups of interest. Among those groups, dyes are of particular importance in the field of polyolefins since for example, they could provide one with a colored/tagged polyethylene that may be miscible at low level content with a batch of industrial polyethylene. Porphyrine based molecules are particularly valuable since they additionally present interesting self organization features. Once bound to a crystallizable PE segment, these porphyrines may self-organize differently. In the frame of these considerations, we synthesized an alkyne containing porphyrine and investigated the conjugation with PE-N_3 (Scheme 5).[16]

The product of the reaction performed in the presence of copper(I) was characterized by different techniques such as ^{1}H, ^{13}C and ^{1}H/^{1}H COSY NMR, FT-IR, UV near infra red analyses and MALDI-ToF mass spectrometry. PE-Porphyrine was quantitatively obtained with a copper atom complexed into the porphyrine moiety and coming from the copper source used to catalyze the cycloaddition.

Amino end functionalized PE (PE-NH_2). Azido groups are not only interesting candidates for click chemistry but can also easily be turned into nucleophilic primary amine by a simple reduction step. This reductive chemistry was indeed investigated onto PE-N_3 to generate highly functionalized (90%) PE-NH_2 chains.[18]

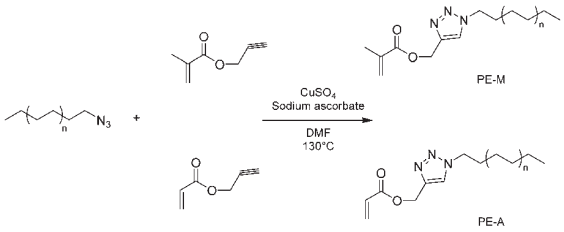
3.3 Macromonomers and macrocontrol agents

3.3.1. Preliminary comments. Due to their unique properties, the commodity polyolefins are positioned as the most preferred commercial polymers. The innovation in the field of polyolefin materials should involve the conception of original and complex macromolecular structures. This however remains a challenge since the coordination catalysis used to produce polyolefins is not versatile enough. As a result, the combination of coordination catalysis with another polymerization technique appears as a possible tool for the construction of multi-segmented polymers based on polyolefins.[21] It consists of first producing a functional polyolefin by coordination catalysis which can further be used after chemical modifications or not as a control agent, an initiator or a co-monomer in a second step. According to this strategy, free radical polymerization is very appealing since a large number and a wide variety of monomers can be polymerized *via* a free radical process. Controlled reversible activation-deactivation radical polymerizations (ATRP,[22] NMP[23] and RAFT[24]) can additionally be envisioned to produce a large range of architectures based on polyolefins.

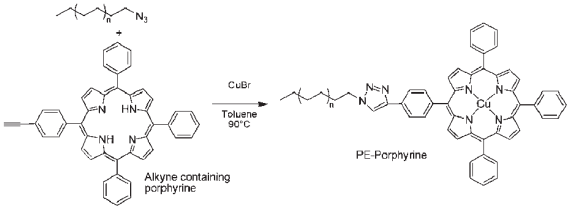
Our aim was then twofold: (i) the synthesis of macromonomers based on polyethylene that would easily be copolymerizable in a free radical process and (ii) the synthesis of macrocontrol agents based on PE.

3.3.2 Macromonomers. As porphyrine was clicked onto PE-N_3, we anticipated that the conjugation of the two commercial propargyl acrylate (PA) and methacrylate (PM) would be an easy way to isolate macromonomers based on well-defined PE. PA and PM were reacted with PE-N_3 in presence of $CuSO_4$ and sodium ascorbate in DMF at 130 °C. The resulting products (PE-A and PE-M, respectively in Scheme 6) were all characterized by FT-IR, ^{1}H NMR and MALDI-ToF mass spectrometry.[18] The corresponding data showed that both the acrylate and the methacrylate chain ends were successfully introduced in quantitative yields resulting in highly functionalized PE chains (>80%).

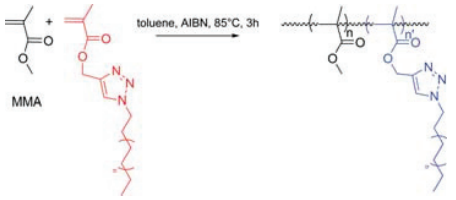
The extraordinarily short reaction times required (less than 15 min) to perform the Huisgen type 1,3-dipolar cycloaddition make this polyethylene functionalization pathway a very attractive one. The proof of concept that such compounds can genuinely be used as building blocks can be provided by showing that these macromonomers are readily (co)polymerized for example by free radical polymerization. Thus, PE-M was copolymerized with methyl methacrylate (MMA) in toluene using 2,2′-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) as the initiator (Scheme 7). After three hours of reaction at 85 °C, MMA was completely consumed. 76% of the starting PE-M was converted. High temperature SEC analyses of the polymerization medium revealed the presence of two populations: unreacted PE-M (M_n = 1040, PDI = 1.19, PE calibration) and an additional population with M_n of 20000 g mol^{-1} (PDI = 2.0, universal



Scheme 6 Macromonomers based on polyethylene obtained by 1,3-dipolar Huisgen cycloaddition.



Scheme 5 1,3-Dipolar Huisgen cycloaddition of PE-N_3 with an alkyne containing porphyrine.



Scheme 7 Copolymerization of MMA with PE-M and production of a poly(methyl methacrylate) bearing long branch of PE chains.

calibration). Additional characterizations by ^{1}H NMR confirmed that this population corresponded to a statistical copolymer of PE-M and MMA with 2.4% of PE unit molar content.

3.3.3 Macrocontrol agents. Our focus was specifically directed towards NMP and RAFT, two techniques that were not employed to produce macromolecular architectures based on PE using the strategy described in section 3.3.1.[21] NMP relies on the reversible trapping of growing macro-radicals by a nitroxide to form dormant species (alkoxyamines) in which the C–ON covalent bond is thermally cleavable. At an appropriate polymerization temperature, the equilibrium between dormant (alkoxyamines) and active species is strongly shifted toward the dormant chains, thus limiting the irreversible chain termination reactions. The initiation of a controlled reversible-deactivation radical polymerization mediated by nitroxides can be performed following two ways: (a) using a bi-molecular system composed of a radical initiator and a nitroxide, (b) using a mono-molecular system based on the use of a preformed alkoxyamine which acts as an initiator and a control agent. The reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) process requires the use of thiocarbonyl thio compounds of general structure Z–C(=S)S–R which act as reversible chain transfer agents (CTAs). This technique seems to be more universal than any other "living"/controlled radical processes.

In that respect, we decided to check whether simple and efficient strategies could be employed to introduce alkoxyamine or thiocarbonyl thio groups at the end of polyethylene chains in a one step reaction with $Mg(PE)_2$.

Macroalcoxyamines based on PE. Alkoxyamines used in NMP can be synthesized using Grignard chemistry. For example, $C_6H_{14}MgBr$ can be reacted with two equivalents of a stable nitroxyl radical (O–N(R^1R^2)) and form an C_6-alkyl based alkoxyamine.[25] This organic chemistry result was transposed to our $Mg(PE)_2$ compounds. 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy (TEMPO) and *N*-(2-methyl-2-propyl)-*N*-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)-*N*-oxy (DEPN or SG1) stable radicals were first investigated in this strategy. PE chains terminated with an alkoxyamine based on TEMPO[26] or DEPN were obtained with a yield of 70% and 45%, respectively.[26] However, the homolysis of the C–ON bonds in these compounds required very high temperatures (180 °C and 160 °C respectively) and do not allow the performance of the free radical polymerization step under mild conditions. Taking advantage of this high bond dissociation energy, two nitroxides (DD1 and DD2 in Fig. 3) based on TEMPO and carrying an alkoxyamine based on DEPN were designed.[27] The TEMPO part is used to ensure a strong link between the PE and the alkoxyamine, the latter being homolyzed between 70 and 100 °C. Although the functionalization yield remained to be optimized (17% for DD1 and 45% for DD2), block copolymerization using *n*-butyl acrylate (*n*-BuA) was undertaken. The controlled behaviour of the polymerization was confirmed by SEC analyses on samples withdrawn from the polymerization medium at different times (SEC using trichlorobenzene as eluent at 150 °C) and on the block copolymer extracted from these samples with THF (SEC using THF as eluent at 40 °C).

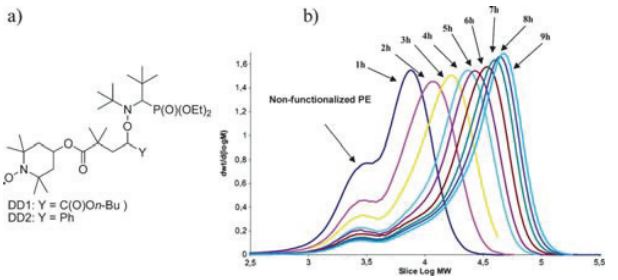
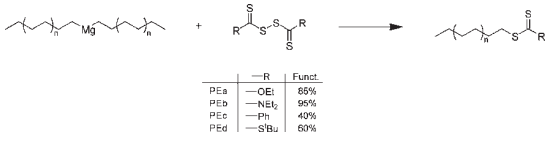


Fig. 3 (a) Alkoxyamine based on DEPN. (b) High temperature SEC (PE Standards) chromatograms of samples withdrawn during *n*-buytl acrylate polymerization mediated by PE-DD2.

End thiocarbonyl thio PE. Armed with our experience in the field of polyethylene end-functionalization with nitroxides, and with the knowledge that thiocarbonyl thio compounds can also be obtained using Grignard chemistry,[28] our group also investigated the functionalization of polyethylene carrying thiocarbonyl thio end groups. The general strategy adopted was to react a thiocarbonyl thio disulfide with $Mg(PE)_2$ (Scheme 8). Dithiocarbonate (PEa), dithiocarbamate (PEb), dithioester (PEc) and trithiocarbonate (PEd) were introduced at the end of polyethylene chains.[29] Functionalization yields ranged from 40% (PEc) up to 95% (PEb). However, PEd (60% functionalization yield) is the only structure that can mediate a RAFT polymerization. Polyethylene-*b*-poly(*n*-BuA) block copolymers were indeed synthesized and the control of the polymerization was validated through SEC analyses using both trichlorobenzene (150 °C) or THF as eluents.

As mentioned in the PE-SH section (3.2), these thiocarbonyl thio PE were very valuable compounds for the synthesis of thiol end functionalized PE. Indeed, there are a number of examples in the literature for the removal of the thiocarbonyl thio end group, reported first by Rizzardo *et al.* in 1999.[30] Among them, reduction *via* metal hydride compounds such as $LiAlH_4$ or $NaBH_4$ is a classical methodology that provides one with a thiol group. Since PEa carrying a dithiocarbonate chain end was obtained in high yields (higher than 80%), we decided to evaluate its reduction with $LiAlH_4$. A quantitative transformation of the dithiocarbonate chain end into a thiol end group was indeed observed. The efficiency of the overall transformation was recently pushed ahead. Since the synthesis of PE-I gave functionality higher than 95%, the further substitution of the iodine by the commercial and cheap xanthic acid was performed and also occurred quantitatively. The quantitative reduction into PE-SH of the corresponding dithiocarbonate end functionalized PE gave a unique, simple and cheap route for producing such end functionalized PE and enlarged the possibilities of conveniently producing PE-SH (see section 3.2).[16]



Scheme 8 Functionalization of polyethylene with thiocarbonyl thio compounds by reacting thiocarbonyl thio disulfide with $Mg(PE)_2$ species.

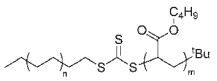
This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010

The original goal of being able to synthesize in a direct manner polyethylene chains that would carry a control agent for RAFT as an end group was thus achieved. The control ability of the corresponding structure (PE-SC(=S)S-*t*-Bu) was established by the syntheses of polyethylene-*b*-poly(*n*-butyl acrylate) copolymers. However, due to the relatively low functionalization rates (PE-SC(=S)S-*t*-Bu: 60%) unreacted PE had to be removed – sometimes with difficulty – from the formed block copolymers. In addition, when examining the chemical structures of the final block copolymers (Scheme 9), a trithiocarbonate group coming PE-SC(=S)S-*t*-Bu, links the polyethylene block to the poly-(n-butyl acrylate) block. This fragile bond could be a considerable drawback, particularly in the case of macromolecules that would have to be processed at high temperatures, which is the case for polyolefin based materials.

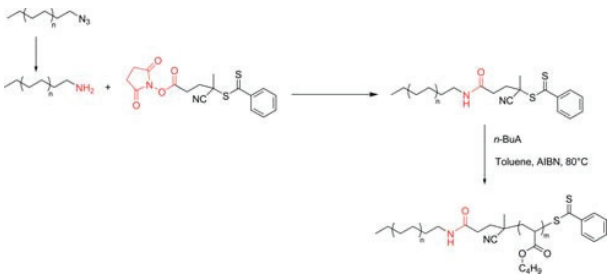
With this in mind, we decided to further focus on the design of macrocontrol agents that would be highly functionalized and/or exhibit such a chemical structure that the resulting link between the polyethylene and the block grown from it would be strong enough to handle high temperature processing.

Chemistry involving PE-NH_2 – obtained by reduction of PE-N_3 – and activated ester containing RAFT agents according to an already established procedure[31] was indeed successful. The resulting macroRAFT based on PE was employed to grow a poly(*n*-butyl acrylate) segment according to a RAFT mechanism (Scheme 10).[18] The resulting block copolymers exhibited a strong amide link between PE and poly(*n*-butyl acrylate) segment.

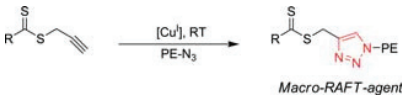
Our efforts are currently based on the fact that the literature strongly suggests that a radical based on a methyl triazole group is (i) stable enough to be involved in a free radical polymerization since vinyl triazole monomers are efficiently (co)polymerized by this technique[32] (ii) an efficient reinitiating R group for the RAFT process if incorporated in the chemical structure of a reversible chain transfer agent (ZC(=S)-SR).[33] As a result our efforts are now focused toward the direct coupling on PE-N_3 of alkyne containing thiocarbonyl thio molecules of structures depicted in Scheme 11. Our first results show that highly



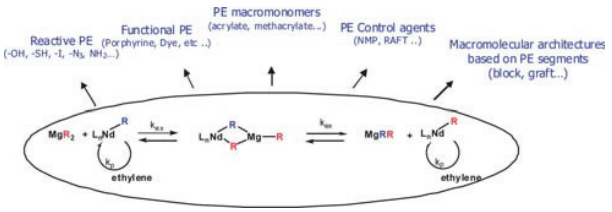
Scheme 9 Polyethylene-*b*-poly(*n*-butyl acrylate) *via* RAFT polymerization mediated by PE-SC(=S)S-*t*-Bu.



Scheme 10 The synthesis of a macroRAFT based on PE using PE-NH_2 and an activated ester containing RAFT agent. Application to the synthesis of a block copolymer with *n*-BuA.



Scheme 11 The coupling reaction between PE-N_3 and alkyne containing thiocarbonyl thio molecules.



Scheme 12 A general overview of the potential of polyethylene CCG on magnesium.

functionalized PE are obtained.[16] In addition, the triazole ring is a strong link between the PE and the envisioned segments that can be produced by RAFT polymerizations.

4. Conclusion

This paper has highlighted the potential of polyethylene catalyzed chain growth (CCG) on magnesium to functionalize polyethylene chains. CCG makes chemistry that is selective and quantitative and that allows the introduction of versatile functional groups possible. These functionalities include reactive or polymerizable groups and initiators or controlling agents for other polymerization techniques. The resulting polyethylene building blocks can further be incorporated into more complex architectures (Scheme 12).

The transposition of these results to catalytic systems that are operating according to a CCG at higher temperatures[10] would permit the functionalization of higher molar mass polyolefins. This work is under progress in our laboratories.

Acknowledgments

This paper is dedicated to Dr Roger Spitz for his exceptional scientific input at the head of the LCPP Team.

The authors would like to thank D. Bertin and D. Gigmes (UMR 6517, CROPS team, Marseille, France) for collaboration on NMP, Drs R. Charvet and J. Hill (National Institute for Material Science, Japan) for porphyrine related works, F. Boisson (UMR 5223 IMP, Service de RMN, Villeurbanne, France) for NMR characterization, F. Delolme (UMR 5086, IBCP, Lyon, France) for MALDI-ToF analyses, C. Novat and O. Boyron (LCPP Team) for SEC analyses, J.P. Broyer (LCPP Team) for reactor engineering. The financial supports from CONACYT programs, the French Ministry for Research, the French National Agency for Research (ANR 08-JCJC-0115-01), the competitiveness clusters Plastipolis and Axelera are acknowledged.

References

1 E. Agouri, C. Parlant, P. Mornet, J. Rideau and J. F. Teitgen, *Makromol. Chem.*, 1970, **137**, 229–243; D. R. Burfield, *Polymer*, 1984, **25**, 1817–1822; T. Shiono, H. Kurosawa and K. Soga,

Makromol. Chem., 1992, **193**, 2751–2761; S. G. M. Perin, J. R. Severn, C. E. Koning and J. C. Chadwick, *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, **207**, 50–56.
2 For an exhaustive review on post-metallocene catalysts see: V. C. Gibson and S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 283–315, and references therein.
3 V. C. Gibson, *Science*, 2006, **312**, 703–704.
4 S. Bogaert, T. Chenal, A. Mortreux and J. F. Carpentier, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **190**, 207–214; J. F. Pelletier, A. Mortreux, X. Olonde and K. Bujadoux, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 1854–1856.
5 G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, P. J. Maddox and M. van Meurs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 489–491; G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson and M. van Meurs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 10701–10712; M. Van Meurs, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson and S. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 9913–9923.
6 J. S. Rogers and G. C. Bazan, *Chem. Commun.*, 2000, 1209–1210; G. C. Bazan, J. S. Rogers and C. C. Fang, *Organometallics*, 2001, **20**, 2059–2064; G. Mani and F. P. Gabbai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2263–2266; M. Ganesan and F. P. Gabbaï, *Organometallics*, 2004, **23**, 4608–4613.
7 F. Alfano, H. W. Boone, V. Busico, R. Cipullo and J. C. Stevens, *Macromolecules*, 2007, **40**, 7736–7738.
8 W. Zhang and L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 442–443.
9 W. P. Kretschmer, A. Meetsma, B. Hessen, T. Schmalz, S. Qayyum and R. Kempe, *Chem.–Eur. J.*, 2006, **12**, 8969–8978; R. Kempe, *Chem.–Eur. J.*, 2007, **13**, 2764–2773.
10 D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman and T. T. Wenzel, *Science*, 2006, **312**, 714–719; M. Zintl and B. Rieger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 333–335; R. L. Kuhlman and T. T. Wenzel, *Macromolecules*, 2008, **41**, 4090–4094; T. T. Wenzel, D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad and R. L. Kuhlman, *Top. Organomet. Chem.*, 2009, **26**, 65–104.
11 L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten and A. Zirkel, *Macromolecules*, 1994, **27**, 4639–4647.
12 C. J. Han, M. S. Lee, D. J. Byun and S. Y. Kim, *Macromolecules*, 2002, **35**, 8923–8925.
13 H. Kaneyoshi, Y. Inoue and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2005, **38**, 5425–5435.
14 M. S. Kharasch, A. T. Read and F. R. Mayo, *Chem. Ind.*, 1938, **57**, 752; C. S. Marvel and R. R. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 993–998; C. S. Marvel and P. D. Caesar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1097–1099; The Chemistry of the Thiol Group, ed. S. Patai, Wiley, New York, 1974; A. F. Jacobine, in *Radiation Curing in Polymer Science and Technology III* ed. J. P. Fouassier and J. F. Rabek, Elsevier, London, 1993, (ch. 7), pp. 219–268.
15 J. F. Lutz and H. Schlaad, *Polymer*, 2008, **49**, 817–824; A. Lowe, *Polym. Chem.*, 2010, DOI: 10.1039/b9py00216b; A. Dondoni, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 8995–8997.
16 Manuscripts in preparation.
17 Y. Doi, F. Nozawa, M. Murata, S. Suzuki and K. Soga, *Makromol. Chem.*, 1985, **186**, 1825–1834.
18 R. Briquel, J. Mazzolini, T. Le Bris, O. Boyron, F. Boisson, F. Delolme, F. D'Agosto, C. Boisson and R. Spitz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 9311–9313.
19 H. C. Kolb, M. G. Finn and K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 2004–2020; C. W. Tornøe, C. Christensen and M. Meldal, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 3057–3064.
20 C. Barner Kowollik and A. J. Inglis, *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, **210**, 987–992; M. Meldal, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2952–3015; J. F. Lutz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 1018–1025; W. H. Binder and R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.*, 2008, **29**, 952–981.
21 R. Godoy Lopez, F. D'Agosto and C. Boisson, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, **32**, 419–454.
22 M. Ouchi, T. Terashima and M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 4963–5050; W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, **32**, 93–146.
23 C. J. Hawker, A. W. Bosman and E. Harth, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 3661–3688.
24 A. Favier and M. T. Charreyre, *Macromol. Rapid Commun.*, 2006, **27**, 653–692; S. Perrier and P. Takolpuckdee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**, 5347–5393; G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Polymer*, 2008, **49**, 1079–1131.
25 T. Nagashima and D. P. Curran, *Synlett*, 1996, 330–332.
26 R. Godoy, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Bertin and P. Tordo, *Macromolecules*, 2004, **37**, 6540–6542.
27 R. Godoy Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, F. Boisson, D. Gigmes and D. Bertin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2007, **45**, 2705–2718.
28 J. R. Grunwell, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**, 1500–1501.
29 R. Godoy Lopez, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz and F. Boisson, *Macromol. Rapid Commun.*, 2006, **27**, 173–181.
30 E. C. J. Rizzardo, B. Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad and S. H. Thang, *Macromol. Symp.*, 1999, **143**, 291–307.
31 M. Bathfield, F. D'Agosto, R. Spitz, M. T. Charreyre and T. Delair, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 2546–2547.
32 R. J. Thibault, K. Takizawa, P. Lowenheilm, B. Helms, J. L. Mnyar, J. M. J. Fréchet and C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12084–12085.
33 N. Akeroyd, R. Pfukwa and B. Klumperman, *Macromolecules*, 2009, **42**, 3014–3018.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010

Macromolecules
ARTICLE

Macromolecules **2010**, *43*, 7495–7503 **7495**
DOI: 10.1021/ma101265t

Thiol-End-Functionalized Polyethylenes

Jérôme Mazzolini,[†] Ilham Mokthari,[†] Rémi Briquel,[†] Olivier Boyron,[†] Frédéric Delolme,[‡] Vincent Monteil,[†] Denis Bertin,[§] Didier Gigmes,[§] Franck D'Agosto,*[,†] and Christophe Boisson*[,†]

[†]*Laboratoire de Chimie Catalyse Polymères et Procédés (C2P2), Université de Lyon, Univ. Lyon 1, CPE Lyon, CNRS UMR 5265, Equipe LCPP Bat 308F, 43 Bd du 11 Novembre 1918, F-69616 Villeurbanne, France,* [‡]*Institut de Biologie et de Chimie des Protéines, CNRS UMR 5086 Université Lyon 7, Passage du Vercors, 69367 Lyon Cedex 7, France, and* [§]*Laboratoire Chimie Provence, UMR 6264, Universités d'Aix-Marseille I, II et III-CNRS, Equipe Chimie Radicalaire Organique et Polymères de Spécialité, Case 542, Av. Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France*

Received June 7, 2010; Revised Manuscript Received August 12, 2010

ABSTRACT: Synthesis of well-defined and highly thiol-end-functionalized polyethylene (PE-SH) was performed using olefin polymerization by coordination chemistry and robust functionalization chemistries. Using a Nd-based catalyst in combination with *n*-butyloctylmagnesium (BOMg), dipolyethylenylmagnesium compounds (PE-Mg-PE) were first prepared by catalyzed polyethylene chain growth on magnesium. Taking advantage of the reactivity of the carbon−magnesium bonds so formed, several functionalization strategies were assessed with the main aim of producing the targeted PE-SH in the simplest and most efficient way. In particular, polysulfurs and thiothiocarbonylated-end-functionalized polyethylenes were successfully obtained and reduced by lithium aluminum hydride ($LiAlH_4$) to give the desired PE with up to 90% thiol chain end functionality.

Introduction

The importance of polyolefins (principally polyethylenes (high density (PEHD) and linear low density (LLDPE)) and isotactic polypropylene (*i*-PP)) in the world of polymer thermoplastics cannot be underestimated. Many of the properties associated with this class of polymers cannot be achieved by other polymers at a reasonable cost. Polyolefins exhibit such unique mechanical properties that they remain unavoidable for many applications. In addition to the favorable mechanical properties, the very high productivity related to the catalytic feature of the polymerization systems that produce polyolefins are attractive to industry. There are however areas for which more expensive polymers or cost-effective post-treatments of polyolefins are required to balance their lack of polarity, adhesion, or compatibility with other materials. The possibility of tuning polyolefin properties to a wider range of applications partially relies on the discovery of new macromolecular architectures incorporating polyolefin segments. Polyolefin building blocks in which functionalities have been easily and efficiently introduced and that can further readily react with other materials are in this context very promising macromolecules.

Descriptions of the use of thiols in chemical reactions extend well over 100 years, encompassing a number of fields ranging from biochemistry to polymer science. As an example, thiol can advantageously be involved in reactions toward alkene functionality through a free radical process. This chemistry, better known as thiol−ene free radical chemistry, dates from the late 1930s to the early 1950s.[1] In the polymer field, thiol−ene chemistry is mainly known for the production of networks through thiol−ene step growth polymerizations involving a reaction between multifunctional thiol and ene (vinyl) monomers.[2] The most salient feature of thiol−ene chemistry is that almost any type of ene can participate. Thiol propionate, thiol glycolate, and alkyl thiols have been reported for this chemistry. The marked and reported insensitivity of this chemistry to oxygen contamination together with the versatility of free radical processes and their tolerance to a large variety of functionalities makes this method an efficient way to produce films and thermoset plastics industrially with unprecedented physical and mechanical properties. Because of these unique features, an extension of this chemistry has been proposed in the particular field of polymer functionalization and consists of a one-step modification of polymer precursors bearing a vinyl group (ene) by free radical addition of ω-functional mercaptans (thiols).[3] This cheap and very robust strategy allows for preparing functionalized commodity materials of added value. Finally, thiol−ene chemistry is witnessing a renewal of interest particularly in polymer science in the recent literature where its power is discussed[4] and advantageously used for polymer conjugations and macromolecular architecture design.[5]

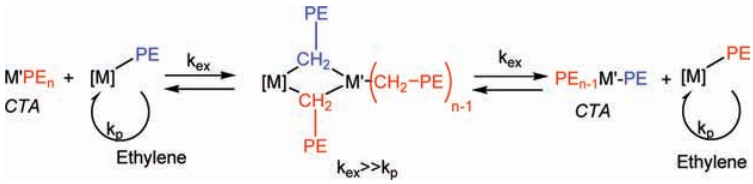
The simplicity and the efficacy of this chemistry are two key advantages when trying to functionalize polyolefin-based materials. As a result, appropriately functionalized polyolefins could be perfect candidates as starting materials in the aforementioned thiol−ene chemistry. As far as we know, only two recent papers on the functionalization by a thiol containing silane of commercial PP or PE carrying low loadings of ene end functionality have been reported.[6] Considering that the main-chain stopping event occurring in an olefin polymerization by coordination chemistry produces end unsaturation, polyolefins with high content of ene functionalities could be synthesized and efficiently functionalized using thiol-containing molecules of interest. This strategy is being researched in our laboratories. In the same vein, the introduction of a thiol end group on a polyolefin is also an appealing technique. This, however, requires identification of a catalytic olefin polymerization system that would allow high thiol functionalization rates utilizing simple chemistry.

*Corresponding authors. E-mail: dagosto@lcpp.cpe.fr (F.D.); boisson@lcpp.cpe.fr (C.B.).

© 2010 American Chemical Society

Published on Web 09/01/2010

Scheme 1. Catalyzed Chain Growth (CCG) Concept in Catalytic Ethylene Polymerization by Coordination Chemistry Using a Main Group (M′) Organometallic Species as Reversible Chain Transfer Agent (CTA) and a Transition Metal (M) Catalyst



The catalyzed polyolefin chain growth (CCG) on main group metal is indeed a very powerful tool to end functionalize polyolefins. This polymerization system is depicted in Scheme 1 in the case of ethylene and relies on the use of a catalyst based on a transition metal (M) in conjunction with an efficient chain transfer agent based on a main group metal (M′). A rapid and reversible chain transfer is operating between these two metal centers. In the absence of any irreversible chain stopping events, the system is turned into a pseudoliving polymerization of ethylene.[7] This is indeed the only way to control the polymerization of ethylene under true catalytic conditions and is conceptually similar to reversible addition−fragmentation chain transfer (RAFT) in the controlled radical polymerization area.[8] The reactivity of polyolefins formed via CCG is useful since all the chains are linked to a metal. One can thus take advantage of the reactivity of the end metal−carbon bond to introduce a variety of functional or reactive end groups. We recently showed that catalyzed polyethylene chain growth on magnesium can be used to very efficiently and easily introduce end functional groups in polyethylene chains[9] such as iodine, azide, amines, (meth)acrylate, alkoxyamines, and thiocarbonylthio groups.[10]

We report here on our investigations to introduce thiol end groups on polyethylene chains using CCG.

Experimental Section

Materials. Toluene (Acros Organics, 99%) was dried over activated 3 Å molecular sieve (SDS) under argon bubbling. Tetrahydrofuran (THF, Fisher) was distilled over sodium/benzophenone. Elemental sulfur (S_8, Aldrich), *n*-butyloctylmagnesium 20 wt % solution in *n*-heptane (BOMg, Crompton), iodine (I_2, 99.5%, Aldrich), *N*,*N*- dimethylformamide (DMF, Fisher Scientific, 99,9%), diethyl ether (Aldrich), potassium xanthic acid salt (KSC(=S)OEt, 97%, ACROS), tetraethylthiuram disulfide (97%, Aldrich), sodium hydrogenosulfide (NaSH, Aldrich), lithium aluminum hydride ($LiAlH_4$, 95%, Aldrich), and magnesium sulfate ($MgSO_4$, 99.5%, Aldrich) were purchased and used as received.

Analytical Techniques. High-resolution liquid ^1H and ^{13}C NMR analyses were performed on a Bruker DRX 400 spectrometer. Spectra were obtained with a 5 mm QNP probe at 363 K. A mixture of tetrachloroethylene (TCE) and perdeuteriobenzene (C_6D_6) (2/1 v/v) was used as solvent. Chemical shift values (δ) are given in ppm in reference to the solvent residual peak (C_6H_6, 7.16 ppm).

High-temperature SEC analyses were performed using a Waters Alliance GPCV 2000 chromatograph equipped with three columns (two Styragel HT6E and one Styragel HT2). Samples (1 mg mL^{-1}) were eluted with trichlorobenzene with a flow rate of 1 mL min^{-1} at 150 °C. Online detection was performed by refractometric and viscosimetric measurements using Waters equipments with polyethylene standards (395, 750, 1110, and 2155 g mol^{-1}).

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

Synthesis of $(C_5Me_5)_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$. The neodymocene-complex was synthesized as described in the literature.[11]

Polymerization Procedure: Synthesis of PE-Mg-PE. Ethylene polymerization was carried out in toluene in a 500 mL reactor connected to an ethylene reservoir equipped with a pressure sensor. The reactor was charged with a mixture of the chloroneodymocene complex $(C_5Me_5)_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ (8.3×10^{-5} mol L^{-1}) and butyloctylmagnesium (BOMg) in a 400 mL toluene solution. The molar ratio Mg/Nd was adjusted with respect to the targeted molar mass and the concentration of the polymer in the reactor (M_n = 1000 g mol^{-1}, Mg/Nd = 265; M_n = 2000 g mol^{-1}, Mg/Nd = 200). The solution was rapidly set to the polymerization temperature (80 °C) and then to an ethylene pressure of 3 bar. The consumption rate of ethylene was measured from the observed drop of pressure in the reservoir. The reaction was assumed to reach completion when the amount of ethylene consumed corresponds to the expected amount of polymer according to the targeted polymerization degree (DP_n). The latter is calculated using the equation $DP_n = N_{ethylene}/(2N_{CTA})$, where $N_{ethylene}$ is the number of moles of ethylene consumed and N_{CTA} is the number of moles of chain transfer agent (CTA) used, i.e., BOMg.

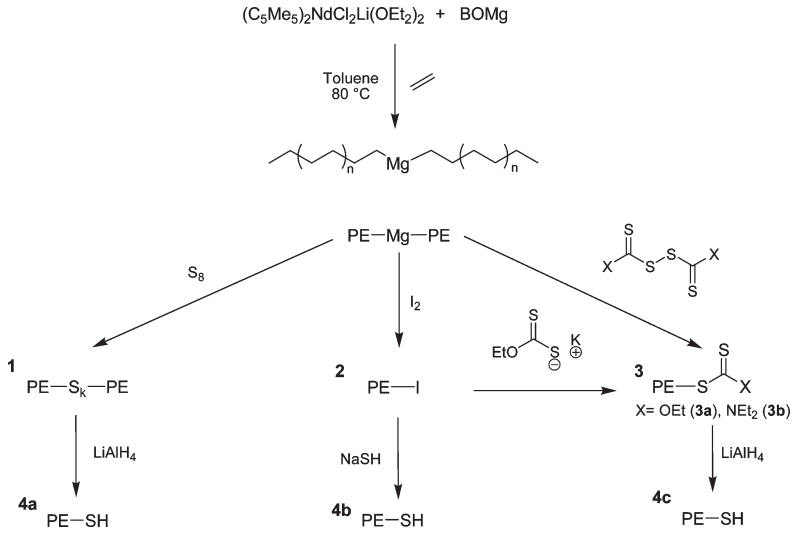
Synthesis of Polysulfur (PE-S_k-PE) (1). Once ethylene polymerization was assumed to have reached completion, the reactor was degassed with argon. A solution containing elemental sulfur (4−8 mol equiv of S compared to PE-Mg-PE, in 50 mL of THF) was added, and the resulting mixture was stirred under argon at 80 °C for 1 h. Then, the reactor was cooled to room temperature, the mixture was poured into a large amount of methanol, and the polymer was collected by filtration. After washing three times with 200 mL of methanol, the precipitate was dried under reduced pressure. A polysulfur PE-S_k-PE was recovered as a fine light yellow powder. ^1H NMR 400 MHz (TCE/C_6D_6, 363 K), δ: 0.85 (t, CH_3−CH_{2n}), 1.30 (br, (−CH_2−CH_2)$_n$−), 1.45 (quint, CH_2−CH_2−S), 1.65 (quint, CH_2−CH_2−$S_{k>1}$), 2.40 (t, CH_2−S), 2.60 (t, CH_2−S−S), 2.78 (t, CH_2−S_3), 2.85 (m, CH_2−$S_{k>3}$).

Synthesis of Bis-*O*-ethyl Xanthate. An aqueous iodine solution (18.72 mL, 18.72 mmol) was added dropwise to potassium xanthic acid salt (5.0 g, 31.2 mmol) dissolved in water (50 mL) with the immediate formation of a bright yellow precipitate. The mixture was extracted with diethyl ether (3 × 100 mL). The organic extracts were dried with $MgSO_4$, filtered, and concentrated to afford 2.83 g (75%) of a light yellow oil.

^1H NMR ($CDCl_3$, 298 K), δ: 1.45 (6H, t, CH_3−CH_2); 4.69 (4H, q, CH_2−O).

Synthesis of Iodine-End-Functionalized Polyethylene (PE-I) (2). Once ethylene polymerization was assumed to have reached completion, the reactor was degassed with argon. After cooling to room temperature, an iodine solution (4 mol equiv of I_2

Scheme 2. Various Strategies Employed To Synthesize PE-SH Using Catalyzed Polyethylene Chain Growth on Magnesium



compared to PE-Mg-PE, in 50 mL of THF) was added, and the resulting mixture was stirred under argon at 20 °C for 2 h. The mixture was then poured into a large amount of methanol, and the polymer was collected by filtration. After washing three times with 200 mL of methanol, the precipitate was dried under reduced pressure for 10 h. A fine white powder was then recovered. ^{1}H NMR 400 MHz (TCE/C_6D_6, 363 K), δ: 0.85 (t, CH_3−CH_2−); 1.30 (br, CH_2−CH_2)$_n$−); 1.66 (m, CH_2−CH_2−I); 2.95 (t, CH_2−I).

Synthesis of Thiothiocarbonylated End-Functionalized Polyethylene (PE−SC(═S)−X) (3a, 3b). Once ethylene polymerization was assumed to have reached completion, the reactor was degassed with argon. Then, a solution of XC(S)S−S(S)CX disulfide (molar ratio XC(S)S−S(S)CX/PE-Mg-PE = 2:1) in toluene was added, and the resulting mixture was stirred at 80 °C for 2 h. The final polymer was collected by precipitation into methanol, washed with methanol, and dried under vacuum at room temperature for 10 h.

3a: PE−SC(═S)−OEt: ^{1}H NMR 400 MHz (TCE/C_6D_6, 363 K), δ: 0.85 (t, CH_3−CH_2−); 1.30 (br, CH_2−CH_2)$_n$−); 1.57 (m, CH_2−CH_2−S); 3.05 (t, CH_2−S); 4.51 (q, CH_2−O).

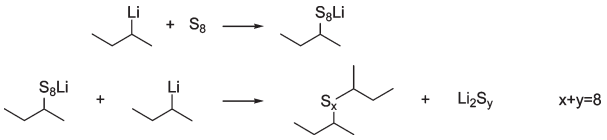
3b: PE−SC(═S)−N(Et)$_2$: ^{1}H NMR 400 MHz (TCE/C_6D_6, 363 K), δ: 0.85 (t, CH_3−CH_2−); 1.08 (t, CH_3−CH_2−N); 1.30 (br, CH_2−CH_2)$_n$−); 1.66 (m, CH_2−CH_2−S); 3.28 (t, CH_2−S); 3.69 (q, CH_2−N).

PE−SC(═S)−OEt (**3a**) was also obtained by an alternative strategy. A solution of PE-I in toluene was heated up to 90 °C. Solution of potassium xanthic salt (2 equiv) in DMF was added to the previous solution. After 2 h of reaction at 90 °C, the resulting mixture was slowly cooled down to room temperature and filtered, and the product was washed with methanol and dried under vacuum. A fine white powder was then recovered.

Synthesis of Thiol-End-Functionalized Polyethylenes (PE-SH) 4a and 4c. A solution of PE-S$_k$-PE or PE−SC(═S)−X in toluene (200 mL) was heated up to 90 °C. A solution of $LiAlH_4$ (10 equiv) in THF (100 mL) was added to the previous solution. After 4 h of reaction at 90 °C, the resulting mixture was filtrated at 90 °C in order to remove the excess of $LiAlH_4$ and aluminum salts formed during the reaction. 300 mL of methanol was then added to the filtrate in order to precipitate polyethylene. After filtration and washing twice with methanol, the product was dried under vacuum. A fine white powder was recovered.

The following analyses are given for PE-SH obtained in experiment 11, Table 4: ^{1}H NMR 400 MHz (TCE/C_6D_6, 363 K), δ: 0.85 (3H, t, CH_3−CH_{2n}), 1.03 (1H, t, −SH), 1.30 (2nH, br, CH_{2n}), 1.45 (4H, quint, CH_2−CH_2−SH), 2.33 (4H, t, CH_2−SH).

Scheme 3



^{13}C NMR 100.58 MHz (TCE/C_6D_6, 363 K), δ: 14.1 (CH_3−CH_2), 22.9 (CH_3−CH_2), 24.6 (CH_2−SH), 28.7 (CH_2−CH_2−CH_2−SH), 29.4 (CH_3−CH_2−CH_2−CH_2), 29.7 (CH_2−CH_2−CH_2−CH_2−SH), 30.0 ((CH_2)$_n$), 32.3 (CH_3−CH_2−CH_2), 34.4 (CH_2−CH_2−SH). MALDI-ToF MS: m/z ($C_{78}H_{158}S$, M = 1128 g mol^{-1}); [MH]$^+$ = 1128.0.

Synthesis of Thiol-End-Functionalized Polyethylene (PE-SH) 4b. A solution of PE-I in toluene was heated up to 100 °C, and a solution of NaSH (10 equiv) in DMF (1 mL) was added. After 90 min of reaction at 100 °C, the resulting mixture was cooled down slowly to room temperature and filtered, and the product washed with methanol and dried under vacuum.

Results and Discussion

The introduction of a thiol end group onto polyethylene is an interesting end functionalization since it has not been reported as far as we know for polyethylene. In addition, the attractiveness of the resulting material relies on the reactivity of the introduced end group that could further be used in various fields.

The routes that have been investigated for that purpose are summarized in Scheme 2.

They are all based on a first step that consists in Nd-catalyzed polyethylene chain growth on magnesium. The resulting dipolyethylenyl magnesium compounds (PE-Mg-PE) are then employed in various synthetic pathways as depicted below.

As mentioned in the Introduction, the chemical strategies dealing with the functionalization of polyethylenes need to be not only simple and efficient but also as cheap as possible. An old industrial process of functionalization of ethylene oligomers is the Alfol synthesis which provides fatty primary alcohols.[12] In this process, ethylene is oligomerized using trialkylaluminium under harsh conditions (120 °C, 120−140 bar). An oxidative work-up of the Al−C bonds followed by hydrolysis provides the corresponding alcohols. Other reported examples of oxidative work up of the metal−C bonds that are produced during ethylene polymerization allowed the synthesis of hydroxyl-end-functionalized PE.[13,14]

Table 1. Molar Mass Characteristics of Polyethylenes (1) Obtained after Addition of Elemental Sulfur on PE-Mg-PE and Corresponding Functionalities

expt no.	S/Mg	M_n[a] (g mol^{-1})	M_n[b] (g mol^{-1})	PDI[b]	PE-Sat (%)[c]	PE-Vt (%)[c]	PE-S-PE (%)[c]	PE-S-S-PE (%)[c]	PE-$S_{k>2}$-PE (%)[c]
1	4	1000	2280	1.3	6.8	2.1	16.3	28.7	46.1
2	8	1000	2070	1.3	2.2	1.8	20.0	18.9	57.1
3	4	2000	4420	1.3	8.7	6.2	19.8	25.9	39.4
4	8	2000	3950	1.3	7.6	6.1	16.4	20.5	49.4

[a] Theoretical M_n of polyethylene chains. [b] Determined by high-temperature (150 °C) SEC with trichlorobenzene as eluent (1 mL min^{-1}) with a calibration with PE standards. [c] In mol % determined by ^{1}H NMR analyses.

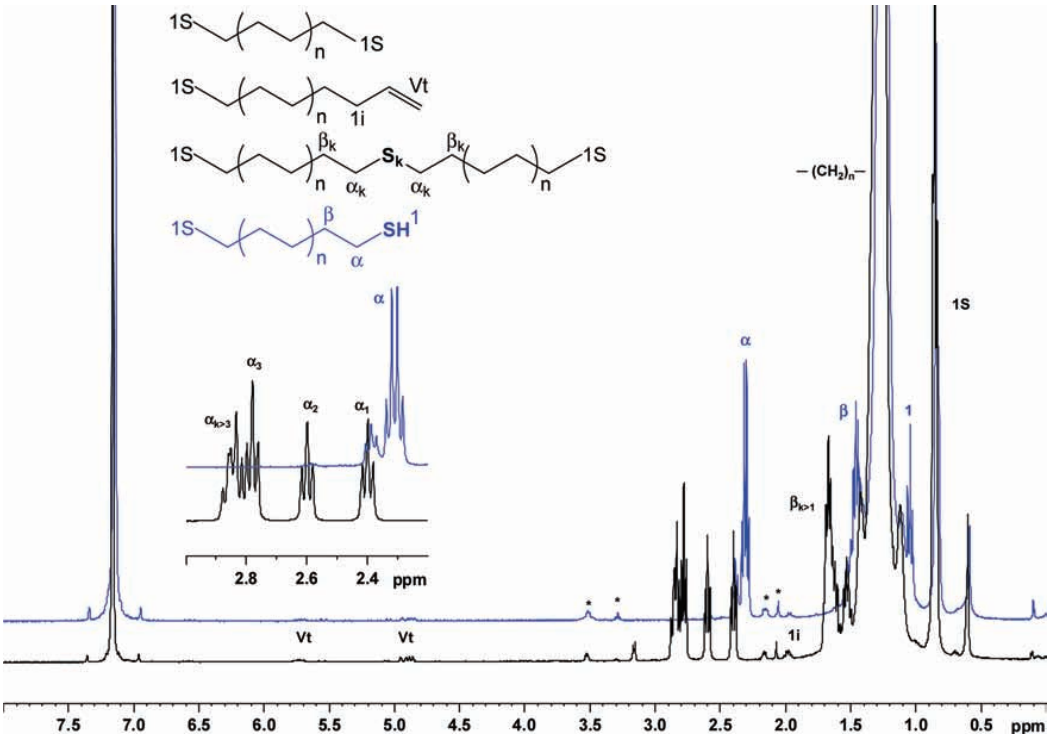
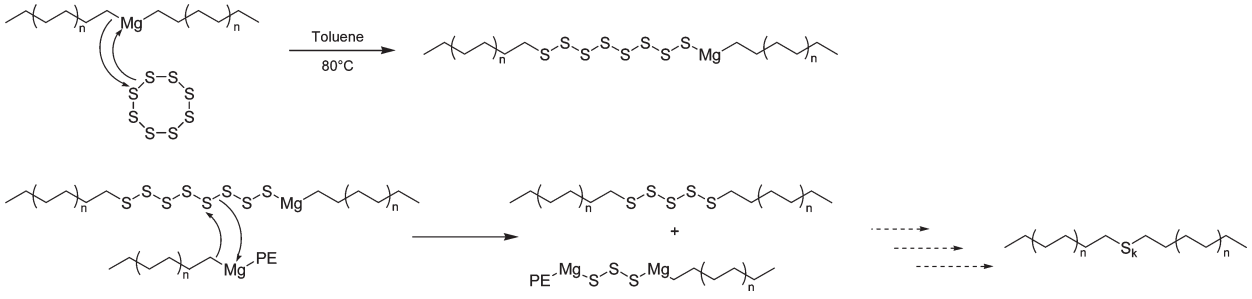


Figure 1. ^{1}H NMR (C_6D_6/TCE 1/2 v/v, 400 MHz, 512 scans, 363 K) of a polyethylene obtained by addition of elemental sulfur before (black) (**1**) and after reduction (blue) by $LiAlH_4$ (**4a**). Starred peaks are solvent impurities.

Scheme 4



On the basis of this reaction concept, we envisioned the use of elemental sulfur (S_8) after the catalyzed polyethylene chain growth on magnesium. Boscato et al.[15] reported that the reaction of a benzene solution of S_8 onto carbanions such as *sec*-butyllithium[16] was very fast and led to the precipitation of lithium polysulfides formed by a mechanism shown in Scheme 3 . The characterizations of the resulting organic products showed structures corresponding to *sec*-butyl-S_x-*sec*-butyl with $1 < x < 5$ when the stoichiometry of S_8 to the C−Li bonds was less than 1.

Experiments were then carried out (Table 1) in which S_8 was added when the polymerization of ethylene was complete. PE chains with molar masses around 1000 g mol^{-1} (entries 1 and 2) and 2000 g mol^{-1} (entries 3 and 4) were targeted. In each case two stoichiometries of S to PE-Mg-PE (4 and 8) were employed. In all cases, SEC analyses performed on the precipitated polymers were consistent with the mechanism proposed in Scheme 4 since the addition of elemental sulfur to PE-Mg-PE clearly leads to PE chains that exhibit molar masses twice that for a single PE chain (see Table 1).

^{1}H NMR analyses confirmed the SEC measurements (Figure 1). The spectrum corresponding to the polysulfur products revealed the presence of the expected signals corresponding to PE such as the methyl 1S at 0.85 ppm and the methylenes of the repetitive

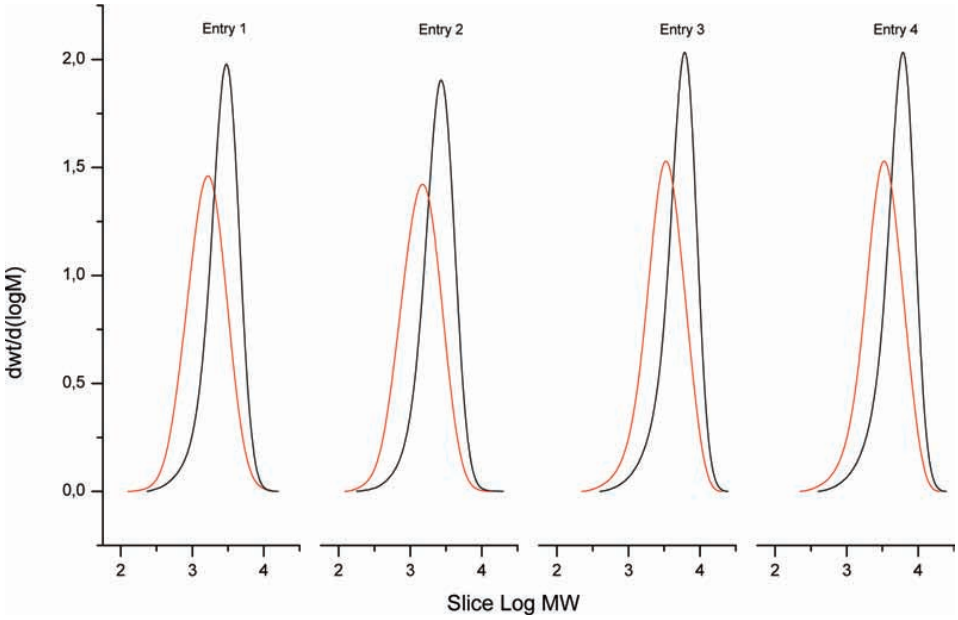


Figure 2. High-temperature SEC (PE standards) chromatograms of polyethylenes obtained by addition of elemental sulfur before (black) (**1**) and after reduction (red) by $LiAlH_4$ (**4a**).

Table 2. Molar Mass Characteristics of End-Functionalized Polyethylene and Thiol-End-Functionalization of Polyethylenes (4a) Obtained after Reduction of Polysulfurs (1)

expt no.[a]	M_n[b] (g mol^{-1})	PDI[b]	PE-Sat (%)[c]	PE-Vt (%)[c]	PE-SH (%)[c]	PE-S-PE (%)[c]	PE-S-S-PE (%)[c]
5 (1)	1300	1.5	6.9	1.4	70.6	18.0	3.1
6 (2)	1130	1.5	5.1	2.2	72.7	18.7	1.3
7 (3)	2570	1.5	12.0	5.2	56.9	19.5	6.4
8 (4)	2270	1.4	15.9	4.2	63.4	13.9	2.6

[a] Experiment number corresponding to the reduction step of the experiment in parentheses (see Table 1). [b] Determined by high-temperature (150 °C) SEC with trichlorobenzene as eluent (1 mL min^{-1}) with a calibration with PE standards. [c] In mol % determined by ^{1}H NMR analyses.

Table 3. Molar Mass Characteristics of End-Functionalized Polyethylene (4b) Obtained after Reaction of NaSH with PE-I

expt no.	M_n[a] (g mol^{-1})	PDI[a]	PE-Vt (%)[b]	PE-SH (%)[b]	PE-S-PE (%)[b]	PE-S-S-PE (%)[b]
9 (air)	1710	1.2	1.6	11.0	2.1	68.5
10 (argon)	1360	1.4	1.7	48.7	26.4	15.7

[a] Determined by high-temperature (150 °C) SEC with trichlorobenzene as eluent (1 mL min^{-1}) and calibration with PE standards. [b] Determined by of ^{1}H NMR analyses. The remaining chains are saturated PE.

Table 4. Molar Mass Characteristics and End-Functionalization Rates of Starting PE-I (2) or PE-SC(=S)-X (3) and Resulting PE-SH (4c)

expt no.	M_n[a] (g mol^{-1})	PDI[a]	PE-I (**2**) (%)[b]	PE-SC(=S)-OEt (**3a**) (%)[b]	PE-SC(=S)-NEt$_2$ (**3b**) (%)[b]	PE-SH (**4c**) (%)[b]	reduction yield (%)[b]
11	1240	1.3	95.0	91.8		88.4	96.2
12	1940	1.2	88.0	88.6		69.3	78.2
13	1270	1.5		81.8		82.7	100
14	2410	1.3		71.8		71.4	99.6
15	1270	1.3			95.5	88.0	92.1
16	1860	1.2			91.1	82.7	90.8

[a] Determined by high-temperature (150 °C) SEC with trichlorobenzene as eluent (1 mL min^{-1}) and a calibration with PE standards. [b] Determined by ^{1}H NMR analyses. The remaining chains are saturated and unsaturated PE.

unit between 1.05 and 1.45 ppm. Additional signals were showing up between 2.4 and 3.0 ppm that were all corresponding to the methylenes adjacent to one sulfur atom in the different polysulfurs formed. The very small fractions (around 6%) of vinyl chain ends formed by β-H elimination during the catalyzed polyethylene chain growth process[9] were characterized by the presence of resonances of vinyl protons at 4.90 and 5.70 ppm and of the adjacent methylene protons at 1.95 ppm.

A proposed mechanism for the formation of polysulfurs PE-S_k-PE ($k < 8$) by addition of S_8 onto PE-Mg-PE and based on the previous works of Boscato[15] is shown in Scheme 4.

In order to obtain the targeted thiol end groups, a reduction of these polysulfurs with $LiAlH_4$ was performed.

The resulting products were again analyzed by SEC (Figure 2) and ^{1}H NMR (Figure 1), and the corresponding data were compared to the starting polysulfurs. The reduction step seemed

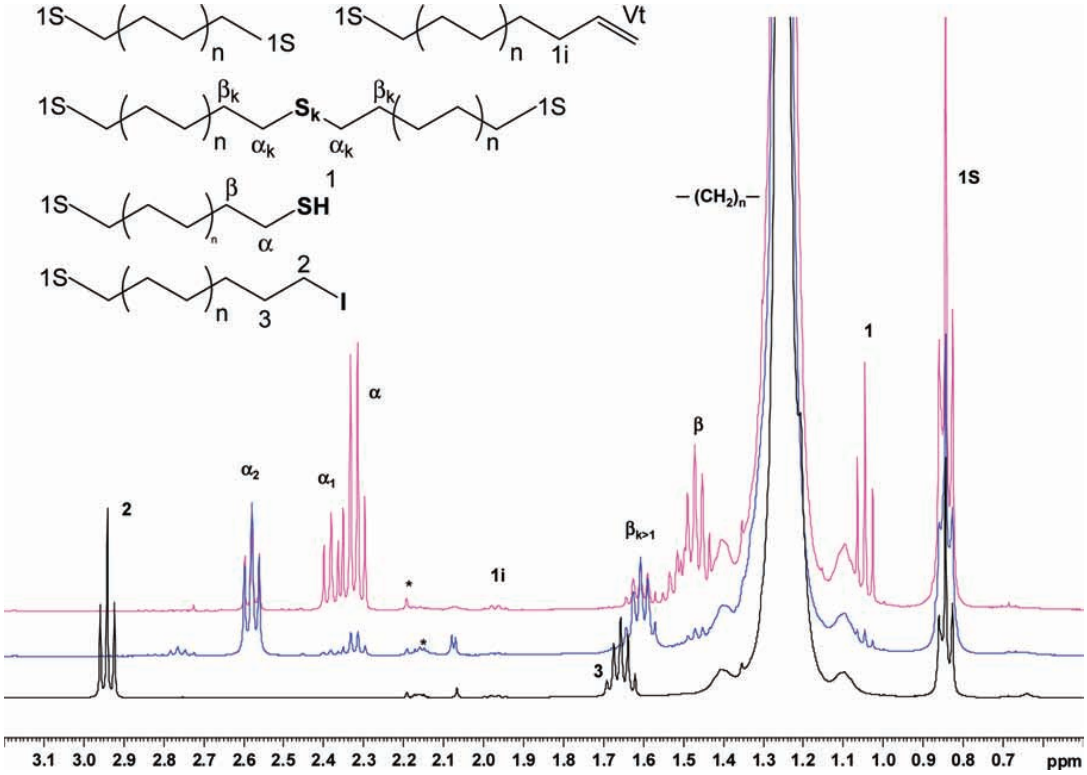


Figure 3. ^{1}H NMR (C_6D_6/TCE 1/2 v/v, 400 MHz, 512 scans, 363 K) of PE-I (black) and thiol-end-functionalized polyethylenes (**4b**) obtained by addition of sodium hydrogenosulfide on PE-I (**2**) under air (blue) and argon (pink). Starred peaks are solvent impurities.

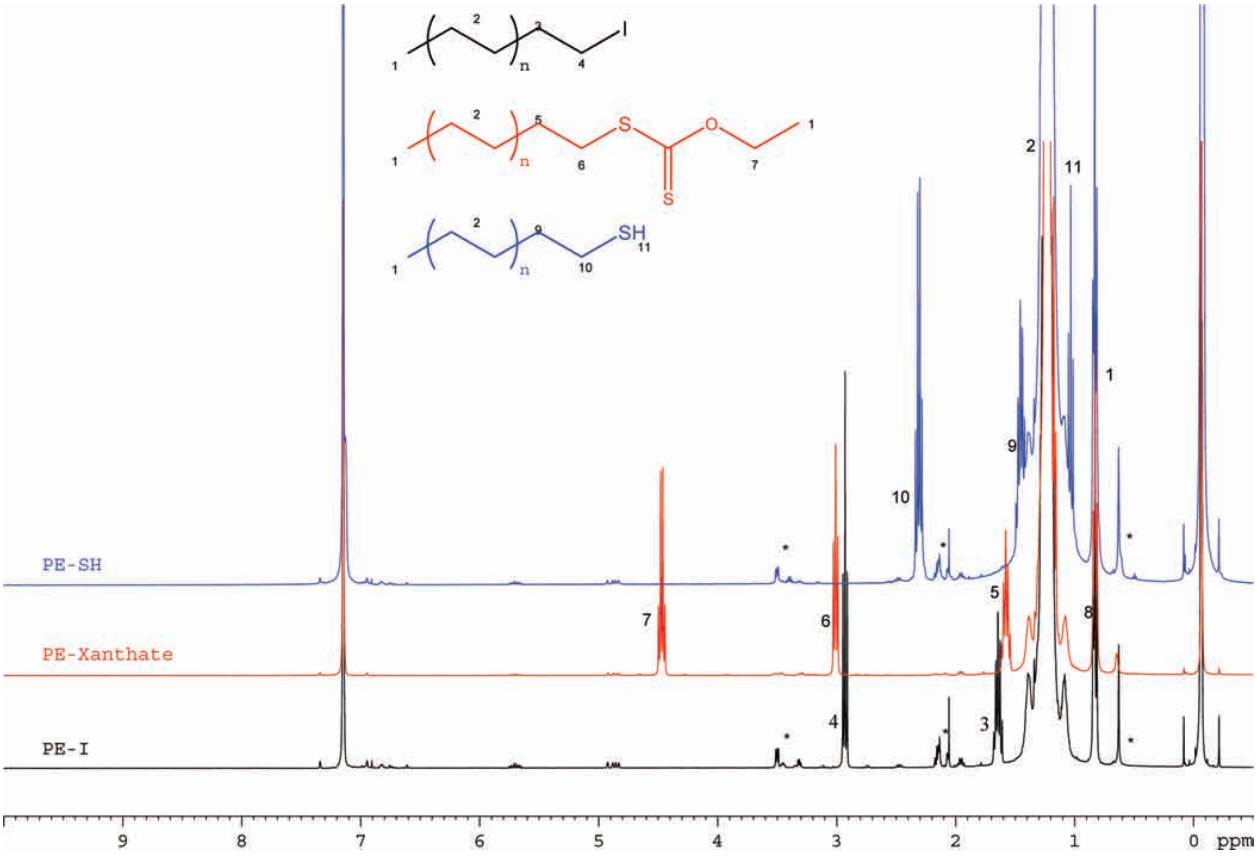


Figure 4. ^{1}H NMR (C_6D_6/TCE 1/2 v/v, 400 MHz, 512 scans, 363 K) of PE-I (**2**) (black), PE-SC(=S)-OEt (**3a**) (red) and PE-SH (**4c**) (blue).

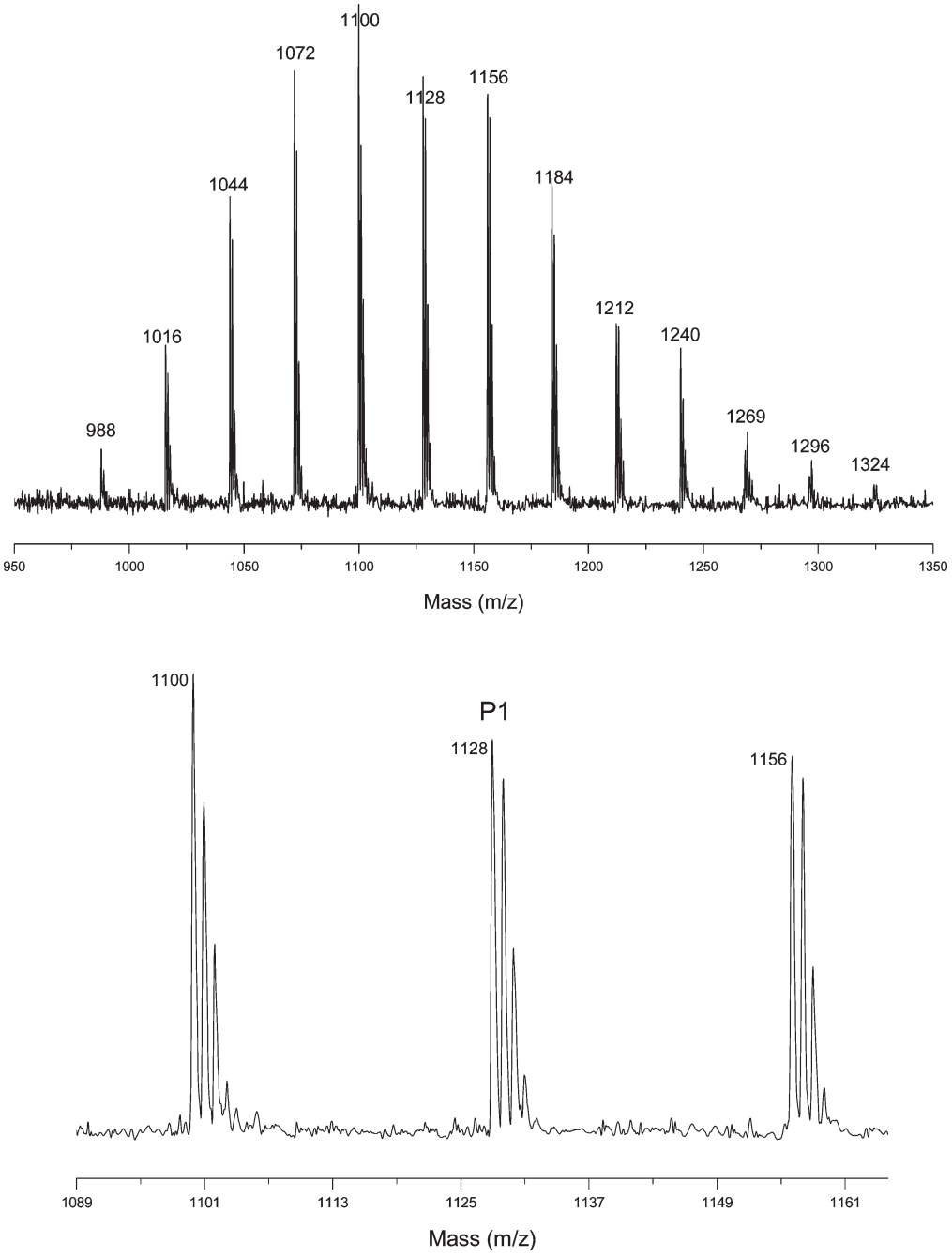


Figure 5. MALDI-TOF mass spectrometry spectrum of PE-SH (**4c**) (entry 11 in Table 4) in reflectron mode and corresponding enlargement between 1089 and 1165 Da. P1 = expected population.

to occur as the SEC analyses of the corresponding polymers systematically exhibited molar masses half that of the starting product (Figure 2).

^{1}H NMR analyses showed the complete disappearance of the signals corresponding to polysulfurs ($k > 2$). The presence of a quadruplet at 2.33 ppm and a triplet at 1.03 corresponding to a methylene adjacent to a thiol group and the proton of the thiol function at 1.03 ppm confirmed the success of the reduction. The remaining triplet at 2.40 ppm corresponds to thioether compounds PE-S-PE that were not reduced by $LiAlH_4$. The determinations of the integrals of the different signals allowed to quantify the polysulfur and thiol end group contents before and after the reduction step, respectively. The corresponding values are compiled in Tables 1 and 2.

A slightly higher thiol-end-functionalization rate was obtained for PE of low molar masses (entries 5 and 6 around 70%) compared to PE of higher molar masses (entry 7 and 8 around 60%). The formed polysulfur compounds were however always efficiently reduced into thiol-end-functionalized PE. However, these functionalization rates were minimized by the systematic and unavoidable formation of thioether compounds that do not undergo reduction. An attempt to increase the stoichiometry of S_8 did not decrease the thioethers content (entries 6 and 8). Thus, although this strategy is a useful, simple, and cheap way to

synthesize PE-SH, it suffers from the unavoidable formation of thioethers which limits thiol-end-functionalization rates.

Alternatives were then envisioned, and the reactivity of iodo-end-functionalized polyethylene (PE-I, **2**) was considered. The preparation of PE-I was previously reported by our group.[10a] High functionalities (up to 97% depending on PE molar masses) were obtained by a simple addition of I_2 on PE-Mg-PE right after the ethylene polymerization step. For example, the reactivity of PE-I was used to introduce, almost quantitatively, an azide group at the chain end of polyethylene via reaction with NaN_3. Using a similar procedure, PE-I (95%) was reacted with NaSH in a toluene/DMF mixture at 100 °C. The resulting products (**4b**) were analyzed by ^{1}H NMR (Figure 3), and the proportion of the different products formed was assessed (Table 3). Disulfide PE chains were formed together with the expected PE-SH. However, the yield was poor (11%) when the reaction was performed under air (entry 9, Table 3). A very small fraction of thioether (2.1%) was also observed and may correspond to the reaction of the formed PE-SNa with PE-I. The high proportion of disulfides observed is directly linked to the well-known oxidation coupling reaction of thiol compounds particularly favored under air.[17] This first experiment indeed showed that almost 80% of PE-SH is potentially formed by addition of NaSH onto PE-I. Consequently, an additional experiment was carried out under inert atmosphere (entry 10, Table 3). A higher selectivity toward the formation of the expected thiol-end-functional polyethylenes (PE-SH) was observed (48.7%). However, the proportion of thioethers was higher (26.4%). Indeed, under air, PE-SH was rapidly transformed into PE-S-S-PE which prevented the formation of PE-SNa and its further reaction with PE-I to give PE-S-PE. The reaction between PE-SNa and PE-I is probably more favored under argon. This results in a higher thioether content in the final polymer mixture.

A third strategy to efficiently and easily introduce thiol end functions on PE was investigated. It relies on our previous results based on the synthesis of thiothiocarbonylated PE.

In the field of controlled radical polymerization, the introduction of functionalities at polymer chain ends quantitatively and selectively is of particular interest. In the case of the RAFT process, polymers bearing thiothiocarbonylated end groups (dithioesters, dithiocarbamates, dithiocarbonates, and trithiocarbonates) are obtained and readily reduced to thiols.[18] The reduction with a source of hydride has been depicted as a valuable strategy. With regard to the double objective of preparing macro-RAFT agents based on polyethylene[10e] and precursors of PE-SH, the reaction of PE-I with the potassium salt of xanthic acid KSC(=S)-OEt was investigated. Polyethylenes bearing a dithiocarbonate end group (**3a**) were obtained in quasi-quantitative yields as shown in entries 11 and 12 in Table 4. After a reduction step with $LiAlH_4$, clean PE-SH were obtained as attested by ^{1}H NMR analyses (Figure 4) and MALDI-TOF mass spectrometry (Figure 5) in which only the expected PE-SH population was observed making this strategy a really powerful method for PE-thiol-functionalization.

However, it required three chemical steps (see Scheme 2, PE-I (**2**), PE-SC(=S)-OEt (**3a**) and reduction into PE-SH (**4c**)). We already reported the synthesis of thiothiocarbonylated polyethylenes by an alternative route using a direct functionalization of $MgPE_2$. Similarly, the reactivity of Grignard reagent toward nitroxyl radical was used for the preparation of macroalkoxyamine,[10d] and the reaction of $MgPE_2$ with thiocarbonylthio disulfide provided a range of end-thiothiocarbonylated PE (dithioesters, dithiocarbamates, dithiocarbonates, and trithiocarbonates).[10e] The best rates of functionalization were obtained when dithiocarbonate (PE-SC(=S)-OEt) and dithiocarbamate (PE-SC(=S)-NEt_2) were targeted. These polymers were synthesized here using this strategy. PE-dithiocarbamate appeared to be the best candidate to be reduced to thiol since it is obtained in a one-step reaction using a commercial disulfide (difulfiram) and in high yields (entries 15 and 16, Table 4). The same reduction procedure was then applied with $LiAlH_4$ and successfully led to highly thiol-functionalized polyethylenes (reduction step yields >90%) in a minimum of chemistry steps, making this last route the most valuable of the tested ones.

Conclusion

Several strategies for the preparation of thiol-end-functionalized polyethylenes were assessed. They all rely on the use of catalyzed polyethylene chain growth on magnesium that gives rise to PE-Mg-PE compounds. The reactivity of these compounds is utilized in the direct addition of sulfur at the end of the polymerization process. PE-SH can be obtained in moderate yields (70%) after an additional reduction step of the formed polysulfurs. Alternatively, PE-Mg-PE can be used to synthesize PE-I. The use of this highly functionalized intermediate in substitution reactions with NaSH was evaluated. However, a dipolyethylenyl disulfide and a dipolyethylenyl thioether were obtained in high yields under air and argon, respectively, due to side reactions. The synthesis of polyethylenes bearing a dithiocarbonate end group via reaction of PE-I with the potassium xanthic acid salt is appealing as reduction of the product provided PE-SH in high yields. Taking advantage of this last result, the direct synthesis of end-thiothiocarbonylated (dithiocarbamate and dithiocarbonate) polyethylenes was re-examined by adding the corresponding disulfides directly onto PE-Mg-PE. The reduction of these functional PEs led, almost quantitatively, to PE-SH. The best route seems to be the direct preparation of PE-dithiocarbamate which is obtained in high yield (>90%) using commercial difulfiram and can efficiently be reduced into PE-SH with $LiAlH_4$ (reduction yields >90%). The reactivity of those synthesized PE-SH toward ene-containing compounds is currently being investigated in our group.

Acknowledgment. The authors thank Dr. Fernande Boisson (Service de RMN du Réseaux des Polymeristes Lyonnais, CNRS UMR 5223) and Dr. Hank Debruyn (The University of Sydney) for fruitful discussions. The financial support from the French National Agency for Research (ANR 08-JCJC-Tricky-0115-01) and competitiveness clusters Plastipolis and Axelera is acknowledged.

References and Notes

(1) (a) Kharasch, M. S.; Mayo, F. R. *Chem. Ind.* **1938**, *57*, 752. (b) Marvel, C. S.; Chambers, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 993–998. (c) Marvel, C. S.; Caesar, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1097–1099. (d) *The Chemistry of the Thiol Group*; Patai, S., Ed.; Wiley: New York, 1974. (e) Jacobine, A. F. In *Radiation Curing in Polymer Science and Technology III*; Fouassier, J. P., Rabek, J. F., Eds.; Elsevier: London, 1993; Chapter 7, pp 219−268.

(2) Hoyle, C. E.; Lee, T. Y.; Roper, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5301–5338.

(3) (a) Serniuk, G. E.; Banes, F. W.; Swaney, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1804–1808. (b) Cunneen, J. I.; Shipley, F. W. *J. Polym. Sci.* **1959**, *36*, 77–90. (c) Ceausescu, E.; Bittman, S.; Fieroiu, V.; Badea, E. G.; Gruber, E.; Ciupitoiu, A. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1985**, *22*, 525–539. (d) Boutevin, B.; Hervaud, Y.; Mouledous, G. *Polym. Bull.* **1998**, *41*, 145–151. (e) Boutevin, G.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Joubert, J. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 1655–1666. (f) Boileau, S.; Mazeaud-Henri, B.; Blackborow, R. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 1395–1404.

(4) Koo, S. P. S.; Stamenovic, M. M.; Prasath, R. A.; Inglis, A. J.; Prez, F. E. D.; Barner-Kowollik, C.; Camp, W. V.; Junkers, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1699–1713.

(5) (a) Lutz, J.-F.; Schlaad, H. *Polymer* **2008**, *49*, 817–824. (b) Lowe, A. B. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 17–36. (c) Dondoni, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2–5.

(6) (a) Sengupta, S. S.; Parent, S. *J. Polym. Eng. Sci.* **2006**, *46*, 480–485. (b) Parent, S. J.; Sengupta, S. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5538–5544.
(7) (a) Kempe, R. *Chem.—Eur. J.* **2007**, *13*, 2764–2773. (b) Sita, L. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2464–2472.
(8) D'Agosto, F.; Boisson, C. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1155–1158.
(9) Mazzolini, J.; Espinosa, E.; D'Agosto, F.; Boisson, C. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 793−800.
(10) (a) Briquel, R.; Mazzolini, J.; Bris, T. L.; Boyron, O.; Boisson, F.; Delolme, F.; D'Agosto, F.; Boisson, C.; Spitz, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9311–9313. (b) Godoy Lopez, R.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Boisson, F.; Gigmes, D.; Bertin, D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2705–2718. (c) Godoy Lopez, R.; D'Agosto, F.; Boisson, C. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 419–454. (d) Godoy Lopez, R.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Boisson, F.; Bertin, D.; Tordo, P. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6540–6542. (e) Godoy Lopez, R.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Boisson, F.; Gigmes, D.; Bertin, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 173–181.
(11) Tilley, T. D.; Andersen, R. A. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3267–3270.
(12) Weissermel, K.; Arpe, H.-J. *Industrial Organic Chemistry*, 4th completely revised version; Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2003.
(13) Byun, D.-J.; Kim, S. Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8923–8925.
(14) Kaneyoshi, H.; Inoue, Y.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5425–5435.
(15) Boscato, J. F.; Catala, J. M.; Franta, E.; Brossas, J. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1519–1520.
(16) Hallensleben, M. *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 3315–3317.
(17) Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer* **2005**, *46*, 8458–8468.
(18) Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4446–4455.

Block Copolymers via Macromercaptan Initiated Ring Opening Polymerization

CATHERINE LEFAY,[1] DAVID GLÉ,[1] MARION ROLLET,[1] JÉRÔME MAZZOLINI,[2] DENIS BERTIN,[1] STÉPHANE VIEL,[3] CHRISTINA SCHMID,[4] CHRISTOPHE BOISSON,[2] FRANCK D'AGOSTO,[2] DIDIER GIGMES,[1] CHRISTOPHER BARNER-KOWOLLIK[4]

[1]UMR 6264 Laboratoire Chimie Provence, Université de Provence, Avenue Escadrille Normandie-Niémen, Case 542, Marseille 13397, Cedex 20, France

[2]Université de Lyon, Univ. Lyon 1, CPE Lyon, CNRS UMR5265, Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2), Equipe LCPP, 43 Bd du 11 Novembre 1918, F-69616, Villeurbanne, France

[3]UMR 6264 Laboratoire Chimie Provence, Equipe SACS, Université de Provence, Avenue Escadrille Normandie-Niémen, Case 512, Marseille 13397, Cedex 20, France

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

Received 23 September 2010; accepted 13 November 2010
DOI: 10.1002/pola.24496
Published online 8 December 2010 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

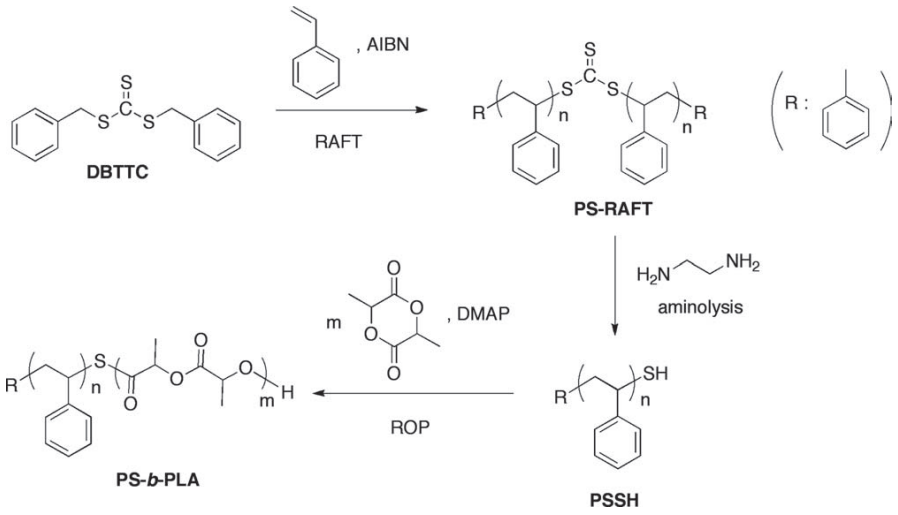
ABSTRACT: Poly(styrene) macromercaptanes (M_n = 1900, 3600, and 6100 g mol^{-1}, *PDI* ≈ 1.2) derived from thiocarbonyl thio capped polymers prepared via reversible addition fragmentation chain transfer polymerization were employed to initiate the ring opening polymerization (ROP) of D,L-lactide under conditions of organo-catalyis employing 4,4-dimethylaminopyridine. Poly(styrene)-*block*-poly(lactide) polymers of number average molecular weights up to 25,000 g mol^{-1} (*PDI* ≈ 1.2 to 1.6) were obtained and characterized via multiple detection size exclusion chromatography (SEC) using refractive index as well as UV detection. In addition, diffusion ordered nuclear magnetic resonance and liquid chromatography at critical conditions (of both polystyrene as well as poly(lactide) were employed to assess the copolymers' structure. Furthermore, it was demonstrated that polyethylenes capped with a thiol moiety can also be readily chain extended in a ROP employing D,L-lactide, evidenced via NMR and high temperature SEC. This study indicates that the direct use of macromercaptantes is indeed a methodology to switch from a radical to a ROP process. © 2010 Wiley Periodicals, Inc. J Polym Sci Part A: Polym Chem 49: 803–813, 2011

KEYWORDS: diblock copolymers; DOSY-NMR; LCCC; polystyrene-*block*-poly(lactide); polyethylene-*block*-poly(lactide); reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization; ring-opening polymerization; thiol initiated ring opening polymerization (ROP)

INTRODUCTION Polylactide (PLA) is a biodegradable and biocompatible, thermoplastic aliphatic polyester derived from renewable resources. Due to these remarkable features, PLA is one of the most studied polymers for biomedical applications (e.g., drug delivery devices or tissue engineering applications) but also as an alternative for petroleum based materials.[1–5] However, depending on the targeted applications, homopolylactides can be rather brittle and are—on their own—ill-equipped to serve as processable materials.[6,7] To improve their mechanical properties, strategies have focused on the synthesis of PLA-based block copolymers. Among the various potential architectures (e.g., block star, grafted, or copolymers), diblock copolymers have been particularly intensively studied. More specifically, diblock copolymers with a degradable block of PLA synthesized via ring-opening polymerization (ROP) and a second block prepared via living/controlled radical polymerization (CRP) methods are an attractive option. The main CRP techniques, namely nitroxide-mediated polymerization,[8] atom transfer radical polymerization,[9,10] and the reversible addition fragmentation chain tranfer (RAFT)[11–14] processes allow the preparation of well-defined polymers in terms of both molecular weight and architecture in a convenient manner. Among these methods, the RAFT process is probably the most versatile due to the large range of (functional) monomers that can be polymerized.[15]

For the synthesis of block copolymers via a combination of RAFT and ROP techniques, several synthetic methods have been reported. One of the most frequently employed is based on a dual initiator, that is, a RAFT agent bearing a hydroxyl function in either the Z- or R-position that is capable of initiating the ROP of a lactide.[16] For example, Alexander and coworkers[17] employed 2-(benzylsulfanylthiocarbonylsulfanyl) ethanol (BSTSE) as RAFT agent and tin(II) 2-ethylhexanoate

Correspondence to: C. Lefay (E-mail: catherine.lefay@univ-provence.fr) or D. Gigmes (E-mail: didier.gigmes@univ-provence.fr) or C. Barner-Kowollik (E-mail: christopher.barner-kowollik@kit.edu)
Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 49, 803–813 (2011) © 2010 Wiley Periodicals, Inc.



SCHEME 1 Synthetic strategy employed in the present contribution for the synthesis of PS-*b*-PLA diblock copolymers.

($Sn(Oct)_2$) as ROP catalyst to synthesize poly(lactic acid-*co*-glycolid acid)-*co*-poly(ethyeneglycolmethacrylate) (PLGA-*co*-PEGMA) block copolymers. Furthermore, Hedrick and coworkers[18] synthesized several hydroxy-functionalized macroinitiator (PMMA-OH, PDMAEMA-OH, P(MMA-*co*-HEMA)-OH, PMMA-*b*-PS-OH, and P2VP-OH employing 4-cyano-4-((thiobenzoyl)sulfanyl)-pentan-1-ol as RAFT agent and subsequently used them to initiate the ROP of lactides with a thiourea-amine catalyst system. In addition, Pan and coworkers[19] synthesized via such an approach PLA-*b*-PNIPAM-*b*-PLA triblock copolymers by using a symmetrical RAFT agent with two terminal hydroxyl groups. Alternative strategies, yet not including a dual initiator, have been developed as well. While, Li et al.[20] introduced the RAFT agent after the ROP of the lactide to produce star-block amphiphilic copolymers, Perrier and Kakwere[21] synthesized star-shaped copolymers by initating a bifunctional thiourea organocatalyzed ROP of lactide from the hydroxyl function of the monomer (hydroxyethyl acrylate) previously polymerized by RAFT. Finally, Barner-Kowollik and coworkers[22] combined simultaneous RAFT and ROP with $Sn(Oct)_2$ as catalyst to produce poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-*g*-polycaprolactone grafted copolymers. As a further attractive possibility, we are currently employing a recently introduced method that allows us to efficiently switch a dithioester capped polymer into a sulfur free hydroxyl terminal macromolecule[23] for the generation of sulfur free polystyrene-*b*-poly(ε-caprolactone) block copolymers.[24] All of the above methods—except the last mentioned one—keep the RAFT agent intact either at the end or in the middle of the polymer chain, introducing potential problems with regard to block stability and/or toxicity when the RAFT agent is present in the final block copolymer.

The present work details our efforts in preparing diblock copolymers based on PLA and a vinyl polymer (polystyrene (PS) or polyethylene (PE)), where the two blocks are linked by a covalent sulfur bond. The key idea is to transform the dithioester/trithiocarbonate end group into a thiol function by aminolysis and to subsequently use it as the initiator of the ROP of lactide. Thus, our efforts to employ RAFT polymers for subsequent ROP concentrate on both a P-SH (described herein) and a P-OH initiation system (described elsewhere).[24] To the best of our knowledge, the use of a thiol function as initiator of ROP has not received detailed attention in the literature. Interestingly, the octadecylmercaptan has been briefly studied for the ROP of lactide with a thiourea organocatalyst.[18] These authors obtained 80% conversion in 20 h with a M_n value of 7800 g mol^{-1} and a *PDI* value of 1.06. More recently, Robin and coworkers[25] employed a thiol-terminated macroinitiator obtained via RAFT polymerization to initiate the ROP of *N*-carboxyanhydride (NCA) for the generation of diblock copolymers based on peptides. It is worth noting that NCAs are usually initiated by an amino-terminated polymer chain, different to the case of lactides. To the best of our knowledge, PLAs have thus never been synthesized by a ROP process initiated by a thiol-ended polymer chain derived from a terminal trithiocarbonate. In the current work, we intially present a model study employing styrylmercaptan as initiator for the ROP of lactides to prove the ability of thiols to ring open the lactide in the presence of 4,4-dimethylaminopyridine (DMAP) as organocatalyst. Subsequently, the synthesis of several PS-*b*-PLA copolymers with various PS/PLA length ratios is described. The entire synthetic strategy is depicted in Scheme 1. To characterize the prepared block copolymers, advanced characterization methods, such as Liquid Chromatography at Critical Conditions (LCCC) and Diffusion Ordered NMR Spectroscopy (DOSY-NMR) have been employed to evaluate the purity of the diblock copolymers and to assess the proportion of residual homopolymers (PLA and/or PS). Finally, the current diblock copolymer synthesis method has been extended to the synthesis of poly(ethylene) (PE)-*b*-PLA diblock copolymers.

EXPERIMENTAL

Materials

D,L-lactide (LA, Purac, stored under argon at 4 °C), DMAP (99%, Acros Organics), styrylmercaptan (1-phenylethyl

TABLE 1 M_n, *PDI*, Block Length Increase Ratio Γ and LA Conversion Values Relating to the Synthesis of PS-*b*-PLA Diblock Copolymers based on PS-SH Precursors Derived From Trithiocarbonate Capped Macromolecules

Sample	PS-RAFT M_n (g mol^{-1})[a]	PS-SH M_n (g mol^{-1})[a]	Targeted DP_n(PLA)[b]	M_n (g mol^{-1})[a]	*PDI*	Γ[c]	LA Conv[d]
Blank	–	None	–	17,000	1.62	–	0.94
(PS-*b*-PLA)1	2100	1900	120	15,000	1.60		0.98
(PS-*b*-PLA)2	2100	1900	200	24,900	1.20	0.95	0.95
(PS-*b*-PLA)3	5300	3600	120	16,100	1.46		0.98
(PS-*b*-PLA)4	5300	3600	200	19,000	1.38	1.35	0.96
(PS-*b*-PLA)5	9500	6100	120	13,300	1.43		0.95
(PS-*b*-PLA)6	9500	6100	200	16,800	1.46	1.12	0.96

[a] M_n obtained by RI/SEC are given in PS equivalents.
[b] Targeted DP_n at 100% conversion (number-average degree of polymerization in lactide units (M = 144 g mol^{-1})).
[c] $\Gamma = (M_n(\text{PS-}b\text{-PLA}(120)) - M_n(\text{PS-SH}))/(M_n(\text{PS-}b\text{-PLA}(200)) - M_n(\text{PS-SH}))/(120/200)$. Note that Γ should (in the ideal case) be unity.
[d] Conversion (Conv) of lactide measured by ^{1}H NMR.

mercaptan 98%, Alfa Aesar), styrene (Reagent Plus, >99%, Aldrich) and ethylenediamine (99% GC, Aldrich), tetrahydrofuran (THF, Fisher), *N*,*N*-Dimethylformamide (DMF, Fisher Scientific, 99,9%), potassium xanthic acid salt (97%, ACROS), lithium aluminium hydride ($LiAlH_4$, 95%, Aldrich), tetrachloroethylene (TCE anhydrous 99+%, Sigma Aldrich) and C_6D_6 (99.5%D H_2O<0.02%, Eurisotop) were used as received without further purification. Toluene (Acros Organics, 99%) was distilled over CaH_2 before use. The RAFT agent dibenzyltrithiocarbonate (DBTTC) was synthesized as previously described.[26,27]

Polymerization of Styrene via the RAFT Process With the DBTTC as Control Agent

The polymerizations were performed in bulk for 1 h at 80 °C under argon, with a molar ratio DBTTC/AIBN of 10:1 as reported elsewhere.[28] The polystyrene-DBTTC was recovered by precipitation in cold methanol and subsequently dried under vacuum.

Aminolysis of the Trithiocarbonate Capped Polystyrenes

A solution of PS-RAFT ($2{\cdot}10^{-2}$ mol L^{-1}) was prepared in THF and degassed via percolating the solution with argon for 10 min. After the addition of 15 mol equivalents of ethylenediamine, the solution was storred under argon and in the dark for one night. PS-SH was recovered by precipitation in cold methanol and subsequently dried under vacuum.

Synthesis of Polyethylene-SH

Dithiocarbonate end functionalized polyethylene (PE-SC(=S)-OEt) was obtained by reacting PE-I[29] and potassium xanthic salt (2 eq) in a toluene/DMF mixture at 90 °C during 2 h. Subsequently a solution of PE-SC(=S)-OEt in toluene (200 mL) was heated to 90 °C. $LiAlH_4$ (10 eq) in solution in THF (100 mL) was added to the previous solution. After 4 h of reaction at 90 °C, the resulting mixture was filtered at 90 °C in order to remove the excess of $LiAlH_4$ and aluminium salts formed during the reaction. Subsequently, 300 mL of methanol were added to the filtrate in order to precipitate polyethylene. After filtration and washing twice with methanol, the product was dried under vacuum. A fine white powder was then recovered.

Ring-Opening Polymerization (ROP) of D,L-LA Initiated by Styrylmercaptan (SM)

In a typical recipe with the styrylmercaptan as initiator targeting a DP_n(PLA) of 122, the initiator ($1.7{\cdot}10^{-4}$ mol) in solution (5 mL) of toluene was degassed separately from the DMAP (0.08 g, 4 mol equivalents relative to the initiator) and LA (3 g, 0.02 mol) which were dried under vacuum at 40 °C. After 1 h of degassing by argon percolation, the initiator solution was added via a canula to the monomer. After 24 h of polymerization time, the PLA was isolated by precipitation in cold methanol and dried under vacuum.

Ring-Opening Polymerization (ROP) of D,L-LA Initiated via a Macromercaptan Based on Polystyrene (PS-SH)

The polymerizations were carried out in freshly distilled toluene at 100 °C under argon, and the ROP of LA was performed according to the following method. In the case of an initial PS-SH of 1900 g mol^{-1} and targeting a DP_n(PLA) of 120, PS-SH (0.2 g, $1{\cdot}10^{-4}$ mol), DMAP (0.103 g, 8 mol equivalents relative to PS-SH), and LA (1.85 g, $[LA]_0/[PS\text{-}SH]_0$ = 120) were dried at 40 °C under vacuum for 1 h. A total of 2 mL of toluene was subsequently added under argon, and the temperature was increased to 100 °C. In the case of the same initial PS-SH (1900 g mol^{-1}) and targeting a DP_n(PLA) of 200, the synthesis method was similar yet employing 0.122 g of PS-SH ($6{\cdot}10^{-5}$ mol), 0.063 g of DMAP ($5{\cdot}10^{-4}$ mol), 1.85 g of LA ($[LA]_0/[PS\text{-}SH]_0$ = 200) and 2 mL of toluene. After 24 or 48 h polymerization under argon and stirring, depending on the targeted DP_n(PLA), respectively 120 or 200, the PS-*b*-PLA diblock copolymers were recovered by precipitation in cold methanol. The reaction time was increased from 24 to 48 h as the reaction rate is generally reduced when increasing the targeted DP_n from 120 to 200. The copolymers were subsequently dried under vacuum and analyzed as described below. A collation of the size exclusion chromatography (SEC) analysis results of the PS-*block*-PLA copolymers can be found in Table 1.

Ring-Opening Polymerization (ROP) of D,L-LA Initiated via a Macromercaptan Based on Polyethylene (PE-SH)

The polymerization method was similar to the one previously described with the PS-SH except that only 4 mol equivalents

of DMAP relative to PE-SH (M_n of 1000 g mol^{-1}) were used to target a DP_n(PLA) of 69. PE-SH (0.1 g, 1·10^{-4} mol), DMAP (0.049 g, 4 mol equivalents relative to PE-SH), and LA (1 g, $[LA]_0/[PE\text{-}SH]_0 = 69$) were dried at 40 °C under vacuum for 1 h. A total of 2 mL of toluene was subsequently added under argon, and the temperature was increased to 100 °C. After 24 h polymerization under argon and stirring, the PE-*b*-PLA diblock copolymer was recovered by precipitation in cold methanol. The copolymer was subsequently dried under vacuum and analyzed as described below.

Ring-Opening Polymerization (ROP) of D,L-LA Initiated by Methanol or Water

The polymerizations were carried out in freshly distilled toluene at 100 °C under argon. In the case of employing methanol or water as initiators (liquid initiators), the ROP of LA was performed according to the following method. Targeting a DP_n(PLA) of 122, DMAP (0.103 g, 8 mol equivalents relative to initiators), and LA (1.85 g, $[LA]_0/[I]_0 = 122$) were dried at 40 °C under vacuum for 1 h. A total of 2 mL of toluene with methanol (0.005 g, 1·10^{-4} mol) or water (0.003 g, 1·10^{-4} mol) was subsequently added under argon, and the temperature was increased to 100 °C. After 24 h of polymerization time under argon and stirring, the PLA polymers were recovered by precipitation in cold methanol. The polymers were subsequently dried under vacuum and analyzed as described below. The M_n(SEC) in PS equivalents and *PDI* values of PLA initiated by methanol and water, respectively, read 17,700 g mol^{-1} (*PDI* = 1.46) and 27,200 g mol^{-1} (*PDI* = 1.39).

Characterization of PLA and PS-*b*-PLA

The LA conversion was estimated by ^{1}H NMR experiments on a Bruker Avance 300 spectrometer ($CDCl_3$ as solvent, 300 MHz; chemical shifts are given relative to TMS used as an internal reference).

The number average molecular weights, M_n, and weight-average molecular weight, M_w, were determined via SEC using a Waters 515 HPLC pump, a Waters 717 autosampler and a Waters oven thermostated at 40°C and equipped with a PLGel Precolumn, size 5 μm (7.5 × 50 mm) and two PSS SDV Linear M columns, particle size 5 μm (8 × 300 mm, separation between 10^2 and 10^6 g mol^{-1}) and two detectors: UV/visible (Waters 486, $\lambda = 254$ nm) and refractive index (RI) (Waters 2414, thermostated at 40 °C). Measurements were performed in THF, with a flow rate of 1 mL min^{-1}. Calibration was based on polystyrene standards (ranging from 1180 g mol^{-1} to 377,400 g mol^{-1}) and its Mark-Houwink parameters ($K = 0.0114$ mL g^{-1}, $\alpha = 0.716$).

The LCCC experiments were performed on a Varian PL-GPC 120 apparatus, which was composed of an Agilent 1100 series pump, a degasser and an RI detector. The injection loop, the columns, and the RI detector were in the same thermostated oven. In the PS case, the following columns were used: Macherey and Nagel 250 mm × 4.6 mm Nucleodur C18 Gravity, pore diameter 110 Å, particle size 3 μm and Macherey and Nagel 250 mm × 4.6 mm Nucleodur C18 Gravity (reverse phase), pore diameter 110 Å, particle size 5 μm. The eluent was dimethylformamide, filtered on a 0.2 μm Nylon Alltech membrane. The samples were dissolved in dimethylformamide (DMF) at 0.25 wt % before being filtered through a 0.2 μm Nylon Macherey and Nagel filter. The flow rate was fixed at 0.8 mL min^{-1} and the oven temperature was 80 °C. The PS critical conditions were the same as previously published.[30] In the PLA case, the following columns were used: VWR 250 × 4.6 mm Nucleosil, pore diameter 300 Å, particle size 7 μm and Macherey & Nagel 250 × 4.6 mm Nucleosil, pore diameter 100 Å, particle size 7 μm. The eluent was a mixture of acetone (62.7 wt %) and *n*-hexane (37.3 wt %) both filtered through a 0.2 μm PTFE Alltech membrane. The PLA critical conditions have here been determined experimentally by testing different ratios of acetone/hexane. The samples were dissolved in the same acetone/*n*-hexane mixture as the eluent at 0.25 wt % before being filtered through a 0.2 μm PTFE Macherey and Nagel filter. The flow rate was fixed at 0.7 mL min^{-1} and the oven temperature was 40 °C.

DOSY-NMR experiments were recorded at 300 K on a Bruker AVANCE spectrometer operating at 500 MHz for the ^{1}H Larmor frequency and using a 5-mm triple resonance inverse cryoprobe optimized for ^{1}H detection and equipped with an actively shielded *z*-gradient coil. Additional experimental details have been published elsewhere and identical conditions to those employed in ref. [31] were used.

Characterization of PE-*b*-PLA

LA conversion was estimated by ^{1}H NMR analysis of the polymerization medium and by comparison of the integral value of the signal of the remaining LA monomer using a Bruker DRX 400 spectrometer (TCE/C_6D_6 2/1 v/v as solvent), 400 MHz, 90 °C. Chemical shifts were given relative to residual solvent peaks. M_n and M_w were determined via high temperature SEC analyses using a Waters Alliance GPCV 2000 chromatograph equipped with three columns (2 Styragel HT6E and 1 Styragel HT2). Samples (1 mg mL^{-1}) were eluted with trichlorobenzene with a flow rate of 1 mL min^{-1} at 150 °C. Online detection was performed by refractometry and viscosimetric measurements using Waters equipment. The system was calibrated with polyethylene standards (395, 750, 1110, and 2155 g mol^{-1}).

RESULTS AND DISCUSSION

Preliminary Studies With Styrylmercaptan (SM) as Model Initiator

Before exploring the block copolymer formation initiated by macromercaptans derived from RAFT made polymers, we investigated if thiol functionalized molecules are capable of efficiently initiating the ROP of lactides. SM was chosen to mimic the behaviour of a thiol end capped polystyrene chain and further used to establish the proper experimental conditions for an efficient ROP of lactide. The ROPs of LA have been performed in distilled toluene at 100 °C for 24 h, targeting a degree of polymerization of 120. In the current study, the number average degree of polymerization always

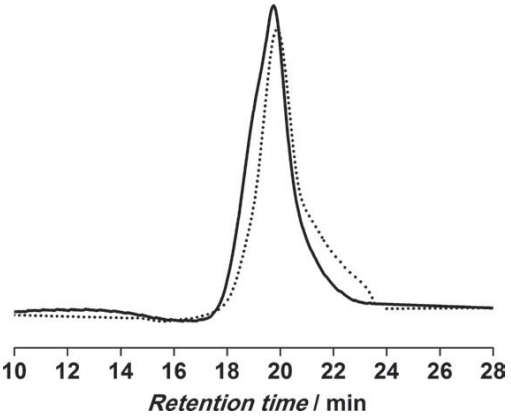


FIGURE 1 Refractive index (full line, *PDI* = 1.25) and UV (λ = 254 nm) (dotted line, *PDI* = 1.43) detection SEC traces of PLA synthesized by the ROP of LA with styrylmercaptan as initiator and DMAP as catalyst (toluene, 100 °C, 24 h, targeted DP_n = 120, 4 mol equivalents DMAP/styrylmercaptan).

relates to the number of lactide units (M = 144 g mol^{-1}) within a polymer structure.

When analyzing the results of the styrylmercaptane iniated ROP of LA, a relatively monomodal molecular weight distribution (see Fig. 1) was obtained when using 4 mol equivalents of DMAP relative to the styrylmercaptan. The high conversion of 96% obtained in 24 h (determined via ^{1}H NMR, see "Experimental" section) provided an M_n of 15,500 g mol^{-1} (*PDI* = 1.25 (RI trace)) determined via SEC (relative to PS equivalents). Most importantly, the RI and UV (λ = 254 nm) detector SEC traces are in good agreement underpinning the notion that the chains bear an aromatic group in α-position. It should be noted that the RI trace provides an SEC distribution (i.e., a weight distribution), whereas the UV trace—being end group sensitive—provides a measure for the number of molecules with the same end group (i.e., a number distribution). In cases of narrow polydispersity, both traces will overlap to a high degree (as in the extreme case of *PDI* = 1.0, $M_n = M_w$). In the comparisons made between UV and RI traces in this study, most molecular mass distributions feature *PDI*s below 1.5 and thus a (small) shift between the RI to the UV dectection distributions to higher retention times (lower molecular weights) is to be expected (see also Figure 3 below, where a further comparison between RI and UV traces is made). A slight shoulder at high-molecular weight is observed (around 19 min) and may be explained by both unvoidable transesterification side reactions or undesired initiation from, for example, water traces. The hypothesis that the shoulder in the RI trace is caused by an alternative initiation source is supported by the observation that the UV traces does not feature the shoulder, indicating that no styryl groups are present in the material constituting the high molecular weight region.

On the basis of the result from the above model study, the synthesis of a PS-*b*-PLA diblock copolymer, that is, on the basis of a macromercaptan, was addressed in a subsequent step.

Synthesis of PS-*b*-PLA Diblock Copolymers via ROP of LA Initiated by Thiol-Terminal Polystyrene (PS-SH) Employing DMAP as Catalyst

After demonstrating the ability of styrylmercaptane to initiate the ROP of LA, several PS-*b*-PLA diblock copolymers with various PS/PLA length ratio were synthesized. For this purpose, three variable molecular weight poly(styrene) were prepared by RAFT polymerization employing DBTTC as control agent. After aminolysis (see Scheme 1 and Fig. 2), the obtained polystryrenes (here termed PS1900, PS3600, and PS6100) presented a M_n of 1900, 3600, and 6100 g mol^{-1}, respectively, and *PDI* values between 1.14 and 1.23. Due to the symmetric nature of the RAFT agent, the thiocarbonyl thio moiety is in a mid-chain position. Thus, after aminolysis, the molecular weight of the resulting thiol-terminal entities should be approximately half of that of the RAFT material. Figure 2 clearly indicates the net shift toward lower molecular weights of the RI/SEC trace after aminolysis attesting the effective reduction of the RAFT agent and the formation of PS-SH chains (see Table 1 for the number average molecular weights of the thiocarbonyl thio polymers as well as the resulting thiol terminal entities). It is worth noticing that concerning the smaller PS, the M_n values before and after aminolysis are quite similar because the samples are very close to the lower PS standard used for the calibration curve (M_n = 1180 g mol^{-1}) and an increased error in molecular weight cannot be excluded.

As already reported in the literature, macrothiol compounds are very sensitive to oxygen and temperature and may be

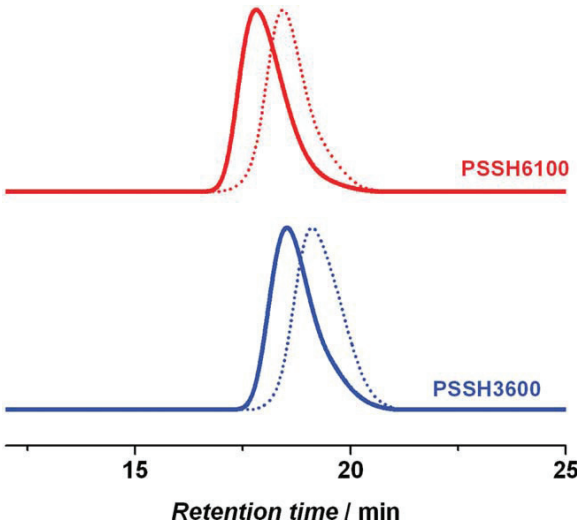


FIGURE 2 Typical RI/SEC traces of the variable molecular weight RAFT precursor polystyrene chains before (bold line) and after (dotted line) aminolysis into the thiolmercaptan macroinitiators PSSH3600 (M_n = 3600 g mol^{-1}) and PSSH6100 (M_n = 6100 g mol^{-1}). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com].

readily oxidized to disulfur compounds.[32,33] In the present case, the presence of such subsequent side reactions implies that generated PS-SH must be immediately employed after aminolysis. If stored for a few days before use—even at 5 °C and under argon—the SEC analysis revealed bimodal molecular weight distributions, cause by chain coupling via the formation of S—S bonds. For each of the three PS-SH, two lengths of PLA were targeted, that is, a DP_n of 120 or 200. The M_n, *PDI* and LA conversion values obtained for the six block copolymers are summarized in Table 1. Inspection of Table 1 clearly indicates that an efficient chain extension took place in all cases. To illustrate that the systems responds effectively to a change in the poly(lactide) block lengths, the parameter Γ is introduced. It gives the ratio of the expected block length increase ratio and the found block length increase ratio (for a mathematical formula refer to the bottom of Table 1). Ideally, Γ should be unity, as in this case the expected increase in length of the poly(lactide) block conforms with the experimentally found increase in its length. It is pleasing to note that all values for Γ are—independent of the length of the initial polystyrene mercaptane—reasonably close to one, between 0.95 and 1.35, with no dependence on the number average molecular weight of the macromercaptane. Such a result is especially acceptable if one notes that the provided number average molecules weights are based on a polystyrene SEC calibration. It can thus be concluded that indeed block copolymers are generated via macromercaptane initiation, however, a more through analysis is nevertheless required and will be presented below.

The aim of the current work is first to inititiate PLA chains from a thiol-ended polymeric macroinitiator and secondly to prove the formation of these diblock copolymers. One of the major difficulties when synthesizing diblock copolymers is to be certain to produce the desired block copolymer structure and not two homopolymers. In this study, the results of conventional SEC equipped with RI and UV detection as well as liquid absorption chromatography under critical conditions (LCCC) at PS and PLA critical conditions in parallel with DOSY-NMR were employed to assess the presence of diblock copolymer chains. These techniques can be used to estimate the proportion of diblock versus potentially remaining homopolymers chains. Specifically, LCCC is based on the controlled coupling of entropic and enthalpic retention mechanisms. Under critical conditions, the entropic and enthalpic effects compensate and macromolecules with different molecular weights elute at the same elution time/volume. In the present work, LCCC under variable solvent conditions is employed, that is, as a single eluent system (used in-here for LCCC at PS critical conditions) and in mixed solvents (used in-here for the LCCC at PLA critical conditions). Even though we recently successfully employed the former technique to determine the end functionality of PS chains[30] as well as to separate PS from PS-*b*-PMMA chains,[34] the single eluent LCCC method is nevertheless less developed than the mixed solvents one. It is indeed usually difficult to find a single solvent, which at a temperature below its boiling point, will play the role of both adsorli and desorli for a given (co)polymer. Yet, contrary to the mixed solvent method whose mobile phase composition evolves with the preferential evaporation of one of the mixture component, the single eluent technique allows for a better reproductibility of the results.[35]

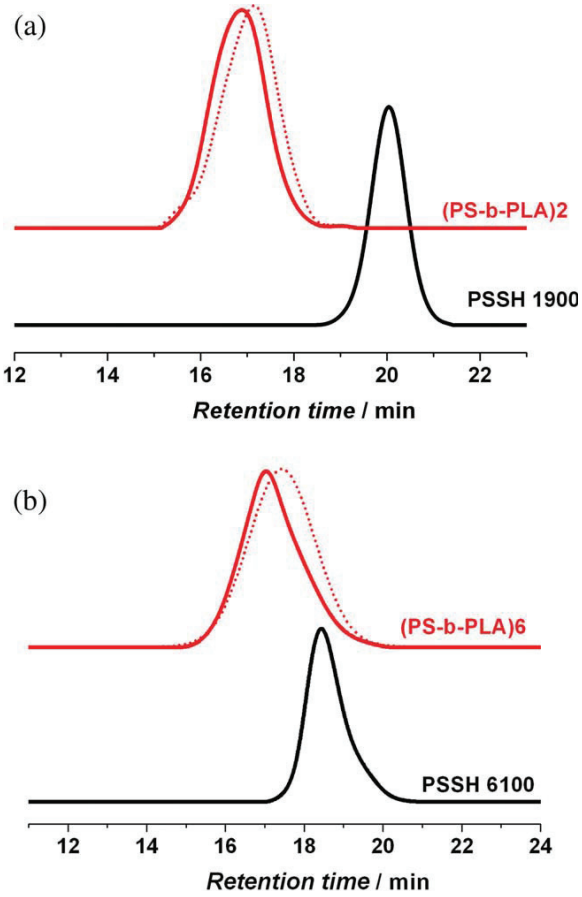


FIGURE 3 RI (bold line) and UV ($\lambda = 254$ nm) (dotted line) SEC traces of several poly(styrene)-*block*-poly(lactide) copolymers and their corresponding PS macroinitiator (see Table 1 for the number average molecular weights of the analyzed polymers). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com].

In-Depth Block Copolymer Characterization by LCCC, SEC, and DOSY-NMR

The first assessment of the structure of the generated polymeric material is carried out via conventional SEC equipped with RI and UV detectors. Figure 3 indicates that irrespective of the copolymer composition (refer to Table 1 for the employed notation), the RI and UV ($\lambda = 254$ nm) detector SEC traces overlap to a high degree, providing a strong indication that almost all the PLA chains were initiated by the PS-SH macroinititator. (Note that a certain degree of disparity between RI and UV trace is to be expected—even in relatively narrow polydispersity samples—due to the disparity in M_w and M_n (see above for a more detailed discussion)). In addition, the LCCC analysis at polystyrene critical conditions

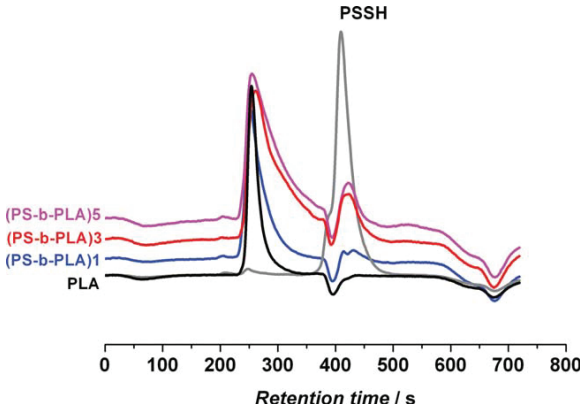


FIGURE 4 LCCC at PS critical conditions (single solvent method employing dimethylformamide) of an initial PS-SH (3600 g mol^{-1}), a model PLA (M_n = 13,300 g mol^{-1}) and several PS-*b*-PLA diblock copolymers (see Table 1). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com].

proves that almost all the PS-SH macroinitiators chains have been consumed and transformed into a new polymeric entity (most probably the desired PS-*b*-PLA chains) (see Fig. 4), indicated by a clear shift of the polymer peak to lower retention volume compared to the PSSH peak. The presence of some PS homopolymer chains observed at close to 450 s retention time can be explained either by PS-SH chains that did not initiate the ROP of LA (i.e., not 100% initiation efficiency) or—more likely—by dead (i.e., not thiocarbonylthio group terminal) PS chains produced during the RAFT process. It is worth noting that the single eluent method, even though relatively facile to apply in the current case, does not allow for the separation of the various PS-*b*-PLA diblock copolymers according to their (PLA) block length as all the copolymers elute at the same time (and identical to the PLA homopolymer). The difference to the PLA homopolymer trace (black elugram, see Fig. 3) is the broadening of the block copolymer traces to higher elution volumes—a phenomenon that has been previously observed in PS-*b*-poly(ε-caprolactone) copolymers.[24] According to Chang,[36] the elution mode is influenced by the solvent strength for the "visible" block and can vary from the exclusion to the interaction mode. The very low shift of the copolymer traces with their PLA length are thus probably originating from the solvent strength. Nevertheless, as already mentioned, the aim of this work is above all to prove the presence of diblock copolymers.

While the analysis under PS critical conditions give an indication that a transformation has taken place, an analysis via LCCC at PLA critical conditions (see Fig. 5) confirms the conclusion obtained via dual detector SEC and LCCC at PS critical conditions, namely the synthesis of PS-*b*-PLA diblock copolymer chains (peaks around 600 s retention time in blue, red and purple, corresponding to the block copolymer PS-*b*-PLA1, 3 and 5 and shifting to lower retention times with decreasing amounts of PLA present in the block copolymer). As one may expect, PLA homopolymer chains are formed in very low amounts (small peaks close to 700 s retention time) due to impurities present in the media (reagents, solvents) that initiate the LA ROP in parallel to PS-SH. The formation of free homoPLA chains is indeed very difficult to avoid, as a test performed without any initiator (Table 1, blank) proved that after 24 h at 100 °C in toluene and in the presence of $1{\cdot}10^{-3}$ mol of DMAP and $1.4{\cdot}10^{-2}$ mol of LA, PLA chains of 17,000 g mol^{-1} (PS equivalents) were formed for an LA conversion of 94%. Nevertheless, it is important to note here that the amount of free homoPLA chains is relatively low compared with free homoPS chains.

In addition, it is worth noting that LCCC at PLA critical conditions allows for the separation of PLA initiated by methanol and water. As inspection of Figure 5 reveals, it seems that the major impurity of DMAP initiating the ROP of LA is water as the peaks corresponding to the blank experiment (without additional initiator) and the experiment with water as initiator overlap (peaks at close to 700 s retention time). The main issue when working with DMAP to avoid parasite initiation is thus to very carefully dry the catalyst before use. As observed in Figure 5 in the case of (PS-*b*-PLA)3, HO-PLA-OH, MeO-PLA-OH, and the blank experiment, an additional peak is observed after 800 s retention time. As already observed by Macko et al.[35] and Srbek et al.[37] when using mixed mobile phases, these additional peaks are most likely due to a preferential solvation of dissolved macromolecules or a preferential adsorption of mobile phase components on the column surface. These peaks that are known to appear/disappear and move on the chromatograms and are thus inherent to the chromatographic system, coming from specific

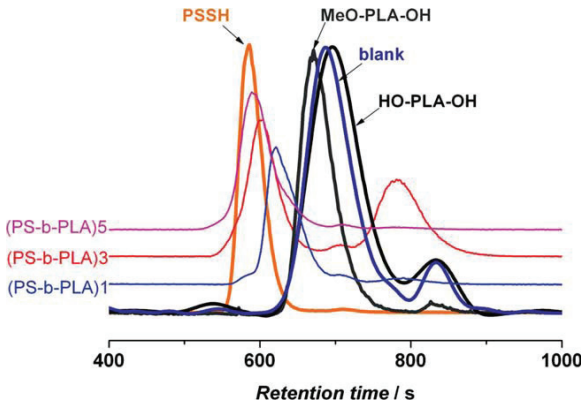


FIGURE 5 LCCC at PLA critical conditions of an initial PS-SH (3600 g mol^{-1}), various PLA initiated by water (HO-PLA-OH), methanol (MeO-PLA-OH) or by impurities of DMAP (blank) and several PS-*b*-PLA diblock copolymers (see Table 1) with increasing amounts of PS going from (PS-*b*-PLA)1 to 5. Note that with decreasing amounts of PLA in the block copolymer, the block copolymer peak shifts to lower retention times, attesting the variation in the block length ratio. The critical solvent mixture was acetone (62.7 wt %) and *n*-hexane (37.3 wt %).

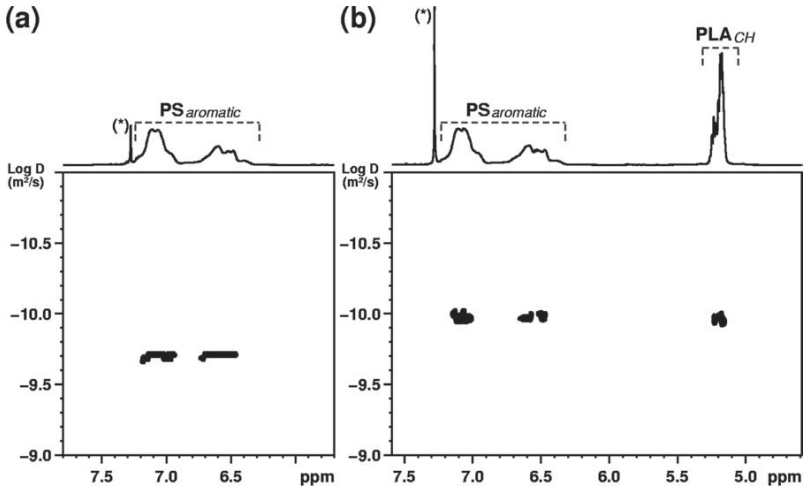


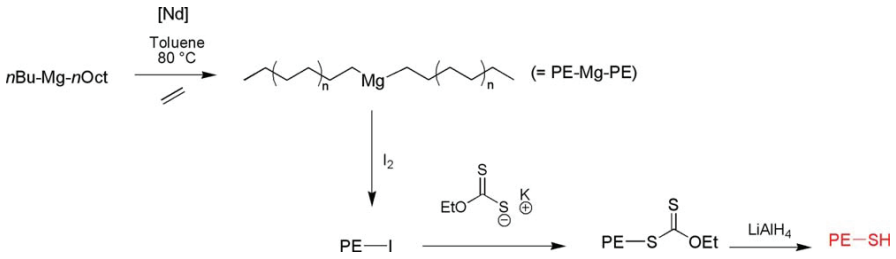
FIGURE 6 500 MHz ^{1}H DOSY-NMR spectra obtained at 300 K in dilute $CDCl_3$ solution of (a) the PS macromercaptane initiator and (b) the PS-*b*-PLA block copolymer (sample 5 in Table 1). For clarity, only the 4.5–7.5 spectral region is depicted in both cases, emphasizing the NMR resonances due to the aromatic ring of the PS block as well as those due to the C*H* of the PLA block. The signal marked with an asterisk indicates the residual proton resonance of $CDCl_3$.

interactions between the stationary and mobile phases. Consequently, we did not take them into account when analyzing the PS-*b*-PLA and the PLA (co)polymer samples.

While the above studies provide evidence of block copolymer formation, additional evidence for the presence of PS-*b*-PLA block copolymers was provided by DOSY-NMR analysis. Based on the Pulsed Gradient Spin Echo NMR experiment,[38] DOSY is a very convenient processing scheme which produces two-dimensional correlation maps showing chemical shifts and diffusion coefficients on the horizontal and vertical axes, respectively.[39] In this way, the NMR signals caused by compounds of different size can be clearly distinguished. Many applications of DOSY have already been reported in the literature,[40] some of which being directly related to the characterization of macromolecular species.[41,42] In particular, the potential of DOSY for the NMR analysis of block copolymers has recently been illustrated.[31] More specifically, ref. 31 demonstrated that in the case of the NMR analysis of an X-*b*-Y block copolymer, DOSY could help to evidence the presence of residual X and/or Y homopolymers. Indeed—because an X-*b*-Y block copolymer is obviously characterized by a single diffusion coefficient—the correlation spots in the DOSY map of the ^{1}H NMR resonances due to the X and Y blocks must be characterized by a single diffusion coefficient value, that is, they must be aligned on the same horizontal trace. Any deviation from this situation indicates the presence of residual homopolymers. Additional theoretical and technical details can be found in reference.[30]

In this study, DOSY-NMR experiments were recorded on the PS-*b*-PLA samples and the results confirmed that all these samples contained PS-*b*-PLA block copolymers present in various amounts. As an illustration, Figure 6 shows an expanded view of the DOSY spectrum recorded on (PS-*b*-PLA)5, together with the related ^{1}H spectrum reported on top. As can be seen, the NMR resonances due to the aromatic protons of the PS block as well as those due to the CH protons of the PLA block are all characterized by a unique diffusion coefficient ($\sim 9.7 \cdot 10^{-11}$ m^2 s^{-1}), which is lower than the diffusion coefficient of the residual macromercaptane initiator (measured in a separate experiment to be $\sim 2.0 \cdot 10^{-10}$ m^2 s^{-1}), in agreement with the corresponding increase in molecular weight for the block copolymer.

In conclusion, dual SEC, LCCC at both PS and PLA critical conditions and DOSY provide substantial evidence for the presence of PS-*b*-PLA diblock copolymers chains. Nevertheless, it seems that the presence of residual free PS and/or PLA homopolymer chains are intrinsic to the polymerization system as PS homopolymer chains are certainly caused by thiocarbonyl thio nonfunctional material formed during the RAFT process and PLA homopolymer chains may eventuate from parasite initiation from media impurities. Even though the proportion of residual homopolymer chains cannot be quantified, the LCCC analysis and the comparison of the peak areas of homo and copolymer chains clearly indicate that homopolymer chains are in a net smaller quantity than diblock copolymer chains.



SCHEME 2 Synthesis of PE-SH (for details see text). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com].

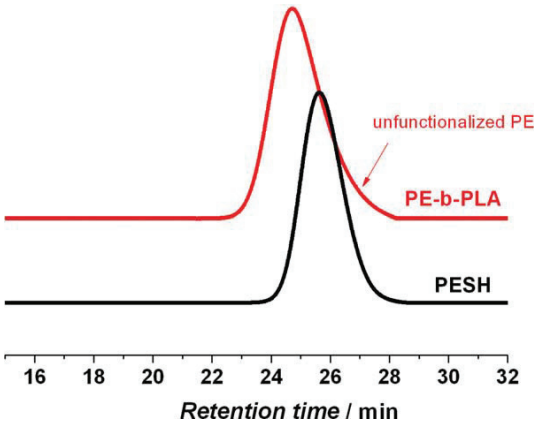


FIGURE 7 High temperature SEC (employing PE standards) chromatograms of PE-SH (M_n = 1670 g mol^{-1}; *PDI* = 1.4) and PE-*b*-PLA (M_n = 3800 g mol^{-1}; *PDI* = 2.0). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com].

Synthesis of PE-*b*-PLA Diblock Copolymers via ROP of LA Initiated via Thiol-Terminal Polyethylenes (PE-SH) With the DMAP as Catalyst

As the macromercaptanes based on polystyrene are capable of serving as initiators in ROP, it seemed mandatory to establish if alternative macromercaptanes are also capable of initiating lactides via an ROP mechanism. An interesting—and highly demanding polymeric material in terms of its analysis—is polyethylene. Consequently, a thiol end-functionalized polyethylene was synthesized. Different strategies that take advantage of the versatility of the catalyzed polyethylene chain growth[43] have recently been implemented to produce highly functionalized PE-SH.[44] Among them, the reduction of polyethylene chains carrying thiothiocarbonylated chain ends with lithium aluminum hydride (see Scheme 2) are very promising. As a result, a dithiocarbonate end functionalized PE was synthesized by reaction of potassium xanthic acid salt and iodo end functionalized PE. The resulting product was subsequently reduced with $LiAlH_4$ to provide a PE-SH exhibiting 88% of thiol chain ends and a molar mass of 1250 g mol^{-1} (*PDI* = 1.4).

LA polymerization was performed using PE-SH as macromercaptane initiator and targeting a DP_n(PLA) of 65. The polymerization was stopped after 24 h. A 98% conversion was obtained and after precipitation, the obtained product was characterized by both SEC and ^{1}H NMR analyses performed at high temperature. The two types of analyses were compared to the starting PE-SH analyses. A shift toward higher molar mass consistent with an efficient initiation of LA by PE-SH is observed in Figure 7 although the polydispersity index slightly increases. The presence of 12% of unfunctionalized PE in the starting PE-SH (88% of PE-chains are functionalized by a thiol group, as a consequence 12% of the PE-chains are unfunctionalized of which 9% are saturated chains and 3% are unsaturated coming from the catalytic system.) may contribute to the tailing observed on the low molar mass side of the chromatogram that indeed increase the polydispersity index in the final product (from 1.4 in PE-SH to 2.0 in PE-*b*-PLA). These results are indeed in favor of a successful synthesis of a block copolymer. The molar mass value obtained (peak molar mass 3800 g mol^{-1}) compared with the starting PE-SH (peak molar mass 1650 g mol^{-1}) may, however, indicate a coupling reaction between two PE-SH units. This possibility was, however, ruled out since ^{1}H NMR analyses (see Fig. 8) performed in a TCE/C_6D_6 mixture at 363 K (analysis conditions usually used for PE) showed the absence of a triplet at 2.65 ppm corresponding to the

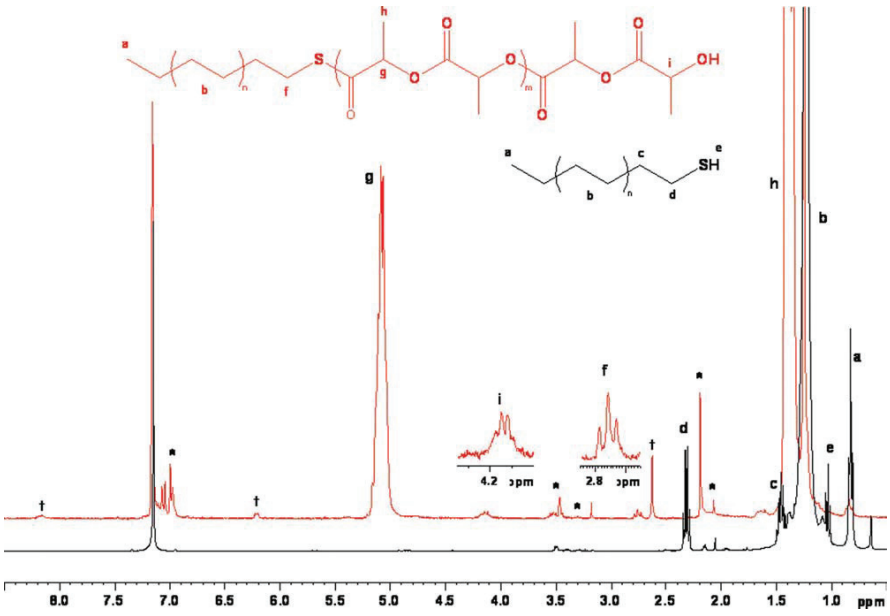


FIGURE 8 ^{1}H NMR (C_6D_6/TCE 1/2 v/v, 400 MHz, 512 scans, 363 K) of PE-SH (black curve) and PE-*b*-PLA (red curve). (Peaks associated with residual DMAP and impurities of TCE/C_6D_6 are marked with a (*) and a (†), respectively). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com].

methylene adjacent to a disulfur group.[41] In addition, NMR signals corresponding to both the PLA and PE blocks were observed. The complete disappearance of the quadruplet at 2.32 ppm corresponding to the methylene adjacent to the thiol group combined with the appearance of a triplet at 2.75 ppm most likely corresponding to the methylene adjacent to a SC(=O)O group and peaks assigned to PLA segments confirm the efficient initiation of PE-SH chains for the ROP of LA. From the ^{1}H NMR carried out in TCE/C_6D_6, calculation leads to a DP_n of 69 in good agreement with the expected DP_n(PLA) at 100% conversion. An additional ^{1}H NMR analysis was performed in $CDCl_3$ at ambient temperature (not shown) in which the block copolymer was indeed soluble. Both peaks related to the presence of PLA and PE segments were assigned. Considering the insolubility of polyethylene at this temperature and in this solvent, these results strongly confirmed the formation of a block copolymer.

CONCLUSIONS

The preparation of block copolymers featuring a degradable poly(lactide) and a nondegradable poly(styrene) strand is possible via the use of macromercaptanes prepared from thiocarbonyl thio capped precursors prepared via the RAFT process, employing the thiol termini as macroinitiators in a ROP. The analyses of the polymeric material via multiple detector SEC and liquid chromatography under critical conditions as well as DOS-NMR evidences the formation of the desired block copolymer structures alongside residual macromercaptane and homopoly(lactide) in minor quantities. In addition, it was possible to prepare a thiol-capped poly (ethylene), which was subsequently also employed to initiate the ROP of a lactide and to prepare a polyethylene-*block*-poly(lactide) copolymer, which formation was evidenced via NMR as well as SEC. This study has demonstrated that it is indeed possible to employ RAFT derived macromercaptanes as initiating species in the organo-catalyzed ROP of lactides, thus providing an alternative platform for the generation of block copolymers with degradable and nondegradable strands.

C. Barner-Kowollik is grateful for support from the Karlsruhe Institute of Technology (KIT) in the context of the *Excellence Initiative* for leading German Universities, the German Research Council (DFG) as well as the Ministry of Science and Arts of the state of Baden-Württemberg. C. Barner-Kowollik and C. Schmid acknowledge fruitful discussions with Jana Falkenhagen. Spectropole, the analytical facility of Aix-Marseille University, is acknowledged for providing special access to the instruments. F. D'Agosto is grateful for support from the French National Agency for Research (ANR JCJC011501-Tricky), and the competitiveness clusters Plastipolis and Axelera.

REFERENCES AND NOTES

1 Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. Chem. Rev. 2004, 104, 6147–6176.

2 Uhrich, K. E.; Cannizzaro, S. M.; Langer, R. S.; Shakesheff, K. M. Chem Rev 1999, 99, 3181–3198.

3 Puppi, D.; Chiellini, F.; Piras, A. M.; Chiellini, E. Prog Polym Sci 2010, 35, 403–440.

4 Nair, L. S.; Laurencin, C. T. Prog Polym Sci 2007, 32, 762–798.

5 Gupta, A. P.; Kumar, V. Eur Polym J 2007, 43, 4053–4074.

6 Anderson, K. S.; Schreck, K. M.; Hillmyer, M. A. Polym Rev 2008, 48, 85–108.

7 Rasal, R. M.; Janorkar, A. V.; Hirta, D. E. Prog Polym Sci 2010, 35, 338–356.

8 Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. Chem Rev 2001, 101, 3661–3688.

9 Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. Chem Rev 2001, 101, 3689–3745.

10 Matyjaszewski, K.; Xia, J. H. Chem Rev 2001, 101, 2921–2990.

11 Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, G.; Moad, C. L.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Macromolecules 1998, 31, 5559–5562.

12 Favier, A.; Charreyre, M. T. Macromol Rapid Commun 2006, 27, 653–692.

13 Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Aust J Chem 2005, 58, 379–410.

14 Perrier, S.; Takolpuckdee, P. J Polym Sci Polym Chem 2005, 43, 5347–5393.

15 Barner-Kowollik, C.; Perrier, S. J Polym Sci Polym Chem 2008, 46, 5715–5723.

16 Barner, L.; Perrier, S. In Handbook of RAFT Polymerization; Barner-Kowollik, C., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008; p 467.

17 Saeed, A. O.; Dey, S.; Howdle, S. M.; Thurecht, K. J.; Alexander, C. J Mater Chem 2009, 19, 4529–4535.

18 Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Long, D. A.; Lundberg, P. N. P.; Dove, A. P.; Li, H.; Wade, C. G.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. Macromolecules 2006, 39, 7863–7871.

19 You, Y.; Hong, C.; Wang, W.; Lu, W.; Pan, C. Y. Macromolecules 2004, 37, 9761–9767.

20 Li, J.; Ren, J.; Cao, Y.; Yuan, W. Polymer 2010, 51, 1301–1310.

21 Kakwere, H.; Perrier, S. J. J Polym Sci Polym Chem 2009, 47, 6396–6408.

22 Le Hellaye, M.; Lefay, C.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. J Polym Sci Polym Chem 2008, 46, 3058–3067.

23 (a) Dietrich, M.; Glassner, M.; Gruendling, T.; Schmid, C.; Falkenhagen, J.; Barner-Kowollik, C. Polym Chem 2010, 1, 634–644; (b) Gruendling, T.; Dietrich, M.; Barner-Kowollik, C. Aust J Chem 2009, 62, 806–812.

24 Schmid, C.; Falkenhagen, J.; Barner-Kowollik, C. J Polym Sci Polym Chem 2011, 49, 1–10.

25 Zhang, X.; Oddon, M.; Giani, O.; Monge, S.; Robin, J. J. Macromolecules 2010, 43, 2654–2656.

26 Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H. Macromolecules 2003, 36, 2273–2283.

27 Leung, M. K.; Hsieh, D. T.; Lee, K. H.; Liou, J. C. J Chem Res Synop 1995, 11, 478–479.

28 Chernikova, E. V.; Terpugova, P. S.; Garina, E. S.; Golubev, V. B. Polym Sci Ser A 2007, 49, 108–119.

29 Briquel, R.; Mazzolini, J.; Bris, T. L.; Boyron, O.; Boisson, F.; Delolme, F.; D'Agosto, F.; Boisson, C.; Spitz, R. Angew Chem Int Ed Engl 2008, 47, 9311.

30 Petit, C.; Luneau, B.; Beaudoin, E.; Gigmes, D.; Bertin, D. J Chrom A 2007, 1163, 128–137.

31 Viel, S.; Mazarin, M.; Giordanengo, R.; Phan, T. N. T.; Charles, L.; Caldarelli, S.; Bertin, D. Anal Chim Acta 2009, 654, 45–48.

32 Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Polymer 2005, 46, 8458–8468.

33 Xu, J.; He, J.; Fan, D.; Wang, X.; Yang, Y. Macromolecules 2006, 39, 8616–8624.

34 Guillaneuf, Y.; Dufils, P. E.; Autissier, L.; Rollet, M.; Gigmes, D.; Bertin, D. Macromolecules 2010, 43, 91–100.

35 Macko, T.; Hunkeler, D.; Berek, D. Macromolecules 2002, 35, 1797–1804.

36 Chang, T. J Polym Sci Polym Phys 2005, 43, 1591–1607.

37 Srbek, J.; Coufal, P.; Bosμkovμ, Z.; Tesarova, E. J Sep Sci 2005, 28, 1263–1270.

38 Price, W. S. NMR Studies of Translational Motion: Principles and Applications; Cambridge University Press: New York, 2009.

39 Morris, K. F.; Johnson, C. S., Jr. J Am Chem Soc 1992, 114, 3139–3141.

40 Johnson, C. S.; Jr. Prog Nucl Magn Reson Spectrosc 1999, 34, 203–256.

41 Chen, A.; Wu, D.; Johnson, C. S., Jr. J Am Chem Soc 1995, 117, 7965–7970.

42 Jerschow, A.; Müller, N. Macromolecules 1998, 31, 6573–6578.

43 D'Agosto, F.; Boisson, C. Aust J Chem 2010, 63, 1155–1158.

44 Mazzolini, J.; Mokthari, I.; Briquel, R.; Boyron, O.; Delolme F.; Monteil, V.; Gigmes, D.; Bertin, D.; D'Agosto, F.; Boisson, C. Macromolecules 2010, 43, 7495–7503.

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

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

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

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

Received 3 September 2010; accepted 19 November 2010
DOI: 10.1002/pola.24508
Published online 3 January 2011 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

ABSTRACT: Polyethylene (PE), alkoxyamine- and thiol-terminated PEs (PE-TEMPO and PE-SH, respectively) can be converted to macroradicals using a peroxide, a thermal cleavage of the alkoxyamine and a hydrogen transfer reaction of the thiol, respectively. The addition of these macroradicals to multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) were compared by performing grafting reactions at 160 °C in 1,3-dichlorobenzene as solvent. Raman spectroscopy was utilized to follow the introduction of PE on the MWCNTs' surface while thermogravimetric and elemental analysis indicated the extent of this grafting. The grafting ratio was found to be in the range of 19–36 wt %. PE-functionalized MWCNTs were imaged by transmission electronic microscopy showing a PE layer with various thicknesses covering the surface of nanotubes. It was found that higher levels of grafting were obtained using PE-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy and PE-SH rather than a radical grafting reaction in which dicumyl peroxide, PE, and MWCNTs were reacted. © 2011 Wiley Periodicals, Inc. J Polym Sci Part A: Polym Chem 49: 957–965, 2011

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

INTRODUCTION Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes (CNTs) have attracted much attention because of the excellent mechanical, electrical, and thermal properties of CNTs.[1–4] Simple melt compounding is often difficult to achieve because CNTs tend to form agglomerates during processing of composites. Indeed, CNTs form clusters as very long bundles because of the high surface energy and the stabilization by numerous of $\pi-\pi$ electron interactions among the tubes. The mechanical properties of polyethylene (PE) reinforced by CNTs do not improve significantly because the weak polymer–CNT interfacial adhesion prevents efficient stress transfer from the polymer matrix to CNT.[5–7] A strategy for enhancing the compatibility between nanotubes and polyolefins consists in functionalizing the sidewalls of CNT with polymers either by a "grafting to" or a "grafting from" approach. The "grafting from" approach involves the growth of polymers from CNT surfaces via in situ polymerization of olefins initiated from chemical species immobilized on the CNT. As an example, Ziegler–Natta or metallocene catalysts for ethylene polymerization can be immobilized on nanotubes to grow PE chains from their surface. However, covalent linkages or strong interactions between PE chains and nanotubes cannot be created during polymerization.[8–11] The "grafting to" approach is usually based on a radical process and requires the synthesis of a polymer with reactive groups[12] or the use of a radical precursor.[13,14] In a subsequent reaction, the polymer chain is attached to the surface of nanotubes generally by addition reactions. Typically, peroxides are used as hydrogen abstractors to chemically react with polyolefins in the molten state. The radicals formed in the decomposition process must be able to abstract hydrogen atoms from the polyolefin to form macro radicals that can react with unsaturated systems.[13,14] This grafting reaction has been previously described with a model compound approach involving a radical grafting reaction between a set of model alkyl radicals (formed by reaction of peroxide-derived alkoxy radicals with low molecular weight alkanes) and multiwalled CNTs (MWCNTs).[15,16] Recently, D'Agosto and Boisson[17–21] developed new strategies that rely on a one step in situ functionalization reaction within an ethylene polymerization reactor to introduce a variety of functional groups including alkoxyamine[17–19] and thiol[19,21] functions at the end of PE chains. Di-polyethylenyl magnesium compounds ($MgPE_2$) were prepared using a neodymium

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

TABLE 1 List of Samples According to the Experimental Conditions

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

metallocene complex which catalyzed PE chain growth on magnesium compounds. $MgPE_2$ was in situ reacted with 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy (TEMPO) radical or elemental sulfur to provide a macroalcoxyamine (PE-TEMPO) and polysulfur-based product (PE–S_n–PE) respectively. Polymers were recovered by simple precipitation. PE-SH was obtained by simple reduction of PE–S_n–PE. According to these results, we plan to investigate a strategy based on the use of those PEs to generate radical-terminated chains formed either by thermal loss of a nitroxide (PE-TEMPO) or H-abstraction onto a thiol (PE-SH) and graft them onto CNTs. Indeed, Lou[22] showed an efficient attachment of poly(2-vinylpyridine) (P2VP) end-capped by TEMPO to CNT sidewalls by heating of TEMPO-terminated P2VP. Using the same strategy, Liu[23] functionalized shortened CNTs with polystyrene (PS) and poly[(*tert*-butyl acrylate)-*b*-styrene] and Wang[24] grafted poly(4-VP-*b*-styrene) onto CNTs.

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

EXPERIMENTAL

Materials

A commercial low density polyethylene (LDPE) brand Finathene™ (Fina Chemicals, Belgium, M_W = 90,000 g/mol; density = 0.92 g cm^{-3}) was used in this study. Home-made linear PE with M_n = 1490 g/mol [polydispersity index (PDI) = 1.2] and M_n = 770 g/mol (PDI = 1.1) were synthesized using the catalytic system $(C_5Me_5)_2NdCl_2Li(OEt_2)_2/(n\text{-Bu})(n\text{-Oct})Mg$. End-functionalized PE (PE-TEMPO, 57% TEMPO functionalized, M_n = 1400 g/mol and PE-SH, 78% SH functionalized, M_n = 820 g/mol, PDI = 1.2) used in this study were prepared according to previously reported procedures.[17,21] Melting temperatures in the range of 116–118 °C and crystallinity of 65% and 81% were determined from the DSC endotherms of PE-TEMPO and PE-SH, respectively. We obtained melting temperatures in the range of 116–118 °C and crystallinity of 65% and 81% for PE-TEMPO and PE-SH, respectively. MWCNTs (Graphistrength™ C100) were kindly furnished by ARKEMA, France. DCP (Sigma-Aldrich, France; 99% pure) was used as initiator. TEMPO, supplied by Sigma-Aldrich, France, was used as radical scavenger. Dimethylformamide (Sigma-Aldrich, France; 99% pure) and dichlorobenzene (DCB, Sigma-Aldrich, France; 99% pure) were used as solvents.

PE Grafting onto MWCNTs via Peroxide

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

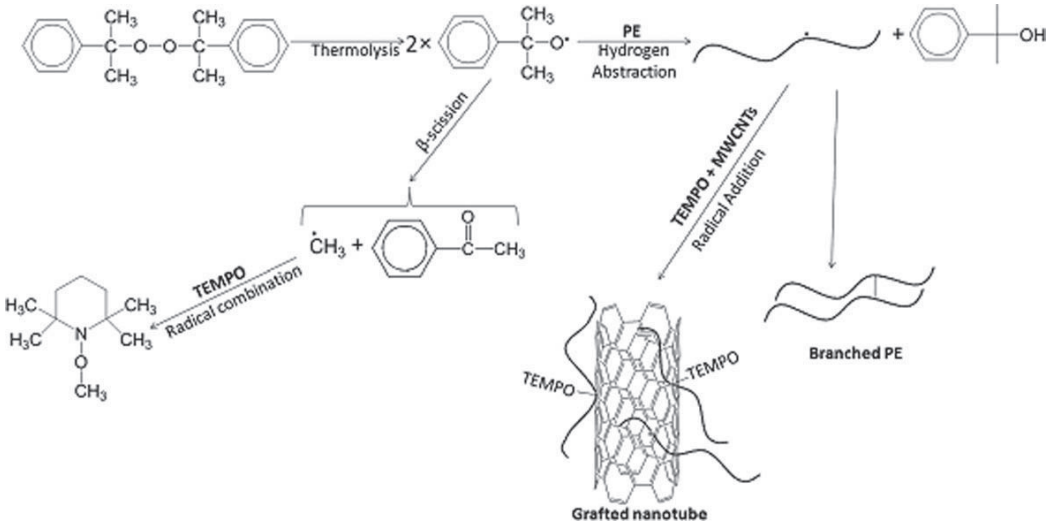


FIGURE 1 Reaction scheme for PE grafting onto MWCNTs with TEMPO as a radical scavenger.

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

PE Grafting onto MWCNTs via End-Functionalized PE

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

Characterization

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

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

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

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

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

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

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

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

RESULTS AND DISCUSSION

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

Mylvaganam and Zang[25] have predicted with the aid of a quantum mechanics analysis that covalent bond formation between alkyl radicals and CNTs is energetically favorable; and that this reaction may take place at multiple sites of nanotubes. Hence, one way to improve the load transfer of CNTs/PE composite via chemical bonds at the interface is to use free-radical generators such as peroxide in conjunction with preformed PE or to perform in situ polymerization in the presence of nanotubes. Recently, we have described the "grafting to" method with a model compound approach involving a radical grafting reaction induced by mixing peroxide-derived alkoxyl radicals, pentadecane, and MWCNTs.[15] Alkyl radicals produced from pentadecane are good representatives of linear PE chain radicals. This strategy is based on the formation of multiple covalent bonds between PE chain radicals and nanotubes. Figure 1 sums up the main reactive pathways for free radical grafting of PE onto MWCNTs with DCP as initiator and TEMPO as radical scavenger. The

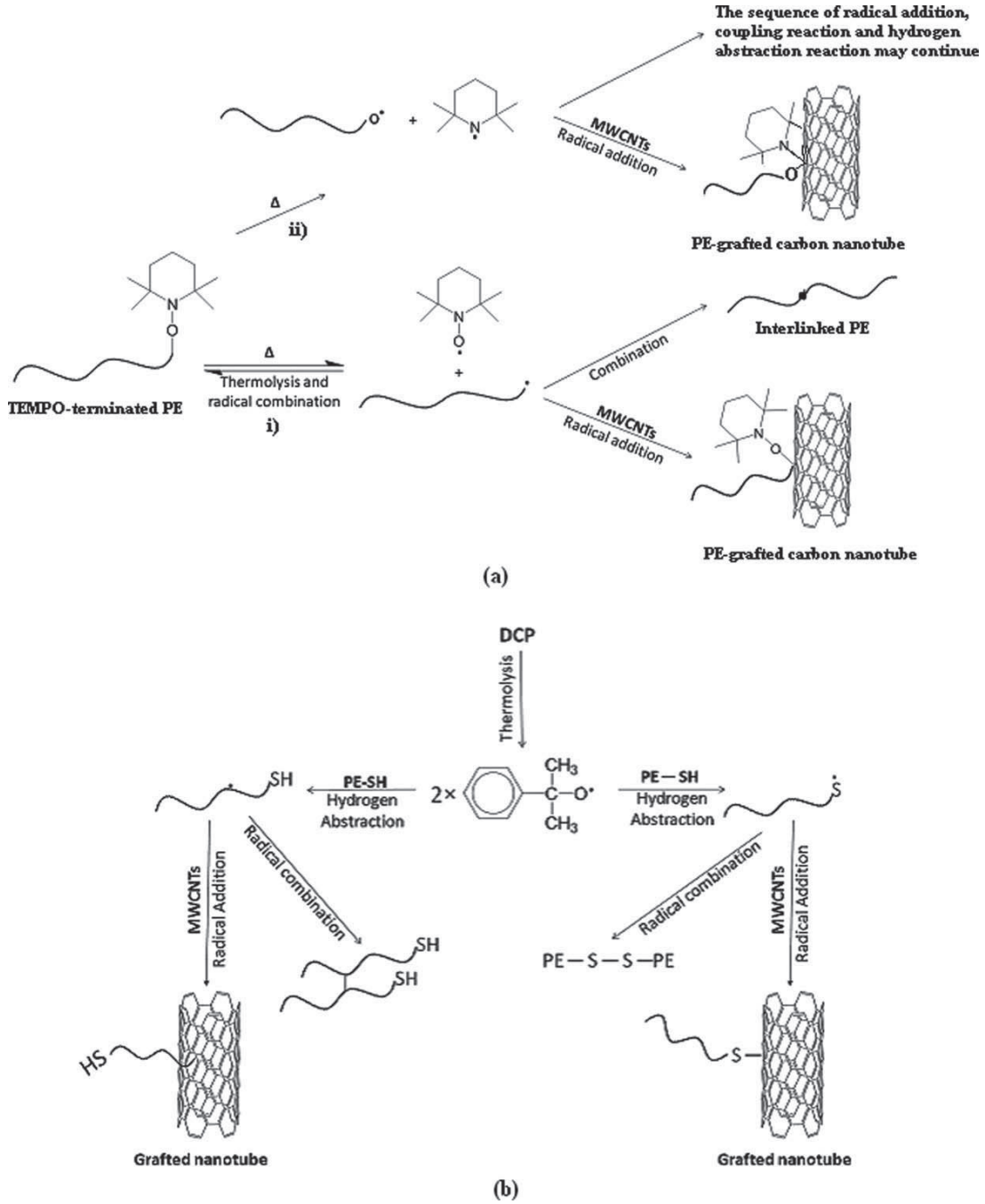


FIGURE 2 Reaction scheme for end functionalized PE grafting onto MWCNTs: (a) via PE-TEMPO; (b) via PE-SH.

main step is the formation of DCP-derived alkoxy radicals that abstract hydrogen from the PE backbone. However, the alkoxy radicals can undergo additional reactions including β-scission leading to the formation of methyl radicals.[26,27] These latter preferentially induce coupling reaction or attack onto the sp^2 carbon of the MWCNTs whereas cumyloxyl radicals are more prone to hydrogen abstraction from PE.[28] The formed PE-based radicals are able to react with MWCNTs by radical addition onto sp^2 carbons of the MWCNTs (Fig. 1) and with other radical species via the common radical–radical coupling reactions. According to Johnston,[29,30] coupling reactions are four times more prone to happen than scission reactions, when using poly(ethylene-*co*-1-octene) in the presence of DCP at 160 °C. Thus, we assume

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

Synthesis of PE-Grafted Nanotubes via End-Functionalized PE

In recent studies, the production of PE chains carrying alkoxyamine[17–20] and thiol[21] end groups has been described. The C—ON bond of PE-TEMPO is expected to be thermally cleaved to release PE macroradical that add to MWNTs by a radical addition pathway [Fig. 2(a), pathway i]. The reversible termination of the PE chain is the key step for reducing the overall concentration of the radical chain end. The extremely low concentration of reactive chain ends is expected to minimize irreversible termination reactions, such as combination or disproportionation.[32] The C—ON bond in N-alkoxyamines is usually considered as the most labile. However, it is worth mentioning here that the competitive CO—N bond cleavage must be also considered at high temperatures[33,34] [Fig. 2(a), pathway ii]. This pathway is not reversible and leads to two reactive radicals which are both able to initiate radical reactions. For *n*-hexyl-TEMPO (model for PE-TEMPO chains), it was found that the bond dissociation enthalpy (BDE) of the CO—N bond was lower than the BDE (C—ON).[33] Whatever the pathway, we investigate a strategy based on the use of PE radical-terminated chains that could be formed by thermal activation at 160 °C. Indeed, in previous papers[15,31] describing the grafting of pentadecane onto MWCNTs, we demonstrated that optimal radical grafting occurred at 160 °C. According to the literature,[35] a thermal cleavage of the C—ON bond at 160 °C for TEMPO-terminated PE should be too slow whereas a thermal cleavage of the CO—N bond could occur.

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

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

Qualitative Evidence for Covalent Sidewall Functionalization: Raman Analysis

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

Raman spectroscopy can give direct evidence for covalent sidewall functionalization.[36–38] Gao et al.[39] reported the analyses by Raman spectroscopy of polymer coating on MWCNTs may lead to the observation of three different signals: (1) only CNT signals are detectable if the polymer layer is transparent; (2) only polymer signals are present if the polymer layer can absorb and reflect the whole excitation energy; and (3) no signals or a strong photoluminescence can be observed if there is energy transfer between nanotubes and polymer chains or if the coated polymer changes the electronic property of CNTs. The Raman spectra of CNTs usually exhibit three characteristic bands: the tangential stretching G mode (1500–1600 cm^{-1}), the D mode (~1350 cm^{-1}), and the radial breathing modes (RBMs) (100–400 cm^{-1}).[40] Raman spectra of p-MWCNTs (Fig. 3) show two main peaks around 1330 and 1583 cm^{-1}, corresponding to D band (the disordered graphite structure) and G band (sp^2-hybridized carbon), respectively. A typical additional Raman band, D′, just after G band is only observed for MWCNTs. Similar to the D band, D′ is a double-resonance Raman feature induced by disorder, defects, or ion intercalation between the graphitic walls. Some authors used G to D area ratios rather than intensity which is a better indicator as it covers both height and width of the Raman peaks.[41] Table 2 shows the area ratios of D to G band, and D′ to G band. For samples 2–5, the corresponding area ratios are larger than that of as-received pristine carbon nanotubes. Increases in these ratios are indicative of structural defects in MWCNTs' surface due to covalent bonding with PE. Another interesting feature is

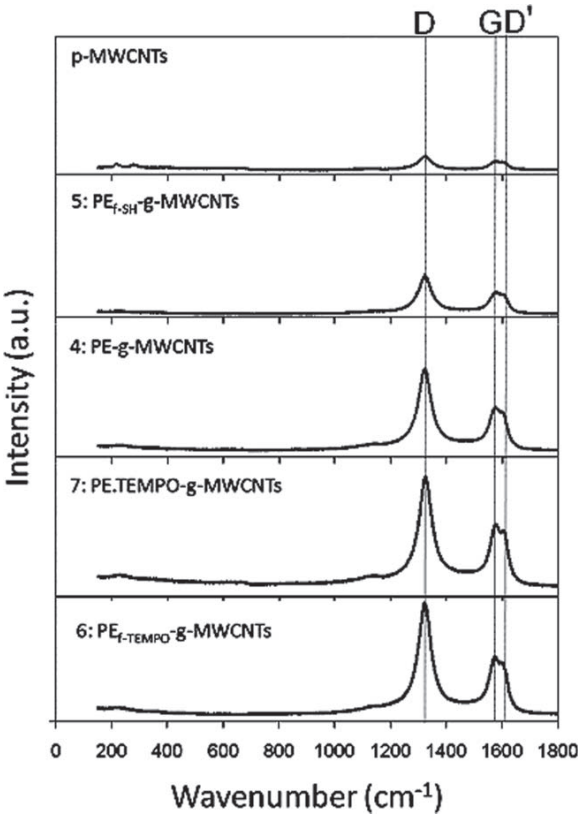


FIGURE 3 Raman spectra of pristine and various functionalized nanotubes. Variations in D band — 1330 cm^{-1}; G band — 1583 cm^{-1}; and D′ — 1608 cm^{-1} are visible.

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

Sample	A_D/A_G	$A_{D'}/A_G$
p-MWCNTs	1.2	0.77
2, PE-*g*-MWCNTs	1.53	0.84
3, PE-TEMPO-*g*-MWCNTs	1.59	0.92
4, $PE_{f\text{-}TEMPO}$-*g*-MWCNTs	1.67	0.89
5, $PE_{f\text{-}SH}$-*g*-MWCNTs	1.44	0.90

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

PE Grafting Densities

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

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

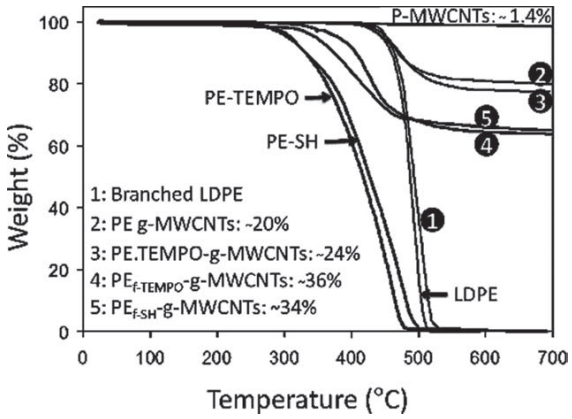


FIGURE 4 TGA weight loss data (under nitrogen) for various samples (see details in Table 1). Pure products (i.e. PE-SH, PE-TEMPO, LDPE and pristine nanotubes) are shown for corresponding reference.

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

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

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

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

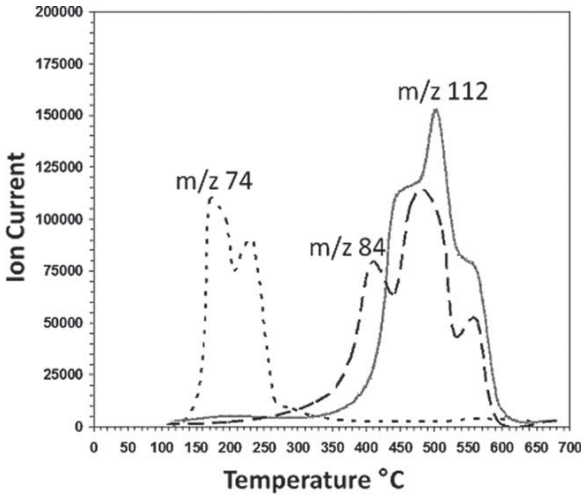


FIGURE 5 Pyrogram of PE-TEMPO-*g*-MWCNTs (sample 3) in the temperature range 100–600 °C. Ion current vs time for *m*/*z* 74, 84, and 112 corresponding to TEMPO, C_4H_8 and C_5H_{10} respectively.

1490 and 770 g/mol) in comparison with that of LDPE (e.g., 90,000 g/mol). These results indicate that the use of short PE chains permit a significant increase of the grafting density [e.g., 1.2 μmol m^{-2} (1.7 mg m^{-2}) and 2.5 μmol m^{-2} (1.8 mg m^{-2})] in comparison with the grafting density obtained with LDPE [e.g., 0.012 μmol m^{-2} (1.3 mg m^{-2}); Table 3)]. It suggests that longer polymer chains cover a larger surface decreasing the grafting density, as previously described by Lou et al.[22,45] for the attachment of P2VP and PS onto MWCNTs. Indeed, they observed that PS grafting density decreases from 0.045 to 0.01 μmol m^{-2} by increasing the molecular weight of PS-TEMPO from 3000 g/mol to 30,000 g/mol.[45]

By using TEMPO-terminated PE (sample 4, Table 3), the PE radical grafting reaction onto MWCNTs is improved although the functionalization of PE was only 60%. Indeed, we obtained a PE grafting density of 2.5 mg m^{-2} (1.78 μmol m^{-2}; Table 3) in comparison with the corresponding non-functional PE with the same molar mass [i.e., 1.7 mg m^{-2} (1.2 μmol m^{-2})] (sample 2-A, Table 3). In the presence of a thiol-terminated PE (i.e., PE-SH, sample 5, Table 3), a hydrogen transfer process is required between cumyloxyl radicals and/or radicals located onto the MWCNTs and the thiol derivative. Then, the generated thiyl radicals can react with unsaturations of MWCNTs, leading to PE-*g*-MWCNTs. The grafting density of sample 5 [e.g., 2.8 μmol m^{-2} (2.3 mg m^{-2}), Table 3] is similar to that of TEMPO end-functionalized PE [1.78 μmol m^{-2} (2.5 mg m^{-2}), sample 4, Table 3]. A greater efficiency of addition of carbon centered radicals to MWCNTs than that of sulfur radicals is usually observed (well known for C_{60}[46]), but is not observed here. This may be attributed to both the lower molar mass of thiol end-

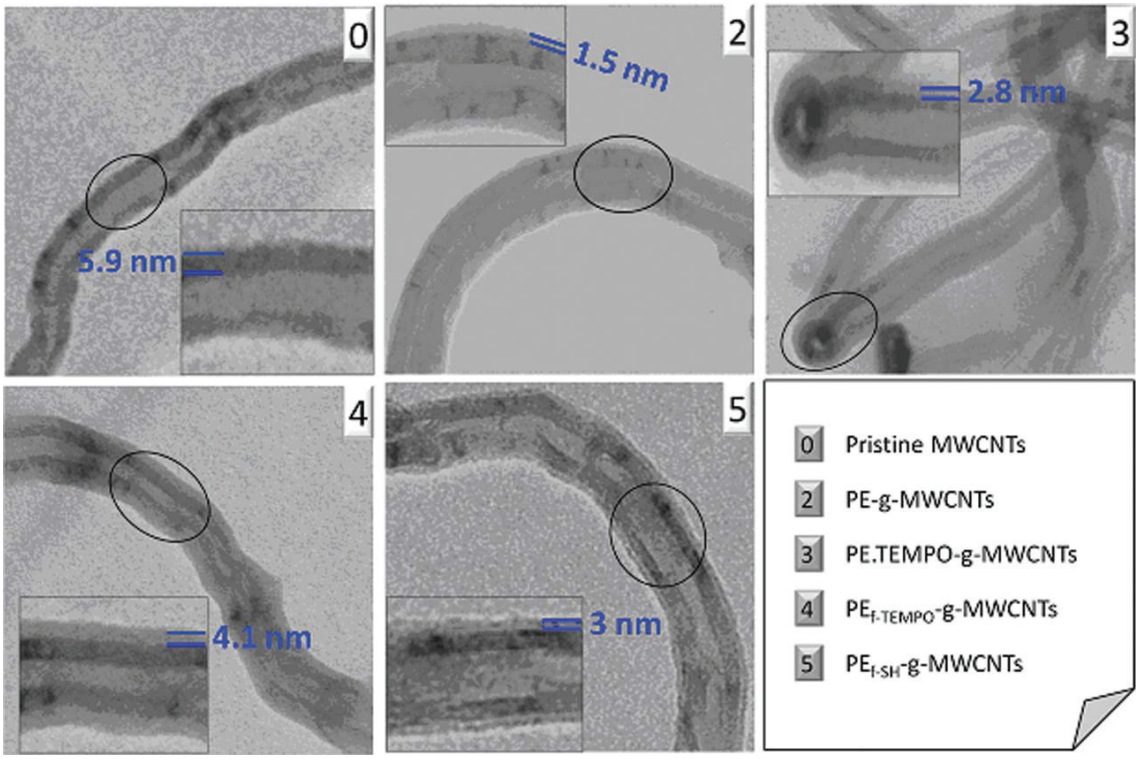


FIGURE 6 TEM micrographs of MWCNTs p-MWCNTs (0); PE-*g*-MWCNTs (2); PE-TEMPO-*g*-MWCNTs (3); $PE_{f\text{-}TEMPO}$-*g*-MWCNTs (4); $PE_{f\text{-}SH}$-*g*-MWCNTs (5).

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

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

Pyrolysis–GC–MS analyses were also performed on samples 3–5 (Table 1) to characterize TEMPO- and sulfur-based molecules. Indeed, the main role of thermal cracking is to decompose long hydrocarbon molecules into smaller ones. Cracking of LDPE occurs by random chain scission and therefore a broad hydrocarbon spectrum is produced.[47,48] Herein, pyrolysis of PE-grafted MWCNTs (samples 3–5, Table 1) is expected to produce N- or S-containing molecules and small segments such as C_4H_8, C_5H_{10}, C_6H_{12}, and so on. Figure 5 shows the pyrogram obtained for sample 3, which is mainly characterized by aliphatic compounds like C_6H_{12} (m/z 84) and C_8H_{16} (m/z 112). These fragments are obtained in the temperature range of 400–590 °C, which is in agreement with weight loss data for sample 3 obtained by TGA (Fig. 4). Another huge ion current (m/z 74) is observed in Figure 5, which is believed to originate from the fragmentation of TEMPO groups and probably corresponding to $(CH_3)_2CH_2NO$ (m/z 74). Supporting Information Figure S1 shows the pyrogram of sample 5. Although we could not detect any traces of sulfur by this technique, small polyolefin segments obviously coming from PE disintegration were observed. Nonetheless, elemental analysis has already shown the presence of S and N (Table 3).

Morphological Characterization of PE-Grafted MWCNTs

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

CONCLUSIONS

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

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

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

REFERENCES AND NOTES

1 Judeinstein, P.; Sanchez, C. J. Mater Chem 1996, 4, 511–525.

2 Connell, M. O.; Carbon Nanotubes: Properties and Applications; CRC Press, 2006; p 360, ISBN 9780849327483.

3 Gogotsi, Y. Carbon Nanomaterials; CRC Press, 2006; p 344, ISBN 9780849393860.

4 Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. Prog Polym Sci 2010, 35, 357–401.

5 Shofner, M. L.; Khabashesku, V. N.; Barrera, E. V. Chem Mater 2006, 18, 906–913.

6 Mahfuz, H.; Adnan, A.; Rangari, V. K.; Jeelani, S. Int J Nanosci 2005, 4, 55–72.

7 Ruan, S. L.; Gao, P.; Yu, T. X. Polymer 2006, 47, 1604–1611.

8 Tong, X.; Liu, C.; Cheng, H. M.; Zhao, H.; Yang, F.; Zhang, X. J Appl Polym Sci 2004, 92, 3697–3700.

9 Funk, A.; Kaminsky, W. Compos Sci Technol 2007, 67, 906–915.

10 Bonduel, D.; Mainil, M. L.; Alexandre, M.; Monteverde, F.; Dubois, P. Chem Commun 2005, 6, 781–783.

11 Bonduel, D.; Bredeau, S.; Alexandre, M.; Monteverde, F.; Dubois, P. J Mater Chem 2007, 17, 2359–2366.

12 Yang, B. X.; Pramoda, K. P.; Xu, G. Q.; Goh, S. H. Adv Funct Mater 2007, 17, 2062–2069.

13 Robin, J. J.; Boyer, C.; Boutevin, B.; Loubat, C. Polymer 2008, 49, 4519–4528.

14 Hoight, A. H.; Meijer, J.; Jelenic, J. In Reactive Modifiers for Polymers; Al-Malaïka, S., Ed.; Blackie Academic and Professional: London, 1997; p 84 and references therein.

15 Akbar, S.; Beyou, E.; Cassagnau, P.; Chaumont, P.; Farzi, G. Polymer 2009, 50, 2535–2543.

16 Farzi, G.; Akbar, S.; Beyou, E.; Cassagnau, P.; Melis F. Polymer 2009, 50, 5901–5908.

17 Lopez, R. G.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Boisson, F.; Bertin, D.; Tordo, P. Macromolecules 2004, 37, 3540–3542.

18 Lopez, R. G.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Boisson, F.; Gigmes, D.; Bertin, D. J Polym Sci Polym Chem 2007, 45, 2705–2718.

19 Mazzolini, J.; Espinosa, E.; D'Agosto, F.; Boisson, C. Polymer Chem 2010, 1, 793–800.

20 D'Agosto, F.; Boisson, C. Aust J Chem 2010, 63, 1155–1158.

21 Mazzolini, J.; Mokthari, I.; Briquet, R.; Boyron, O.; Delolme, F.; Monteil, V.; Gigmes, D.; Bertin, D.; D'Agosto, F.; Boisson, C. Macromolecules 2010, 43, 7495–7503.

22 Lou, X. D.; Detrembleur, C.; Pagnoulle, C.; Jerome, R.; Bacharova, V.; Kiriy, A.; Stamm, M. Adv Mater 2004, 16, 2123–2127.

23 Liu, Y. Q.; Yao, Z. L.; Adronov, A. Macromolecules 2005, 38, 1172–1179.

24 Wang, H. C.; Li, Y.; Yang, M. J. Sens Actuators B 2007, 124, 360–367.

25 Mylvaganam, K.; Zhang, L. C. J Phys Chem B 2004, 108, 5217.

26 Badel, T.; Beyou, E.; Bounor-Legare, V.; Chaumont, P.; Flat, J. J.; Michel, A. J Polym Sci Part A: Polym Chem 2007, 45, 5215–5226.

27 Badel, T.; Beyou, E.; Bounor-Legare, V.; Chaumont, P.; Flat, J. J.; Michel, A. Macromol Chem Phys 2009, 210, 1087–1095.

28 Moad, G. Prog Polym Sci 1999, 24, 81–142.

29 Johnston, R. T. Rubber Chem Technol 2003, 76, 174–201.

30 Johnston, R. T. Sealing Technol 2003, 6, 1–16.

31 Akbar, S.; Beyou, E.; Chaumont, P.; Melis, F. Macromol Chem Phys 2010, 211, 2396–2406.

32 Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. Chem Rev 2001, 101, 3661–3668.

33 Gaudel-Siri, A.; Siri, D.; Tordo, P. ChemPhysChem 2006, 7, 430–438.

34 Gigmes, D.; Gaudel-Siri, A.; Marques, S. R. A.; Bertin, D.; Tordo, P.; Astoffi, P.; Greci, L.; Rizzoli, C. Helv Chim Acta 2006, 89, 2312–2326.

35 Minaux, E.; Greci, L.; Buback, M.; Tordo, P.; Senninger, T.; Stipa, P.; Carloni, P.; Damiani, E.; Tommasi, G. U.S. Patent 6531556 B2, 2003.

36 Osswald, S.; Havel, M.; Gogotsi, Y. J Raman Spectrosc 2007, 38, 728–736.

37 Pastine, S. J.; Okawa, D.; Kessler, B.; Rolandi, M.; Llorente, M.; Zettl, A.; Fréchet, J. M. J. J Am Chem Soc 2008, 130, 4238–4239.

38 Ying, Y.; Saini, R. K.; Liang, F.; Sadana, A. K.; Billups, W. E. Org Lett 2003, 5, 1471–1473.

39 Gao, C.; Jin, Y. Z.; Kong, H.; Whitby, R. L. D.; Acquah, S. F. A.; Chen, G. Y.; Qian, H.; Hartschuh, A.; Silva, S. R. P.; Henley, S.; Fearon, P.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. J Phys Chem B 2005, 109, 11925–11932.

40 Rao, A. M.; Richter, E.; Bandow, S.; Chase, B.; Eklund, P. C.; Williams, K. A.; Fang, S.; Subbaswamy, K. R.; Menon, M.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Science 1997, 275, 187–191.

41 Park, M. J.; Lee, J. K.; Lee, B. S.; Lee, Y.-W.; Choi, I. S.; Lee, S.-G. Chem Mater 2006, 18, 1546–1551.

42 Menard-Moyon, C.; Izard, N.; Doris, E.; Mioskowski, C. J Am Chem Soc 2006, 128, 6552–6553.

43 Sadowska, K.; Roberts, K. P.; Wiser, R.; Biernat, J. F.; Jablonowska, E.; Bilewicz, R. Carbon 2009, 47, 1501–1510.

44 Peigney, A.; Laurent, C.; Flahaut, E.; Bacsa, R.; Rousset, A. Carbon 2001, 39, 507–514.

45 Lou, X.; Detrembleur, C.; Sciannamea, V.; Pagnoulle, C.; Jerome, R. Polymer 2004, 45, 6097–6102.

46 Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Parkinson, B. A.; Malone, B.; Holler, E. R. J Am Chem Soc 1991, 113, 6274.

47 Walindziwski, J. Thermal and Catalytic Conversion of Polyolefins; Scheirs, J.; Kaminsky, W., Eds.; John Wiley and Sons Ltd: UK, DOI 10.1002/0470021543.ch4, 2006.

48 Cit, I; Sinag, A.; Yumak, T.; Ucar, S.; Misirlioglu, Z.; Canel, M. Polym Bull 2010, 64, 817–834.

49 Gao, C.; Vo, C. D.; Jin, Y. Z.; Li, W.; Armes, S. P. Macromolecules 2005, 38, 8634–8648.

Macromolecules

ARTICLE

pubs.acs.org/Macromolecules

Polyethylene End Functionalization Using Radical-Mediated Thiol−Ene Chemistry: Use of Polyethylenes Containing Alkene End Functionality

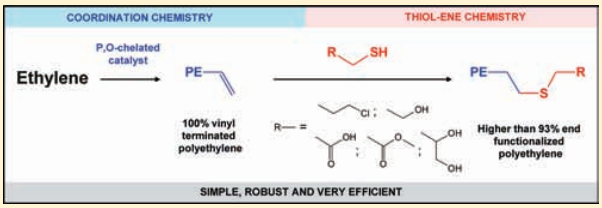
Jérôme Mazzolini,[†] Olivier Boyron,[†] Vincent Monteil,[†] Didier Gigmes,[‡] Denis Bertin,[‡] Franck D'Agosto,*[,†] and Christophe Boisson*[,†]

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

[‡]Laboratoire Chimie Provence, UMR 6264, Universités d'Aix-Marseille I, II et III-CNRS, Equipe Chimie Radicalaire Organique et Polymères de Spécialité, Case 542, Av. Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France

Supporting Information

ABSTRACT: Synthesis of highly end-functionalized polyethylene chains was accomplished using both coordination chemistry and radical mediated thiol−ene chemistry. A vinyl end-terminated polyethylene (M_n =1440 g·mol^{-1}, PDI = 1.8) with a functionalization rate of 100% was synthesized using a P,O-chelated catalyst [Ni{$Ph_2PC(COOEt)$=$C(C_6H_5)O$}$Ph(PPh_3)$]. Thiol−ene reactions were subsequently undertaken between vinyl-terminated polyethylene and the thiol-containing molecules thioglycolic acid, 2-mercaptoethanol, 1-thioglycerol, chloropropanethiol, and methyl thioglycolate. A range of end-functionalized polyethylenes was thus prepared using simple reaction conditions and exhibiting degrees of functionalization higher than 93%.



INTRODUCTION

The use of thiols in chemical reactions is a well-established concept that has been applied to a number of fields ranging from biochemistry to polymer science. In an example, thiols react with an alkene functionality through a free radical process. This chemistry, better known as thiol−ene free radical chemistry, dates from the late 1930s with significant investigation occurring by the early 1950s.[1] In the polymer field, thiol−ene chemistry is mainly known for the production of networks through thiol−ene step growth polymerizations involving a reaction between multifunctional thiol and ene (vinyl) monomers.[2] This chemistry is relatively insensitive to oxygen contamination and tolerant to large variety of functionalities. Because of these features, an extension of this chemistry has been proposed in the field of polymer functionalization and consists of a one step modification of polymer precursors bearing a vinyl group (ene) by free radical addition of ω-functional mercaptans (thiols).[3]

The simplicity and the efficacy of this chemistry are key advantages when trying to functionalize nonreactive polyolefin based materials. As an example, when polyisobutylenes carrying vinylidene end groups became synthetically available, their functionalization with thiols was shown to be selective.[4] The formation of a stable thioether link between the polymer and the introduced functionality is of particular interest in the case of polymers such as polyolefins that need to be processed at high temperature. In addition, the use of chemistry to introduce efficiently functional groups to polyolefins is an ongoing challenge.

With this in mind, ene- or thiol-terminated polyolefins could be perfect candidates as starting materials for the aforementioned thiol−ene chemistry. We recently reported the successful introduction of a thiol end group on polyethylene[5] (PE) by taking advantage of the catalyzed polyethylene chain growth process.[6] Considering that the β-H elimination chain transfer reaction that occurs in an olefin polymerization by coordination catalysis produces an unsaturated chain-end, polyolefins chains with a high proportion of ene end functionalities can also be easily envisioned. As far as we know, the only example of thiol−ene chemistry performed on PE was reported by Parent et al.,[7] who used commercial LDPE in conjunction with 3-mercaptopropyl-trimethoxysilane at 150 °C in the molten phase. In the field of ethylene polymerization via coordination chemistry, Fujita et al. managed to synthesize highly vinyl functionalized PE chains.[8] This was achieved by the fine-tuning of the polymerization conditions and the type of catalysts used (FI catalysts). A monocomponent catalyst system for ethylene polymerization is particularly appealing because in the absence of potential chain transfer agents, β-H elimination is the only process competing with polymerization. This should lead to PE chains exclusively exhibiting vinyl chain ends. An example of such a system is the P,O-chelated nickel catalyst [Ni{$Ph_2PC(COOEt)$=$C(C_6H_5)O$}-$Ph(PPh_3)$].[9] It was found to produce vinyl-terminated PE which

Received: February 14, 2011
Revised: March 29, 2011
Published: April 07, 2011

ACS Publications © 2011 American Chemical Society

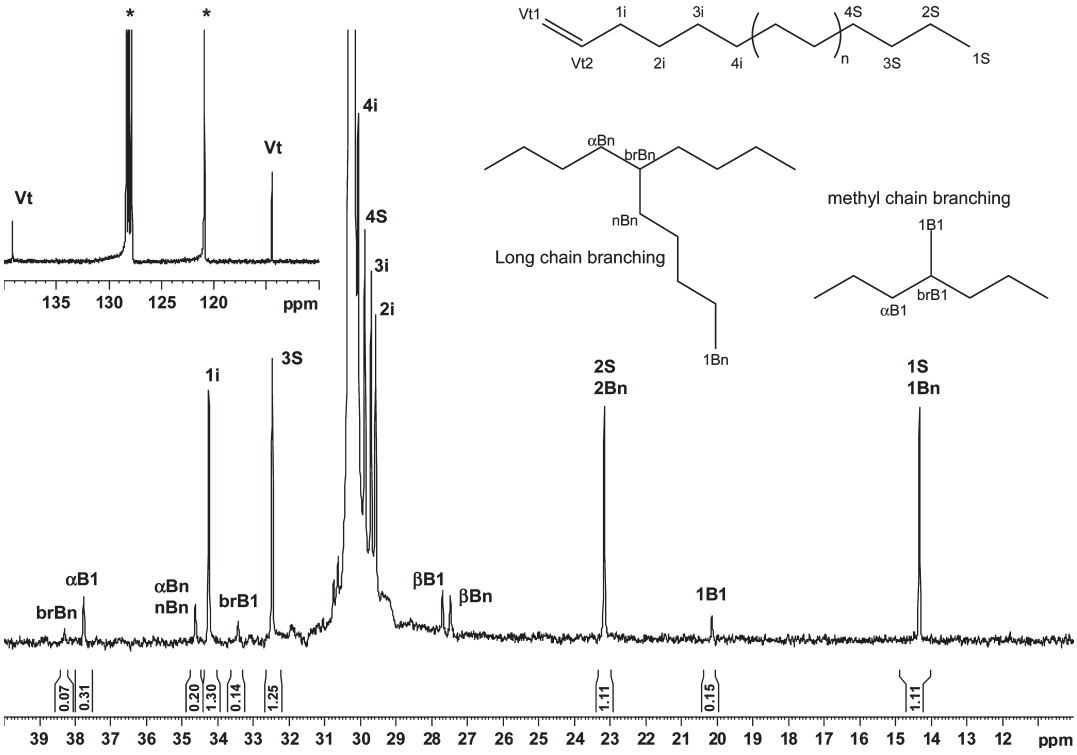


Figure 1. ^{13}C NMR (C_6D_6/TCE 1/2 v/v, 400 MHz, 4000 scans, 363 K) of PE−ene.

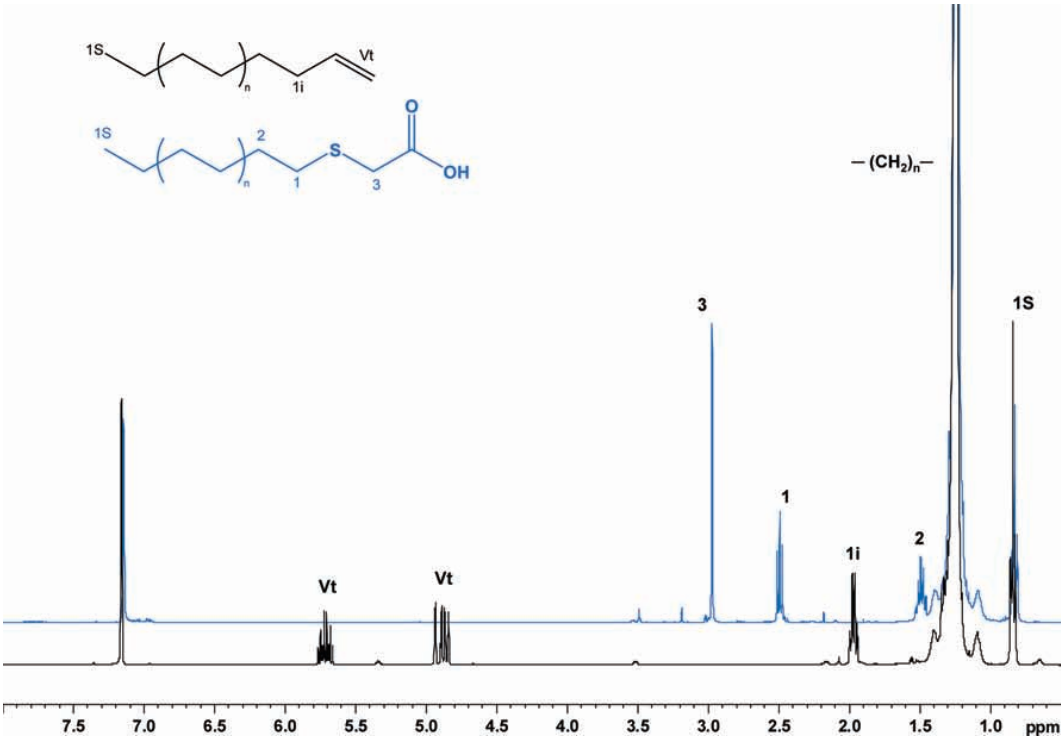


Figure 2. ^{1}H NMR (C_6D_6/TCE 1/2 v/v, 400 MHz, 512 scans, 363 K) of PE−ene (bottom) and PE-COOH (top) corresponding to entry 9 in Table 1.

could be used as starting material for further functionalization using thiol containing molecules.

In the present Article, the synthesis of quantitatively vinyl end-functionalized PE chains using P,O-chelated catalyst [Ni{$Ph_2PC(COOEt)$=$C(C_6H_5)O$}$Ph(PPh_3)$] was performed, and the resulting polymers were functionalized with a range of thiol-containing molecules.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. Toluene (Acros Organics, 99%) was dried over activated 3 Å molecular sieve (SDS) and degassed by argon bubbling. Thioglycolic acid (Sigma, 98%), 2-mercaptoethanol (Sigma, 99%), 1-thioglycerol (Sigma, 97%), chloropropanethiol (Sigma, 98%), and methyl thioglycolate (Sigma, 95%) were purchased and used as received. 2,2′-Azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Fluka, 98%) was purified by recrystallization from ethanol at 40 °C.

Table 1. Influence of the Quantity of Thioglycolic Acid on the Thiol−Ene Reaction between PE−Ene and Thioglycolic Acid

entry	Eq−SH[a]	M_n (g·mol^{-1}) (PDI)[b]	% PE−ene[c]	% PE-COOH[c]
1		1440 (*1.8*)	98.8	
2	1	1600 (*1.7*)	68.9	21.8
3	1.25	1570 (*1.7*)	50.9	38.5
4	1.5	1480 (*1.7*)	29.0	58.7
5	2	1480 (1.7)	13.2	73.2
6	3	1440 (*1.7*)	1.3	86.7
7	4	1380 (*1.8*)	1.1	90.2
8	5	1350 (*1.8*)	1.1	92.7
9	10	1350 (*1.8*)	1.5	95.1

[a] Molar ratio thioglycolic acid/PE−ene. [b] M_n (PDI) value of functionalized PE determined by high-temperature (150 °C) SEC with trichlorobenzene as eluent (1 mL·min^{-1}). [c] Molar percentages of vinyl (PE−ene) and carboxylic acid (PE-COOH)-terminated chains in the product mixture were determined by ^{1}H NMR spectroscopy.

Analytical Techniques. High-resolution liquid NMR spectroscopy was carried out with a Bruker DRX 400 spectrometer operating at 400 MHz for ^{1}H and 100.6 MHz for ^{13}C. Spectra were obtained with a 5 mm QNP probe at 363 K. Polymer samples were examined as 10−15% (w/w) solutions. A mixture of tetrachloroethylene (TCE) and perdeuterobenzene (C_6D_6) (2/1 v/v) was used as solvent. Chemical shift values (δ) are given with respect to the internal reference, tetramethylsilane (TMS).

High-temperature SEC analyses were performed using a Waters Alliance GPCV 2000 chromatograph equipped with three columns (two Styragel HT6E and one Styragel HT2). Samples (1 mg·mL^{-1}) were eluted with trichlorobenzene with a flow rate of 1 mL·min^{-1} at 150 °C. Online detection was performed by refractometric and viscosimetric measurements using Waters equipment and using polyethylene standards for calibration.

Synthesis of [Ni{$Ph_2PC(COOEt)$=$C(C_6H_5)O$}$Ph(PPh_3)$]. The catalyst was synthesized as described in the literature.[9f]

Polymerization Procedure − Synthesis of PE−Ene. Ethylene polymerization was carried out in toluene in a 500 mL reactor connected to an ethylene reservoir equipped with a pressure sensor. The reactor was charged with a solution of [$PhNi(Ph_2PC(C_6H_5)$=$C(COOEt)O$] (5 μmol) in toluene (250 mL). The solution was heated to the polymerization temperature (70 °C), and ethylene was introduced at a pressure of 10 bar. The pressure drop in the reservoir was recorded to assess activity and productivity data. At the end of the polymerization, the contents of the reactor was added to methanol (600 mL), and the polymer was collected by filtration.

General procedure for Thiol−Ene Reactions. A solution of PE−ene (1 equiv), −SH (10 equiv), and AIBN (0.5eq) in 8 mL of toluene was first degassed with argon for 15 min and then heated to 85 °C. After 4 h, the reaction mixture was slowly cooled to room temperature, precipitated in methanol, and filtered, and the product was washed with methanol and dried under vacuum.

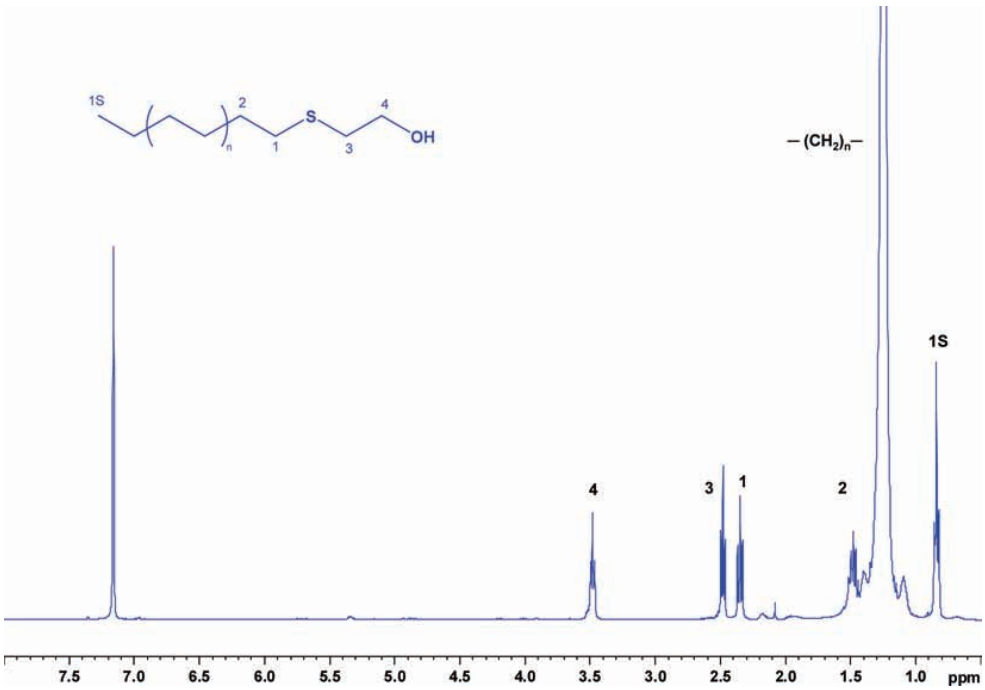


Figure 3. ^{1}H NMR (C_6D_6/TCE 1/2 v/v, 400 MHz, 512 scans, 363 K) of PE−OH.

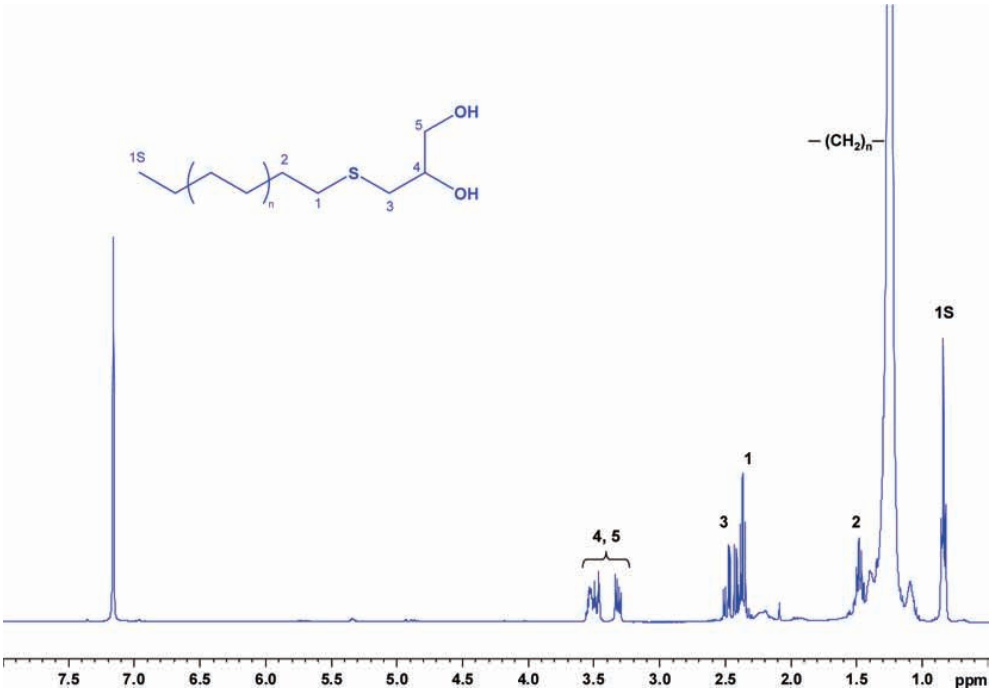


Figure 4. ^{1}H NMR (C_6D_6/TCE 1/2 v/v, 400 MHz, 512 scans, 363 K) of PE-$(OH)_2$.

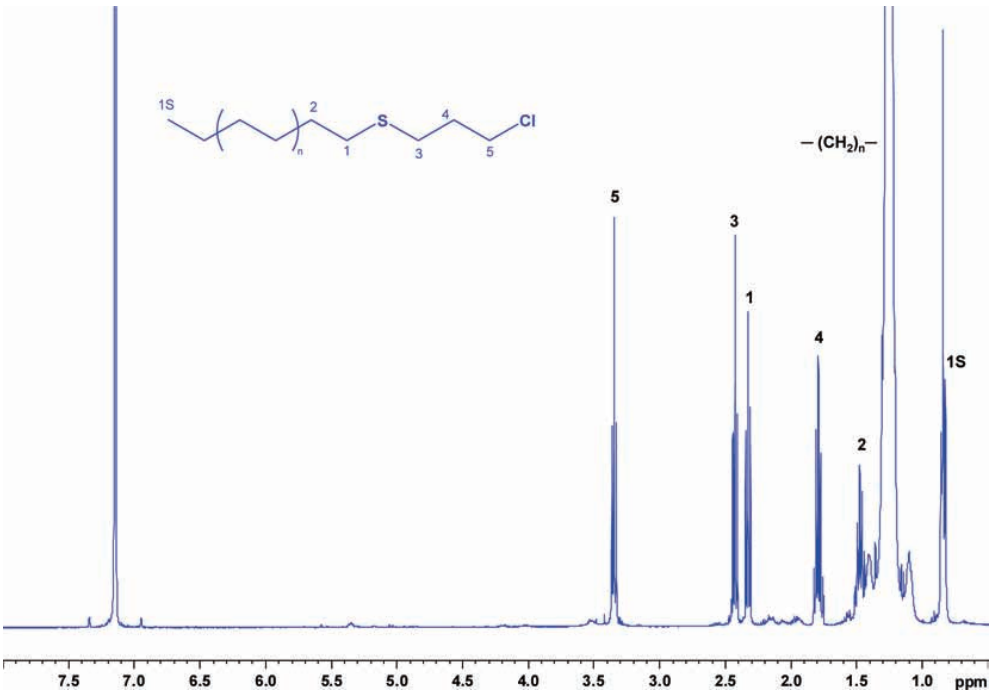


Figure 5. ^{1}H NMR (C_6D_6/TCE 1/2 v/v, 400 MHz, 512 scans, 363 K) of PE-Cl.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of PE−Ene. The monocomponent catalyst [Ni{$Ph_2PC(COOEt)$═$C(C_6H_5)O$}$Ph(PPh_3)$] was used for the production of vinyl-terminated PE. The ^{13}C NMR spectrum (Figure 1) of the obtained PE shows the resonances of the vinyl chain ends, as expected, but also reveals the presence of branching (mainly methyl branching). The assignments and notations of chain branching carbons and chain ends carbons are

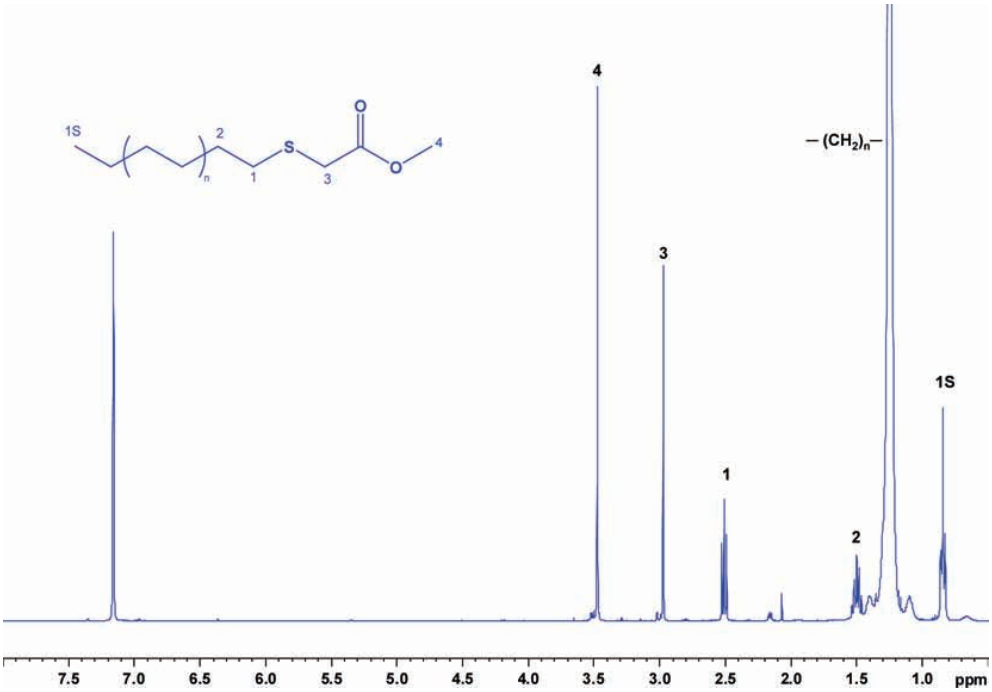
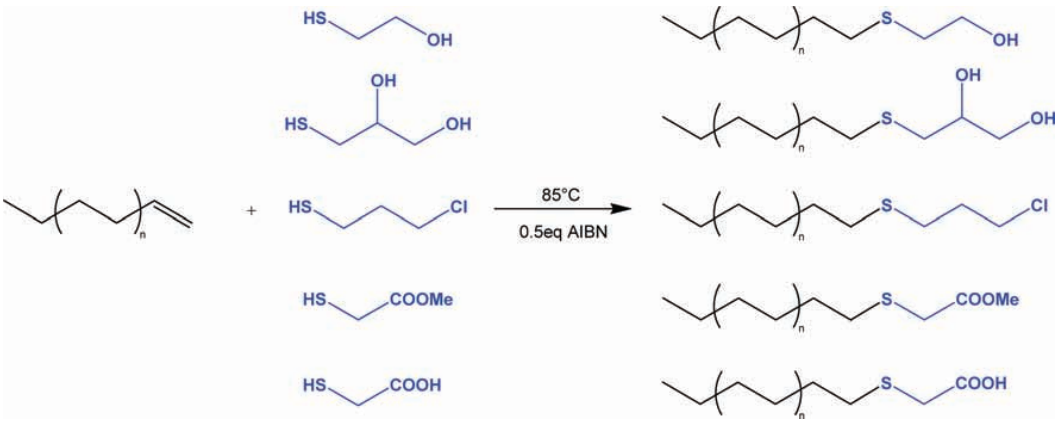


Figure 6. ^{1}H NMR (C_6D_6/TCE 1/2 v/v, 400 MHz, 512 scans, 363 K) of PE-COOMe.

Scheme 1. Thiol−Ene Reactions between PE−Ene and Thiols Containing Functional Groups



based on previous investigations by Galland et al.[10] and Llauro et al.,[11] respectively. The total number of methyl groups per chain was assessed by measuring the peak integrals of carbons of the same type (αB1, αBn+nBn, and 2S+2Bn) and assuming that those carbons exhibit similar relaxation times. An average of 1.21 methyl groups per chain was determined. The percentage of PE chains end-capped by a vinyl unit was then determined by ^{1}H NMR using the resonances of vinyl and methyl groups (Figure 2) and found to be close to 100%. Using ^{1}H NMR analysis, a molar mass value has also been determined (1420 g·mol^{-1}) that is in good agreement with the molar mass determined by HT SEC analysis (1440 g·mol^{-1}, PDI = 1.8).

The resulting vinyl-terminated polyethylene was then used as a reactant in radical-initiated thiol−ene reactions.

Thiol−Ene Reactions Using PE−Ene. In an initial experiment of investigated thiol−PE−ene reactions, vinyl-terminated polyethylene was treated with thioglycolic acid in toluene at 85 °C, in the presence of 0.5 equiv AIBN. The degree of functionalization was calculated using ^{1}H NMR data recorded on the polymer (PE-COOH) recovered by precipitation after cooling the reactor to room temperature and addition of methanol. The success of the reaction was illustrated by the ^{1}H NMR spectrum of the recovered polymer (Figure 2). Resonances corresponding to the vinyl chain-end protons, originally between 4.7 and 6.0 ppm in PE−ene (Vt in Figure 2), were absent

Table 2. Polymer Characteristics of PE-SX Produced from PE−Ene and Various Thiols

entry	thiol	M_n (g·mol^{-1}) (PDI)[a]	% PE−SX[b]
1	$HS(CH_2)_2OH$	1680 (*1.7*)	95.5
2	$HSCH_2CH(OH)CH_2OH$	1580 (*1.7*)	95.6
3	$HS(CH_2)_3Cl$	1550 (*1.8*)	93.0
4	$HSCH_2COOCH_3$	1580 (*1.7*)	94.1

[a] M_n (PDI) determined by high-temperature (150 °C) SEC with trichlorobenzene as eluent (1 mL·min^{-1}) calibrated using polyethylene standards. [b] Molar percentage of thioether-functionalized PE determined by ^{1}H NMR spectroscopy.

in the product spectrum. The presence of a triplet (1 in Figure 2) at 2.5 ppm and a singlet at 2.9 ppm corresponding to methylene protons adjacent to the formed thioether link were characteristic of the expected reaction. The resonance corresponding to the methylene protons in a β position to the formed thioether link is observed at 1.5 ppm (2 in Figure 2).

A complete assignment by ^{13}C NMR was also performed. (See the Supporting Information.)

When only 1 equiv of thioglycolic acid was used, the degree of thioether functionalization achieved was only 21.8% (Entry 2, Table 1). A systematic study was then undertaken to optimize the degree of thioether formation by varying reaction stoichiometry. An increased conversion to PE-COOH was observed when an excess of thioglycolic acid was used, with a maximum functionality of 95.1% attained with 10 equiv. Degrees of functionalization were calculated using the integrations of the resonances corresponding to the vinyl protons, the methylene α to the end groups, and the terminal and branch methyls (see above, 1.21 methyl per chain, and the corresponding assignments in Figures 2−6). The majority of PE chains were found to be functionalized with vinyl or $-S-CH_2-COOH$ end groups (Table 1). The remainder were assumed to be the products of unidentified side reactions. When performing postpolymerization modification reactions, it is desirable to minimize side reactions that could lead to a broadening of the molecular weight distribution or result in less-well-defined structures than that of the polymer starting material. The M_n of the starting PE−ene as measured by high-temperature SEC was 1440 g·mol^{-1} (PDI = 1.8, entry 1, Table 1), whereas that for the PE-COOH (entries 2 to 9) was always in the same range with symmetric, unimodal chromatograms (not shown) and similar PDI as the starting PE−ene.

In light of the high conversion attained in the reaction between PE−ene and thioglycolic acid, a series of reactions were carried out between PE−ene and various thiols (Scheme 1).

The resulting polymers were isolated and characterized by ^{1}H NMR (Figures 3−6) and ^{13}C NMR spectroscopy. (See the Supporting Information.) In all cases, the resonances corresponding to vinyl chain-end protons completely disappeared and the degrees of thioether functionalization calculated were >93% in each product (Table 2). The fact that these thiol−ene couplings did not significantly affect the molar mass of the resulting polymers further demonstrates the low occurrence of side reactions during such end-group modification.

CONCLUSIONS

The aim of this Article was to demonstrate that for the first time the robust and well-documented thiol−ene chemistry could be extended in scope to include vinyl-terminated PE as a reactant while using simple conditions. This required the synthesis of well-defined vinyl end-functionalized polyethylene chains, achieved using a monocomponent P,O-chelated nickel catalyst. Although not really exploited to this end, the resulting ethylene polymerization system was reported in the literature to undergo only β-H elimination in the absence of any other chain transfer reactions. We took advantage of this feature to produce vinyl-terminated polyethylene models exhibiting quantitative end-functionalization. The resulting chains were used in radical mediated thiol−ene reactions with functional thiols. Polyethylenes bearing different end groups such as −COOH, −OH, $-(OH)_2$, −Cl, and COOMe were readily recovered exhibiting degrees of functionalization greater than 93%. These functional polymers can serve as building blocks in macromolecular design as well as in material science.

This study is not limitative, and the use of a catalyst that would provide much higher molecular weight products via the same transfer reaction can be envisaged for various applications.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information. ^{13}C NMR analyses of PE-COOH, PE-OH, PE-$(OH)_2$, PE-Cl and PE-COOMe. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author
*E-mail: boisson@lcpp.cpe.fr; dagosto@lcpp.cpe.fr.

ACKNOWLEDGMENT

We would like to thank Prof. Bernadette Charleux (C2P2 director) and Dr. Ian German (C2P2) for fruitful discussions. The financial support from the French National Agency for Research (ANR 08-JCJC-0115-01) and the competitiveness clusters Plastipolis and Axelera are acknowledged.

REFERENCES

(1) (a) Kharasch, M. S.; Mayo, F. R. *Chem. Ind.* **1938**, *57*, 752. (b) Marvel, C. S.; Chambers, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 993–998. (c) Marvel, C. S.; Caesar, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1097–1099. (d) *The Chemistry of the Thiol Group*; Patai, S., Ed.; Wiley: New York, 1974. (e) Jacobine, A. F. In *Radiation Curing in Polymer Science and Technology III*; Fouassier, J. P., Rabek, J. F., Eds.; Elsevier: London, 1993; Chapter 7, pp 219−268.

(2) Hoyle, C. E.; Lee, T. Y.; Roper, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5301–5338.

(3) (a) Serniuk, G. E.; Banes, F. W.; Swaney, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1804–1808. (b) Cunneen, J. I.; Shipley, F. W. *J. Polym. Sci.* **1959**, *36*, 77–90. (c) Ceausescu, E.; Bittman, S.; Fieroiu, V.; Badea, E. G.; Gruber, E.; Ciupitoiu, A. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1985**, *22*, 525–539. (d) Boutevin, B.; Hervaud, Y.; Mouledous, G. *Polym. Bull.* **1998**, *41*, 145–151. (e) Boutevin, G.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Joubert, J. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 1655–1666. (f) Boileau, S.; Mazeaud-Henri, B.; Blackborow, R. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 1395–1404.

(4) (a) Iwahara, T.; Noda, K.; Isayama K. EP 0 252 372 A1, 1988. (b) Mazeaud, B.; Boileau, S.; Blackborow, R. EP 0 342 792 A1, 1989. (c) Mazeaud, B.; Boileau, S.; Blackborow, R. EP 0 397 499 A1, 1990. (d) Blackborow, R.; Boileau, S.; Mazeaud, B. EP 400 844 A1, 1990. (e) Gorski, U; Maenz, K; Stadermann, D. *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, *253*, 51–64. (f) Magenau, A. J. D.; Chan, J. W.; Hoyle, C. E.; Storey, R. F. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 831–833.

(5) Mazzolini, J.; Briquel, R.; Mokthari, I.; Boyron, O.; Monteil, V.; Delolme, F.; Gigmes, D.; Bertin, D.; D'Agosto, F.; Boisson, C. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7495–7503.
(6) (a) Mazzolini, J.; Espinosa, E.; D'Agosto, F.; Boisson, C. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 793–800. (d) D'Agosto, F.; Boisson, C. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1–4. (b) Kempe, R. *Chem.—Eur. J.* **2007**, *13*, 2764–2773. (c) Sita, L. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2464–2472.
(7) Sengupta, S. S.; Parent, J. S. *Polym. Eng. Sci.* **2006**, 480–486.
(8) (a) Matsugi, T.; Fujita, T. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1264–1277. (b) Terao, H.; Ishii, S.; Saito, J.; Matsuura, S.; Mitani, M.; Nagai, N.; Tanaka, H.; Fujita, T. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8584–8593.
(9) (a) Keim, W.; Kowaldt, F. H.; Goddard, R.; Krueger, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 466. (b) Ostaja-Starzewski, K. A.; Witte, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 599. (c) Klabunde, U.; Ittel, S. D. *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 123. (d) Klabunde, U.; Mulhaupt, R.; Herskovitch, T.; Janowicz, A. H.; Calabrese, J.; Ittel, S. D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1987**, *25*, 1989. (e) Soula, R.; Broyer, J. P.; Llauro, M. F.; Tomov, A.; Spitz, R.; Claverie, J.; Drujon, X.; Malinge, J.; Saudemont, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2438–2442. (f) Kuhn, P.; Sémeril, D.; Jeunesse, C.; Matt, D.; Neuburger, M.; Mota, A. *Chem.—Eur. J.* **2007**, *12*, 5210–5219.
(10) Galland, G. B.; Souza, R. F.; de; Mauler, R. S.; Nunes, F. F. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1620–1625.
(11) Llauro, M. F.; Monnet, C.; Barbotin, F.; Monteil, V.; Spitz, R.; Boisson, C. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6304–6311.

View Online / Journal Homepage
Dynamic Article Links

Polymer Chemistry

Cite this: DOI: 10.1039/c1py00459j

www.rsc.org/polymers

PAPER

Poly(ethylene) brushes grafted to silicon substrates†

Denis Damiron,[a] Jérôme Mazzolini,[b] Fabrice Cousin,[c] Christophe Boisson,*[b] Franck D'Agosto*[b] and Eric Drockenmuller‡*[a]

Received 4th October 2011, Accepted 30th October 2011
DOI: 10.1039/c1py00459j

Published on 24 November 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1PY00459J
Downloaded on 03 January 2012

A poly(glycidyl methacrylate) (PGMA) synthesized by RAFT polymerization was spin-coated onto a silicon substrate to yield, after annealing and rinsing unreacted chains, covalently attached epoxy-containing PGMA pseudo-brushes. A tailor-made ω-amino-poly(ethylene) (M_n = 1040 g mol^{-1}, PDI = 1.3) was then grafted in melt at 130 °C for 24 h by reaction between amine chain-ends and surface-tethered epoxy groups. After discarding unreacted poly(ethylene) chains by sonication and Soxhlet rinsing, the resulting poly(ethylene) brushes were characterized by scanning probe microscopy, water contact angle and neutron reflectivity measurements. The grafting of poly(ethylene) brushes to silicon substrates has thus been demonstrated for the first time and resulted in nanostructured grafted layers with homogeneous surface coverage.

1 Introduction

The covalent tethering of polymer brushes, by either the "grafting-from" or "grafting-to" methods, is a general and robust approach to tailor the surface properties of solid substrates.[1,2] With their capacity to control properties such as adhesion and friction,[3–7] stimuli-responsiveness,[8–12] or biofunctionality,[13–15] polymer brush coatings are crucial milestones in applications such as lab-on-chips, nano- and bio-technologies, as well as sensors, optics, electronics and photovoltaic devices.[16–21] Even limited to moderate thickness, grafting density, and chemical nature varieties, the main advantage of the "grafting-to" approach is the previously determined characteristics of the end-functionalized polymer brush linear precursor. However, since the striking development of controlled radical polymerization methods,[22–28] the "grafting-to" technique has been significantly less explored than the "grafting-from" approach.

The most frequent chemical pathways to graft covalently polymer brushes to silicon substrates are the condensation of alkoxysilane and chlorosilane terminated linear polymers with silanols from the surface,[29–31] or the hydrosilylation coupling of hydrosilyl and vinyl groups introduced either on the substrate or at the polymer chain-end.[3,4,32] Also, epoxy-functionalized self-assembled monolayers (SAMs) are a powerful and wide in scope chemical handle to graft polymer chains to silicon substrates.[33–37] These "grafting-to" strategies have been applied to the synthesis of poly(styrene), poly(ethylene glycol), poly(methyl methacrylate) and poly(dimethylsiloxane) brushes. In addition, several robust, efficient and orthogonal "click" chemistry reactions, *e.g.* copper catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC), thiol–ene or thiol–yne reactions have been applied to the grafting of polymer brushes to functionalized SAMs.[38–43]

A robust and efficient "grafting-to" alternative to these methods relies on the design of polymer pseudo-brushes able to react sequentially with the substrate and end-functionalized polymer chains. In particular a versatile and modular "grafting-to" platform is based on epoxy-containing PGMA-based (co) polymers which efficiently and rather selectively react with silanol, amine, alcohol, thiol, or acid groups.[33] This easy to process approach has been extensively explored by Luzinov and co-workers for the grafting in melt of poly(ethylene glycol), poly (styrene) and poly(2-vinylpyridine) brushes.[44–49] More recently, alkyne-functionalized PGMA pseudo-brushes have been applied to the grafting of polymer brushes by CuAAC.[51,52] Conducting the grafting reaction in thin films or in concentrated solutions is crucial to obtain polymer brushes with grafting densities close or comparable to those obtained using a "grafting-from" approach.[50] Indeed, this counterbalances the osmotic pressure induced by the first layer of grafted chains at the solid/liquid interface of dilute solutions which prevents the grafting of subsequent chains. It thus allows the grafting density and thickness of the resulting brushes to be tuned.

Although the synthesis of polymer brushes by the "grafting-to" method is a well-established field of research, to the best of our knowledge the covalent grafting of linear poly(ethylene) (PE)

[a]*Université de Lyon 1, Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP, UMR CNRS 5223), 15 Boulevard Latarjet, 69622 Villeurbanne Cedex, France. E-mail: eric.drockenmuller@univ-lyon1.fr*
[b]*Université de Lyon, Univ Lyon 1, CPE Lyon, CNRS UMR 5265, Laboratoire de Chimie Catalyse Polymères et Procédés (C2P2), Equipe LCPP, Bat 308F, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69616 Villeurbanne Cedex, France. E-mail: dagosto@lcpp.cpe.fr; boisson@lcpp.cpe.fr*
[c]*CEA Saclay, Laboratoire Léon Brillouin, Bâtiment 563, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*
† Electronic supplementary information (ESI) available: SEC and ^{1}H NMR of PGMA, SPM of PGMA pseudo-brushes and neutron reflectivity profile of native silicon oxide. See DOI: 10.1039/c1py00459j
‡ Also affiliated to Institut Universitaire de France (IUF)

brushes to silicon substrates has not been reported to date. This can be explained by the previous lack of synthetic methods to afford well-defined chain-end functionalized linear PEs. With the recent progress in olefin polymerization and chain-end chemical modification of polyolefins,[53–55] well-defined amine-terminated PEs able to react with surface anchored epoxy groups can now be designed. The aim of this article is the unprecedented grafting of PE brushes to silicon wafers by reaction of amine-terminated PE and PGMA pseudo-brushes.

2 Experimental section

2.1 Materials

Glycidyl methacrylate (97%, Aldrich) was passed through a short column of basic alumina to remove the inhibitor. Toluene (Acros Organics, 99%) was dried over activated 3 Å molecular sieves (SDS) under argon. Tetrahydrofuran (THF, Fisher) was distilled over sodium/benzophenone. All other reagents and solvents were purchased from Aldrich and used as received. Silicon wafers (525 μm thick (1,0,0) with a *ca.* 1.5 nm thick layer of silicon oxide) were purchased from Siltronix (France) and were cleaned by plasma etching. Neutron reflectivity experiments were performed with samples prepared on silicon wafers (1,0,0) (Siltronix, France) having a thickness of 2 mm and a diameter of 2″ with an rms roughness lower than 5 Å. RAFT transfer agent **3** was synthesized as described earlier.[56]

2.2 Characterization methods

For poly(glycidyl methacrylate), ^{1}H NMR was performed in $CDCl_3$ using a Bruker 300 MHz spectrometer. For poly(ethylene), high-resolution liquid NMR spectroscopy was carried out with a Bruker DRX 400 spectrometer operating at 400 MHz for ^{1}H. Spectra were obtained with a 5 mm QNP probe at 363 K. Polymer samples were examined as 10–15% (w/v) solutions. A mixture of tetrachloroethylene (TCE) and perdeuterobenzene (C_6D_6) (2/1, v/v) was used as solvent. Chemical shift values (δ) are given in ppm in reference to internal tetramethylsilane (TMS).

For poly(glycidyl methacrylate), SEC experiments were performed in chloroform at 22 °C and a flow rate of 0.5 mL min^{-1} using a system equipped with a Waters 410 differential refractometer and a PLGel mixed C column (internal diameter 7.8 mm, length 30 cm). Number average molar masses (M_n) and polydispersity indices (PDI) were calculated using calibration curves obtained from poly(methyl methacrylate) standards. For poly(ethylene), high temperature SEC analyses were performed using a Waters Alliance GPCV 2000 chromatograph equipped with three columns (2 Styragel HT6E and 1 Styragel HT2). Samples (1 mg mL^{-1}) were eluted with trichlorobenzene with a flow rate of 1 mL min^{-1} at 150 °C. Online detection was performed by refractometry and using Waters equipment. Molar masses were calculated on the basis of poly(ethylene) standards (395, 750, 1110, and 2155 g mol^{-1}).

MALDI-TOF mass spectrometry analyses were recorded using a Voyager DE-STR (ABSciex) in the linear and the reflectron mode equipped with a nitrogen laser emitting at 337 nm. The ions were accelerated under a potential of 20 kV. The positive ions were detected in all cases. The spectra were the sum of 300 shots, and an external mass calibration was used (mixture of peptides standards, Sequazyme kit). A poly(ethylene) solution was prepared by dissolving the polymer in toluene at 1 mg mL^{-1} at 70 °C. Then, samples were prepared by mixing 1 μL of the matrix 2,4,6-trihydroxyacetophenone (THAP, Sigma, at 10 mg mL^{-1} in toluene/THF (1/1, v/v)) with 1 μL of the poly (ethylene) solution. The resulting mixtures (1 μL) were spotted on the MALDI sample plate and air-dried.

DSC measurements were performed on a Mettler Toledo DSC 1 STARe System apparatus calibrated with indium. Two successive heating and cooling cycles of the samples were performed at a rate of 10 °C min^{-1}. T_g, T_m, T_c and crystallinity were measured during the second cycle.

Scanning probe microscopy (SPM) images were obtained in both height and phase contrast modes using a Di3100 AFM apparatus connected to a Nanoscope V scanning probe controller (Digital Instruments, VEECO Metrology Group, USA). All images were acquired in the tapping mode using NanoSensors NCH tips. The average scanning speed was less than 10 μm s^{-1}, without any surface preparation. A specific protocol was developed to confirm image repeatability. An X–Y closed-loop nanopositioning system from nPoint was included to provide long-term stability. The X–Y drifts are minimized during the imaging mode.

Water contact angle measurements were performed using an Easydrop contact angle system (KRUSS GmbH, Germany). The reported experimental values are averages of at least five measurements taken at room temperature on different parts of each sample.

Neutron reflectivity measurements were performed on the time-of-flight reflectometer EROS at the Laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA, Saclay). During the experiment, all the wavelengths (λ from 2.5 to 23 Å with a constant $\Delta\lambda/\lambda$ of 0.11) provided by the white beam of the cold neutron source were used. For each sample two incident angles ($\theta = 0.93°$, 2.20° with a $\Delta\theta$ of 0.05°) were used to get q ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$) values ranging from 0.004 to 0.07 Å^{-1}. Samples were measured for 2 h at $\theta = 0.93°$ and for 3 h at $\theta = 2.20°$. The experimental data were modelled by a numerical simulation based on the optical matrix method on a single layer model for native silicon oxide (SiO_2), a two layer model for PGMA pseudo-brushes (SiO_2 + PGMA) and a three layer model for PGMA-*g*-PE brushes (SiO_2 + PGMA + PGMA-*g*-PE). The fitting parameters were the neutron coherent scattering length density (SLD), the thickness (h) and the roughness (Δh). The experimental resolution was taken into account in the fitting procedure.

2.3 General procedure for the synthesis of amino end-functionalized poly(ethylene), synthesis of 2

A solution of azide terminated poly(ethylene) (PE–N_3, **1**, 1 eq., 5.0 g, 4.9 mmol, chain-end functionality = 95%, M_n = 970 g mol^{-1}, PDI = 1.3) in toluene (200 mL) was heated to 90 °C and $LiAlH_4$ (10 eq., 1.90 g, 49.0 mmol) in THF (100 mL) was added dropwise to the previous solution. After 4 h at 90 °C, the resulting mixture was filtered at 90 °C in order to remove the excess of $LiAlH_4$ and aluminium salts formed during the reaction. Then, 300 mL of methanol were added to the filtrate in order to precipitate poly(ethylene). After filtration and washing

Published on 24 November 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1PY00459J
Downloaded on 03 January 2012

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2011

twice with methanol, amine terminated polyethylene **2** (PE–NH_2) was dried under vacuum and recovered as a white powder (4.2 g, $Y = 85\%$, chain-end functionality = 89%, $M_n = 1040$ g mol^{-1}, PDI = 1.3, $T_m = 118$ °C, $T_c = 105$ °C, crystallinity = 76.5%). ^{1}H NMR 400 MHz (TCE/C_6D_6, 363K, ppm) δ 0.89 (t, $J = 7$ Hz, CH_3, 3H), 1.30 (br, CH_2, 2H), 2.59 (t, $J = 6$ Hz, CH_2NH_2, 2H).

2.4 General procedure for the synthesis of poly(glycidyl methacrylate) by RAFT polymerization, synthesis of 5

A solution of *S*-methoxycarbonylphenylmethyl dithiobenzoate (**3**, 43 mg, 0.14 mmol), AIBN (2.5 mg, 0.03 mmol) and glycidyl methacrylate (**4**, 5.04 g, 35.5 mmol) in benzene (2.8 mL) was degassed by three freeze–pump–thaw cycles before being sealed under vacuum. After 5 h at 70 °C the polymerization media was diluted in dichloromethane, precipitated twice in heptanes and dried under vacuum to recover **5** as a slightly pink powder (3.1 g, $Y = 60\%$, $M_n = 22\,600$ g mol^{-1} and PDI = 1.6). ^{1}H NMR δ (ppm): 4.30–3.78 (bs, CH_2CHCH_2O, 2H), 3.21 (bs, CH_2CHCH_2O, 1H), 2.82–2.61 (bs, CH_2CHCH_2O, 2H), 1.94–1.87 (bm, $CH_2C(CH_3)$, 2H), 1.30–0.60 (bm, $CH_2C(CH_3)$, 3H).

2.5 General procedure for the grafting of poly(glycidyl methacrylate) pseudo-brushes

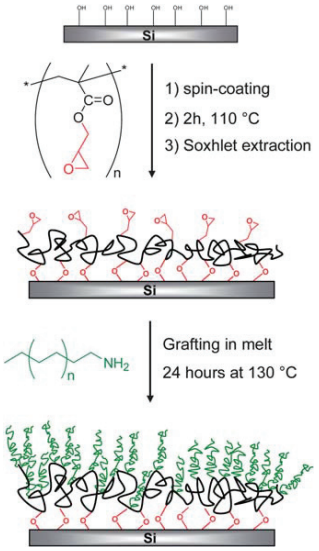
A chloroform solution of poly(glycidyl methacrylate) (**5**, 25 mg mL^{-1}) was spin-coated at 2000 rpm onto freshly cleaned silicon wafers and the resulting *ca.* 50 nm thick film was annealed for 90 min at 110 °C. The sample was then rinsed by *ca.* 6 h of soxhlet rinsing using chloroform to remove non-reacted polymer chains and then dried under a stream of argon. It was verified that more prolonged soxhlet extraction or ultra-sonication did not decrease further the thickness of the remaining pseudo-brushes.

2.6 General procedure for the grafting in melt of poly(ethylene) brushes to poly(glycidyl methacrylate) pseudo-brushes

Grafting of amine-terminated poly(ethylene) **2** to epoxy-containing PGMA pseudo-brushes was performed by melting an excess of PE–NH_2 powder sandwiched between an epoxy-functionalized silicon wafer and a glass slide of the same diameter separated by 150 μm thick kapton wedges. The absence of bubbles and the homogeneity of the molten layer were verified through the transparent glass substrate before annealing the sample at 130 °C for 24 h. Without cooling the sample, the separation of the substrates was performed after immersion in hot xylene (140 °C) in order to dissolve a majority of non-reacted PE–NH_2 chains. The grafted silicon substrate was then rinsed by *ca.* 16 h of soxhlet rinsing using xylene in order to extract the remaining non-reacted polymer chains before drying the substrate under an argon stream. The decrease of thickness was monitored by ellipsometry to ensure the complete removal of non-reacted polymer chains.

3. Results and discussion

A two step approach for the grafting of PE brushes to PGMA pseudo-brushes was developed (Scheme 1). First, PGMA pseudo-brushes were grafted onto silicon wafers. Then, a



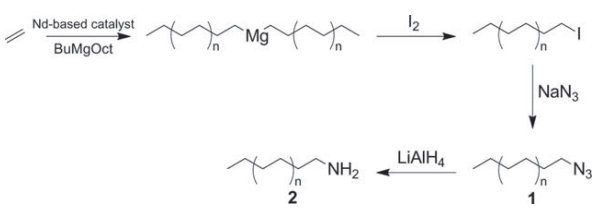
Scheme 1 Grafting of PE–NH_2 to PGMA pseudo-brushes.

tailor-made amine-terminated PE (PE–NH_2) was grafted in melt to the PGMA layer by epoxy-amine reaction. It must be pointed out that the primary amine chain-end can consume two epoxy groups. Also, consequently to the multi-functionality of the pseudo-brush layer, the resulting coatings are expected to exhibit a gradient structure rather than a "true" polymer brush conformation.

3.1 Synthesis of amine-terminated poly(ethylene)

Coordinative chain transfer polymerization is a recent, versatile and powerful method for controlling olefin polymerization.[55,57,58] We recently showed that specific systems in which reversible chain transfer reactions are forced can be very valuable tools to additionally introduce a variety of chain-end functionalities onto PE.[53] Indeed, neodymium catalyzes PE chain growth on magnesium to form a dipolyethylenylmagnesium ($MgPE_2$).[59] The reaction of $MgPE_2$ with functional compounds led to the preparation of a vast range of end-functional PEs. In particular, the *in situ* reaction with iodide provided PE-I which could be easily converted into azide end-functionalized PE (**1**, PE–N_3) using NaN_3 (Scheme 2).[54] PE–NH_2 **2** was then obtained by reduction of PE–N_3 using $LiAlH_4$ in toluene at 90 °C.

After cooling the reaction medium and precipitation in methanol, **2** was recovered by filtration, dried and analyzed by ^{1}H NMR spectroscopy (Fig. 1). No starting material could be



Scheme 2 Synthesis of amino end functionalized polyethylene (**2**, PE–NH_2) using ethylene polymerization *via* coordination insertion.

Published on 24 November 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1PY00459J
Downloaded on 03 January 2012

Published on 24 November 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1PY00459J
Downloaded on 03 January 2012

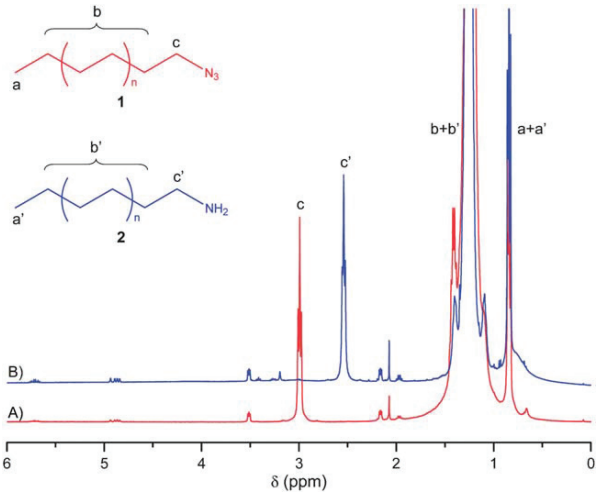


Fig. 1 ^{1}H NMR (TCE/C_6D_6 1/2, v/v, 400 MHz, 512 scans, 363 K) of PE–N_3 (**1**, A) and PE–NH_2 (**2**, B).

evidenced since the methylene protons adjacent to the azide end-group (3.00 ppm in Fig. 1A) are absent from the PE–NH_2 spectrum (Fig. 1B). Also a very clean resonance was observed at 2.54 ppm corresponding to the methylene adjacent to the amine end-group. Methyl chain-ends were observed at 0.89 ppm together with minor resonances corresponding to vinyl chain-ends (at 4.90 and 5.77 ppm) formed by unavoidable β-H elimination reactions. A chain-end functionality of 89% was determined by comparison of the characteristic signals of methyl, vinyl and aminomethyl groups. This extent of chain-end functionality is sufficient and compatible with a "grafting-to" approach as most of the initial ω-functionalized linear precursor is washed out during soxhlet rinsing and only a small fraction of the chains remain covalently tethered to the PGMA pseudo-brush layer. The presence of the amine end group and the low polymerization degree of **2** (DP_n = 33) yielded a highly crystalline PE (crystallinity = 76.5%) whereas the melting temperature ($T_m \approx 118$ °C) was lower than for high molar mass linear PEs ($T_m \approx 130$ to 150 °C) most probably due to the smaller size of the spherulites in the case of **2**.

PE–NH_2 **2** was further characterized by MALDI-ToF mass spectrometry (Fig. 2). The obtained spectrum (Fig. 2A) is consistent with the structure of PE with a repeating monomer unit molar mass of 28.0 g mol^{-1} that corresponds to an ethylene fragment. In addition, unique isotopic distribution was obtained (Fig. 2B) that perfectly matched the simulated distribution (Fig. 2C) and the expected structure that incorporates an amine end group. MALDI-ToF analysis is usually a technique seldom used for polymer lacking cationizable groups such as polyolefins. The successful introduction of the amine end group allowed the cationization of PE–NH_2 **2** and a very clean spectrum was thus obtained. This confirmed the ^{1}H NMR data already shown in Fig. 1 and that the desired structure was obtained. However, molar mass discrepancies were observed between SEC and MALDI-ToF analyses as the latter may segregate the flights of chains according to their molar masses. PE–NH_2 **2** (M_n = 1040 g mol^{-1} and PDI = 1.3 as determined by high temperature SEC in trichlorobenzene) could thus be involved in grafting experiments.

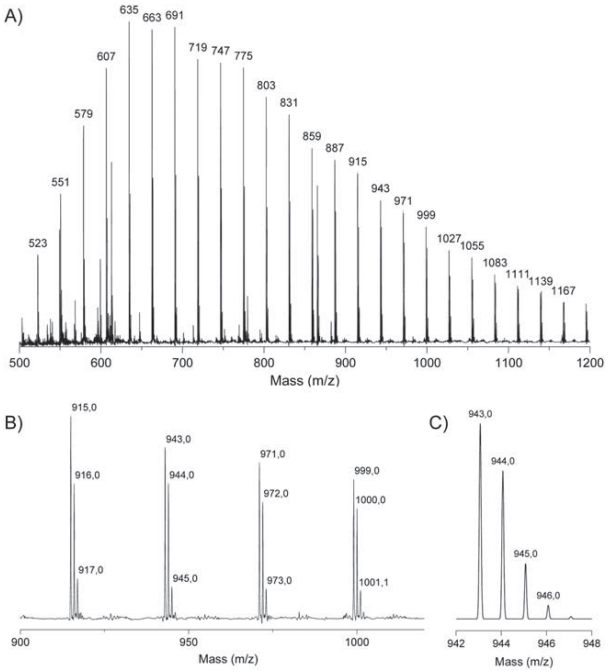
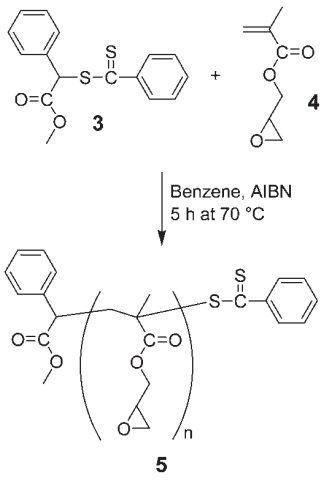


Fig. 2 (A) MALDI-ToF mass spectrometry spectrum of PE–NH_2 (**2**) in reflectron mode; (B) corresponding enlargement between 900 and 1020 g mol^{-1} and (C) simulated expected isotopic distribution for H$(C_2H_4)_{33}NH_2$.

3.2 Synthesis of poly(glycidyl methacrylate)

PGMA was synthesized by reversible addition–fragmentation transfer (RAFT) polymerization using AIBN as an initiator and *S*-methoxycarbonylphenylmethyl dithiobenzoate **3** as a chain transfer agent (Scheme 3).[56] Polymerizations were carried out in benzene at 70 °C, yielding a slightly bimodal distribution of molar masses (M_n = 22 600 g mol^{-1} and PDI = 1.6) of the expected PGMA homopolymer **5** (Fig. S1 and S2 in the ESI†). Whereas not a truly controlled polymerization process,



Scheme 3 Synthesis of poly(glycidyl methacrylate) **5** by RAFT polymerization.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2011

Published on 24 November 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1PY00459J
Downloaded on 03 January 2012

compared to PGMA samples previously reported by Luzinov and co-workers (M_n = 84 000 g mol^{-1} and PDI = 3.4),[44,47,48] the use of RAFT polymerization affords a significant decrease of the polydispersity index and although not investigated herein offers the possibility to precisely tune DP_n.

3.3 Grafting of poly(glycidyl methacrylate) pseudo-brushes

The covalent tethering of PGMA chains relies on the thermally activated ring opening of the epoxy groups by the silanols at the surface of the silicon substrate. PGMA pseudo-brushes were prepared by annealing 50 nm thick spin-coated films of **5** during 90 min at 110 °C. After elimination of unreacted chains by soxhlet rinsing, a dense layer of covalently tethered PGMA pseudo-brushes was obtained. The curing conditions were critical to prevent crosslinking of the layer by ring opening polymerization of the glycidyl units which would result in crosslinked layers, with a significantly lower content of remaining epoxy groups.[46,50] Indeed, higher temperatures or longer annealing times generally yield insoluble crosslinked networks that entirely remain after the soxhlet extraction step.[60,61]

Neutron reflectometry was used to characterize the film thickness and structure of the different grafted layers. Indeed, the penetrating power and specular reflectivity of neutrons and their sensitivity to interfaces provide an averaged reconstruction of the layers' structure perpendicular to the surface with angstrom-level resolution. Fig. 3 shows the reflectivity curve of PGMA pseudo-brushes, whereas the reflectivity curve of the native SiO_2 after plasma etching is reported in the ESI (Fig. S3†). The calculated thickness of the native silicon oxide (h_{SiO2}) was 0.9 nm by fitting with a SLD_{SiO2} of 3.3 × 10^{-6} Å^{-2} and an interfacial roughness (Δh_{SiO2}) of 0.3 nm. The calculated reflectivity curve of the PGMA pseudo-brushes was obtained using a two layer model (SiO_2 + PGMA) with h_{SiO2}, SLD_{SIO2} and Δh_{SiO2} values resulting from the modelling of Fig. S3†, whereas the parameters of the PGMA layer (h_{PGMA}, SLD_{PGMA} and Δh_{PGMA} of the PGMA/air interface) were varied. The calculated thickness of the PGMA layer was 6.0 nm with a SLD_{PGMA} of 1.0 × 10^{-6} Å^{-2} and a Δh_{PGMA} of 0.5 nm. The experimental SLD_{PGMA} to obtain the best fit was different than the value reported by Kilbey and co-workers (SLD_{PGMA} = 0.83 × 10^{-6} Å^{-2}),[47] but remarkably close to the theoretical value (SLD_{PGMA} = 0.92 × 10^{-6} Å^{-2}) calculated using relation (1):

$$SLD = (\Sigma_i b_i)/V \quad (1)$$

where b_i is the neutron coherent scattering length of one constituent atomic nuclei in the monomer unit (b_i = 0.665 × 10^{-12} cm, −0.374 × 10^{-12} cm and 0.580 × 10^{-12} cm for C, H and O atoms, respectively), V is the repeating unit volume ($V = M/\rho N_a$) with N_a Avogadro's number, M the repeating unit molecular mass and ρ the density of the anchored polymer (M = 142.15 g mol^{-1} and ρ = 0.805 × 10^3 kg m^{-3} for PGMA).

Grafting of PGMA pseudo-brushes was further evidenced by the increase in advancing water contact angles (Table 1, θ_a = 66°) compared to those obtained on silicon substrates cleaned by plasma etching (θ_a = 30°). The relatively high wetting hysteresis ($\Delta\theta$ = 10°) is typical of such polar hydrophobic ultrathin polymer coatings where the epoxy and post-grafting hydroxy groups interact with the liquid probe. SPM height and phase images (Fig. S4 in the ESI†) highlight the presence of nanoscopic inhomogeneities that reflects the random tethering of the PGMA pseudo-brushes to the silicon substrates which yields a broad distribution of chain conformations, *i.e.* tails, trains and loops.[45,46] However, both neutron reflectivity and AFM measurements resulted in nanometric interfacial roughness and rms values characteristic of dense pseudo-brushes. The grafting capacity of the pseudo-brushes was evaluated from the thickness of the PGMA layer. First, a PGMA pseudo-brush grafting density of 0.13 chain nm^{-2} was calculated using relation (2):

$$\sigma = (h\rho N_a)/M_n \quad (2)$$

where M_n is the number average molar mass of **5** (M_n = 22 600 g mol^{-1}) and using the density of PGMA in bulk. Taking into account the fraction of glycidyl units involved in the PGMA attachment to the surface (*ca.* 20% of glycidyl groups situated in the train section of the adsorbed chains) and in PGMA self-crosslinking (in the worst case *ca.* 60% of glycidyl groups situated in the loop and tail sections of the adsorbed chains) that are not available for the grafting reactions, at least *ca.* 7 glycidyl groups nm^{-2} should be available for the further grafting of the PE chains. This is consistent with the previous calculations made by Luzinov and co-workers.[44,45]

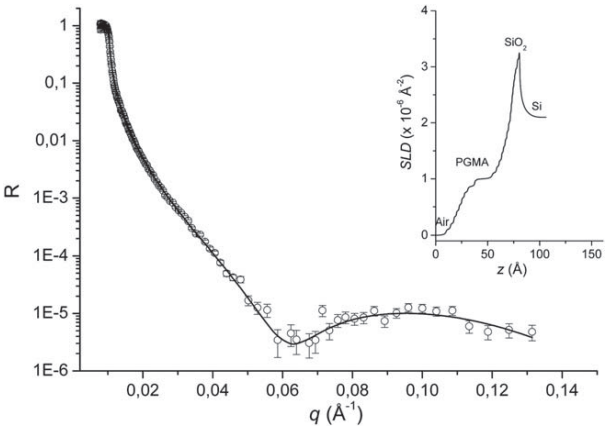


Fig. 3 Neutron reflectivity profile of PGMA pseudo-brushes anchored to a native silicon oxide layer (h_{SiO2} = 0.9 nm, SLD_{SiO2} = 3.3 × 10^{-6} Å^{-2} and Δh_{SiO2} = 0.3 nm). The open circles are the measured reflectivity and the continuous line is the calculated reflectivity based on the model shown in the inset graph (h_{PGMA} = 6.0 nm, SLD_{PGMA} = 1.0 × 10^{-6} Å^{-2} and Δh_{PGMA} = 0.5 nm).

Table 1 Wettability, film thickness, scattering length density, interfacial roughness and rms roughness of the native silicon oxide (SiO_2), the PGMA pseudo-brushes (PGMA) and PE brushes grafted to PGMA pseudo-brushes (PGMA-*g*-PE)

Surface	(θ_a/$\Delta\theta$)/deg	h^a/nm	SLD^a/ ×10^{-6} Å^{-2}	Δh^a/nm	rms^b/nm
SiO_2	30/7	0.9	3.3	0.3	—
PGMA	66/10	6.0	1.0	0.5	0.5
PGMA-*g*-PE	104/20	10.7	0.49	0.5	2.8

[a] Obtained by neutron reflectivity. [b] Obtained by SPM on 5 × 5 μm^2.

Published on 24 November 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1PY00459J
Downloaded on 03 January 2012

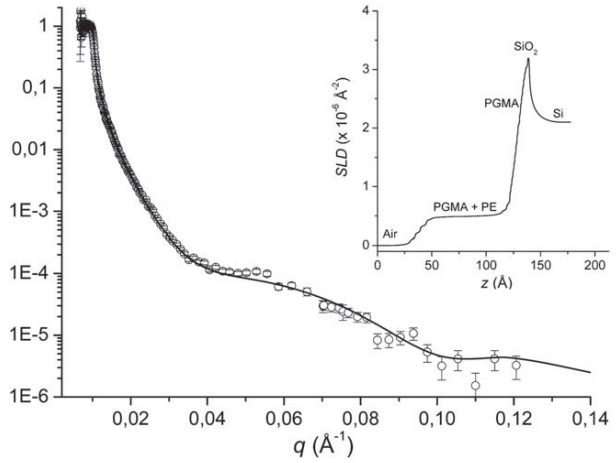


Fig. 4 Neutron reflectivity profile of PE brushes grafted to PGMA pseudo-brushes. The open circles are the measured reflectivity and the continuous line is the calculated reflectivity based on the three layer model shown in the inset graph ($h_{PGMA\text{-}g\text{-}PE} = 9.7$ nm, $SLD_{PGMA\text{-}g\text{-}PE} = 0.49 \times 10^{-6}$ Å^{-2} and $\Delta h_{PGMA} = 0.5$ nm).

3.4 Grafting of poly(ethylene) brushes to poly(glycidyl methacrylate) pseudo-brushes

Amine-terminated PE chains were then grafted to epoxy-containing PGMA pseudo-brushes using a molten layer of PE–NH_2 powder intercalated between a glass slide and a silicon substrate covered with PGMA pseudo-brushes that was annealed for 24 h at 130 °C. After removal of unreacted chains by Soxhlet rinsing with xylene, first evidence of the effective grafting was the significant shift of the advancing water contact angles which increased from $\theta_a = 66°$ to $\theta_a = 104°$ for PGMA pseudo-brushes and PGMA-*g*-PE brushes, respectively. The relatively high value of the wetting hysteresis ($\Delta\theta = 20°$) results from the combination of outermost PE-rich hydrophobic domains (mainly PE chains grafted to loops or tails) and rather hydrophilic domains along the PGMA chains. Indeed, during the grafting of both the PGMA and PE layers (and eventually crosslinking of the PGMA layer) by ring-opening of the glycidyl units, hydroxy groups are formed and increase the hydrophilic nature of the layer and its interaction with the liquid probe.

Water contact angle measurements also demonstrated that the tethering of the PE chains was specific to the epoxy-amine reaction. Indeed, no noticeable changes in the surface wettability were observed, and thus no covalent grafting occurred, when the matching functionalities were not located at either the substrate (crude silicon substrate and PE–NH_2) or the chain-end (PE without amine chain-end and PGMA pseudo-brushes).

Neutron reflectometry provided a better insight into the thickness and the structure of the PGMA-*g*-PE layer (Fig. 4). The best fit of the experimental reflectivity was obtained using a three layer model that included the SiO_2 layer, a 1.0 nm thick layer of PGMA with a $SLD_{PGMA} = 1.0 \times 10^{-6}$ Å^{-2} and a 9.7 nm thick PGMA-*g*-PE layer having a $SLD_{PGMA\text{-}g\text{-}PE} = 0.49 \times 10^{-6}$ Å^{-2}. The mixed gradient structure of the PGMA-*g*-PE was confirmed by the low $SLD_{PGMA\text{-}g\text{-}PE}$ value that resulted from the negative contribution of the PE chains (theoretical $SLD_{PE} = -0.34 \times 10^{-6}$ Å^{-2}). The experimental value of $SLD_{PGMA\text{-}g\text{-}PE}$ thus corresponded to volume fractions within the brush of $\Phi_{PGMA} = 0.62$ and $\Phi_{PE} = 0.38$.

An effective thickness of 4.7 nm for the PE contribution could be estimated by subtraction of the PGMA + PGMA-*g*-PE layers ($h = 1.0 + 9.7$ nm) and the initial PGMA layer ($h = 6.0$ nm). Please note that these thickness values are in good accordance with the volume fractions of polymers obtained from the SLD of the PGMA-*g*-PE layer. The PE chains grafting density ($\sigma = 2.6$ chains nm^{-2}) was calculated using relation (2), with $M_n = 1040$ g mol^{-1} for **2** and $\rho = 0.965 \times 10^3$ kg m^{-3} for bulk PE as determined by DSC. This very high value of σ for a "grafting-to" approach could be explained by the low M_n of PE and the topological nature of this approach which is different from "true" polymer brushes obtained by grafting a polymer chain-end to a functionalized SAM. Indeed, PGMA pseudo-brushes exhibit a wide range of conformations depending on the number and position of the covalent linkages with the substrate.

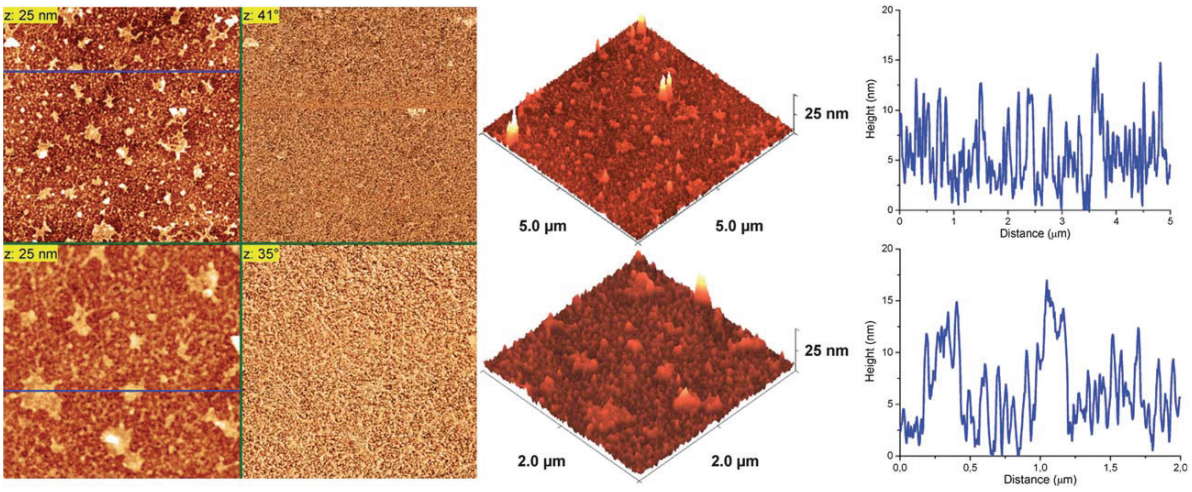


Fig. 5 5 × 5 µm^2 (top) and 2 × 2 µm^2 (down) magnifications of height, phase, 3D and section profiles of SPM images for the surface of PGMA-*g*-PE layers.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2011

Therefore, loops and tails offer a higher mobility and number of epoxy groups than the "trains", *i.e.* dense layers with chains closely anchored to the substrate. This further illustrates the 3D nature of the PGMA pseudo-brushes compared to 2D SAM layers and their higher content of functional groups available for grafting PE chains.

The surface morphology of the dry PE brushes was then investigated by SPM (Fig. 5). Height images exhibited globular morphologies such as those frequently observed for "grafted-to" polymer brushes with moderate to high grafting densities which generally adopt conformations ranging from "mushroom" to "brush" regimes.[2] In addition, several "spider silk" morphologies having a thickness of *ca.* 5 nm higher than the top of the globular structures were observed (see section profiles on Fig. 5). These structures most probably represent PE-rich domains resulting from PE chains grafted to tails or large loops of the PGMA pseudo-brushes. Some of these structures might also result from the broad polydispersity of the linear precursors of PGMA pseudo-brushes **5** (Fig. S2 in the ESI†). Even if not demonstrated herein, these PE structures might contain crystallized domains. Nevertheless, the extremely low phase contrast between these structures and the background globular structures clearly demonstrates that all features are chemically identical, and therefore PE brushes with relatively low roughness (rms ≈ 3.0 nm) cover the entire substrate. By using an epoxy-functionalized SAM or by tuning the DP_n of the PGMA pseudo-brush precursor one could tune the film thickness as well as the surface morphology and roughness of these PE-grafted layers.

4. Conclusions

Taking advantage of the PGMA platform the unprecedented grafting of tailor-made amine-terminated PE chains to glycidyl-containing pseudo-brushes has been demonstrated. The grafting in melt has allowed the formation of PE brushes with homogeneous surface coverage and complex nanostructured morphology. The tuning of the brush and pseudo-brush structural parameters and their influence on film thickness, brush morphology and crystallization properties are currently under investigation.

Acknowledgements

Authors would like to thank F. Delolme (UMR 5086, IBCP, Lyon, France) for MALDI-ToF analyses, O. Boyron and Dr G. Cammage (UMR 5265C2P2, LCPP Team, Villeurbanne, France) for high temperature SEC and thermal analyses of poly (ethylene), respectively. Authors gratefully acknowledge the financial support from the Agence Nationale de la Recherche (ANR) under contract ANR-09-BLAN-0205-03 [MERIG] and ANR-08-JCJC-0115-01 [TRICKY] as well as the competitiveness clusters Plastipolis and Axelera. P. Alcouffe (IMP) and A. Descamps-Mandine (Centre Lyonnais de Microscopie, http://clym.insa-lyon.fr) are gratefully acknowledged for their help with AFM experiments.

Notes and references

1 R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster and J. Rühe, in *Polymer Brushes*, ed. R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster and J. Rühe, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2004.
2 W. J. Brittain and S. Minko, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2007, **45**, 3505.
3 L. Leger, E. Raphael and H. Hervet, *Adv. Polym. Sci.*, 1999, **138**, 185.
4 A. Casoli, M. Brendle, J. Schulz, P. Auroy and G. Reiter, *Langmuir*, 2001, **17**, 388.
5 U. Raviv, S. Giasson, N. Kampf, J.-F. Gohy, R. Jerome and J. Klein, *Nature*, 2003, **425**, 163.
6 M. Cheng, W. H. Briscoe, S. P. Armes and J. Klein, *Science*, 2009, **323**, 1698.
7 L. J. T. Landherr, C. Cohen, P. Agarwal and L. A. Archer, *Langmuir*, 2011, **27**, 9387.
8 P. Uhlmann, L. Ionov, N. Houbenov, M. Nitschke, K. Grundke, M. Motornov, S. Minko and M. Stamm, *Prog. Org. Coat.*, 2006, **55**, 168.
9 P. M. Mendes, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 2512.
10 X. Liu, Q. Ye, B. Yu, Y. Liang, W. Liu and F. Zhou, *Langmuir*, 2010, **26**, 12377.
11 T. Chen, R. Ferris, J. Zhang, R. Ducker and S. Zauscher, *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, 94.
12 N. Schuwer and H.-A. Klok, *Langmuir*, 2011, **27**, 4789.
13 C. J. Fristup, K. Jankova and S. Hvilsted, *Soft Matter*, 2009, **5**, 4623.
14 C. Xue, N. Yonet-Tanyeri, N. Brouette, M. Sferrazza, P. V. Braun and D. E. Leckband, *Langmuir*, 2011, **27**, 8810.
15 S. Gam-Derouich, M. Gosecka, S. Lepinay, M. Turmine, B. Carbonnier, T. Basinska, S. Slomkowski, M.-C. Millot, A. Othmane, D. Ben Hassen-Chehimi and M. M. Chehimi, *Langmuir*, 2011, **27**, 9285.
16 R. Ducker, A. Garcia, J. Zhang, T. Chen and S. Zauscher, *Soft Matter*, 2008, **4**, 1774.
17 J. E. Comrie and W. T. S. Huck, *Macromol. Rapid Commun.*, 2008, **29**, 539.
18 P. Jain, G. L. Baker and M. L. Bruening, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 2009, **2**, 387.
19 N. Ayres, *Polym. Chem.*, 2010, **1**, 769.
20 J. Bunsow, T. S. Kelby and W. T. S. Huck, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 466.
21 M. A. Cohen Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Muller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov and S. Minko, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 101.
22 S. Edmondson, V. L. Osborne and W. T. S. Huck, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 14.
23 R.-V. Ostaci, C. Celle, G. Seytre, E. Beyou, J.-P. Chapel and E. Drockenmuller, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2008, **46**, 3367.
24 R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schuwer, C. Sugnaux, S. Tugulu and H.-A. Klok, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 5437.
25 M. K. Brinks and A. Studer, *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, **30**, 1043.
26 A. Olivier, F. Meyer, J.-M. Raquez, P. Damman and P. Dubois, *Prog. Polym. Sci.*, 2012, **37**, 157–181.
27 L. Cao and M. Kruk, *Polym. Chem.*, 2010, **1**, 97.
28 X. Sui, S. Zapotoczny, E. M. Benetti, M. Memesa, M. A. Hempenius and G. J. Vancso, *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 879.
29 Z. Yang, J. A. Galloway and H. Yu, *Langmuir*, 1999, **15**, 8405.
30 Y. Tran and P. Auroy, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 3644.
31 F. Cecchet, B. Meersman, S. Demoustier-Champagne, B. Nysten and A. M. Jonas, *Langmuir*, 2006, **22**, 1173.
32 J. H. Maas, M. A. Cohen Stuart, A. B. Sieval, H. Zuilhof and E. J. R. Sudhölter, *Thin Solid Films*, 2003, **426**, 135.
33 J. Piehler, A. Brecht, R. Valiokas, B. Liedberg and G. Gauglitz, *Biosens. Bioelectron.*, 2000, **15**, 473.
34 I. Luzinov, D. Julthongpiput, A. Liebmann-Vinson, T. Cregger, M. D. Foster and V. V. Tsukruk, *Langmuir*, 2000, **16**, 504.
35 H. Huang, S. E. Rankin, L. S. Penn, R. P. Quirk and T. H. Cheong, *Langmuir*, 2004, **20**, 5770.
36 H. Huang, L. S. Penn, R. P. Quirk and T. H. Cheong, *Macromolecules*, 2004, **37**, 5907.
37 L. Feng, G. Gu, M. Chen and L. Wu, *Macromol. Mater. Eng.*, 2007, **292**, 754.
38 L. Nebhani and C. Barner-Kowollik, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 3442.
39 R.-V. Ostaci, D. Damiron, S. Al Akhrass, Y. Grohens and E. Drockenmuller, *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 348.
40 R.-V. Ostaci, D. Damiron, S. Capponi, G. Vignaud, L. Leger, Y. Grohens and E. Drockenmuller, *Langmuir*, 2008, **24**, 2732.
41 B. Yameen, M. Ali, M. Álvarez, R. Neumann, W. Ensinger, W. Knoll and O. Azzaroni, *Polym. Chem.*, 2010, **1**, 183.

Published on 24 November 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1PY00459J
Downloaded on 03 January 2012

42 C. Juel Fristrup, K. Jankova and S. Hvilsted, *Polym. Chem.*, 2010, **1**, 1696.
43 R. M. Hensarling, S. B. Rahane, A. P. LeBlanc, B. J. Sparks, E. M. White, J. Locklin and D. L. Patton, *Polym. Chem.*, 2010, **2**, 88.
44 B. Zdyrko, V. Klep and I. Luzinov, *Langmuir*, 2003, **19**, 10179.
45 K. S. Iyer, B. Zdyrko, H. Malz, J. Pionteck and I. Luzinov, *Macromolecules*, 2003, **36**, 6519.
46 K. S. Iyer and I. Luzinov, *Macromolecules*, 2004, **37**, 9538.
47 J. Draper, I. Luzinov, S. Minko, I. Tokarev and M. Stamm, *Langmuir*, 2004, **20**, 4064.
48 B. Zdyrko, S. K. Varshney and I. Luzinov, *Langmuir*, 2004, **20**, 6727.
49 B. Zdyrko, K. S. Iyer and I. Luzinov, *Polymer*, 2006, **47**, 272.
50 W. Taylor and R. A. L. Jones, *Langmuir*, 2010, **26**, 13954.
51 R.-V. Ostaci, D. Damiron, Y. Grohens, L. Leger and E. Drockenmuller, *Langmuir*, 2010, **26**, 1304.
52 E. Soto-Cantu, B. S. Lokitz, J. P. Hinestrosa, C. Deodhar, J. M. Messman, J. F. Ankner and S. M. Kilbey, II, *Langmuir*, 2011, **27**, 5986.
53 J. Mazzolini, E. Espinosa, F. D'Agosto and C. Boisson, *Polym. Chem.*, 2010, **1**, 793.
54 R. Briquel, J. Mazzolini, T. Le Bris, O. Boyron, F. Boisson, F. Delolme, F. D'Agosto, C. Boisson and R. Spitz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 9311.
55 F. D'Agosto and C. Boisson, *Aust. J. Chem.*, 2010, **63**, 1155.
56 S. Perrier, P. Takolpuckdee, J. Westwood and D. M. Lewis, *Macromolecules*, 2004, **37**, 2709.
57 R. Kempe, *Chem.–Eur. J.*, 2007, **13**, 2764.
58 L. R. Sita, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 2464.
59 J. F. Pelletier, A. Mortreux, X. Olonde and K. Bujadoux, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 1854.
60 S. Al Akhrass, R.-V. Ostaci, Y. Grohens, E. Drockenmuller and G. Reiter, *Langmuir*, 2008, **24**, 1884.
61 S. Al Akhrass, F. Gal, D. Damiron, P. Alcouffe, C. J. Hawker, F. Cousin, G. Carrot and E. Drockenmuller, *Soft Matter*, 2009, **5**, 586.

Published on 24 November 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C1PY00459J
Downloaded on 03 January 2012

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2011

Polyethylene end functionalization using thia-Michael addition chemistry. Use of well-defined thiol end functionalized polyethylenes.

Jérôme Mazzolini,[1] Olivier Boyron, Vincent Monteil,[1] Franck D'Agosto,[1] Christophe Boisson[1]**

Gemma C. Sanders,[2,3] Johan P. A. Heuts, [2] Rob Duchateau, [2]

Didier Gigmes,[4] Denis Bertin[4]

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

2. Laboratory of Polymer Chemistry, Department of Chemical Engineering and Chemistry, Eindhoven University of Technology, PO Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

3. Dutch Polymer Institute (DPI), John F. Kennedylaan 2, 5612 AB Eindhoven, The Netherlands

4. Laboratoire Chimie Provence, UMR 6264, Universités d'Aix-Marseille I, II et III-CNRS, Equipe Chimie Radicalaire Organique et Polymères de Spécialité, Case 542, Av. Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France

Corresponding Authors: boisson@lcpp.cpe.fr; dagosto@lcpp.cpe.fr

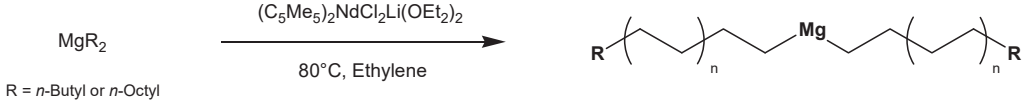
RECEIVED DATE (to be automatically inserted after your manuscript is accepted if required according to the journal that you are submitting your paper to)

ABSTRACT. Thiol end functionalized polyethylene (PE-SH, M_n around 1000 g.mol^{-1}, PDI < 1.3) were used as nucleophiles in thia-Michael additions with different molecules. First, block copolymers based on PE and poly(methyl methacrylate) PMMA were targeted by reaction of PE-SH with PMMA obtained by catalytic chain transfer polymerization (CCTP). The reaction however failed and detailed model experiments using butanethiol and a dimer of MMA showed that the solubilization temperature of PE-SH was an impediment to the success of the reaction. The lack of reactivity towards PMMA obtained by CCTP and methacrylate functions was advantageously used to react molecules containing both an acrylate and a methacrylate group in the presence of tributyl phosphine (PBu_3) to produce methacrylate-type PE macromonomers. The presence of a hydroxyl function on 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate induced side trans-esterification reactions catalyzed by PBu_3. This was overcome by using the hydroxyl free 2-(acryloyloxy) ethyl methacrylate. With the latter, the desired PE macromonomer exhibited a functionality as high as 85%. Alternatively, 2-isocyanatoethyl methacrylate could also be reacted with PE-SH to produce highly functionalized methacrylate type PE macromonomer (functionality 89%). Eventually, the efficiency of the thia-Michael addition of PE-SH onto poly(ethylene glycol) acrylate (PEG-acrylate) was used to synthesize PE-*b*-PEG block copolymer.

KEYWORDS: polyethylene, catalysis, end-functionalization, thia-Michael addition.

INTRODUCTION.

Within the framework of a research program devoted to the introduction of reactive end groups onto polyethylene chains, we have been working for several years now with a catalytic ethylene polymerization system originally reported by Mortreux et al.[1] It involves a neodymium based catalyst in conjunction with *n*-butyl *n*-octyl magnesium and it operates according to a catalyzed chain growth concept or coordinative chain transfer polymerization.[2-4] This system provides linear and well-defined polyethylene chains that are all bound to a Mg center.



Scheme 1: Production of $Mg(PE)_2$ with a the catalyst $(C_5Me_5)_2NdCl_2Li(OEt_2)_2/MgR_2$.

The polyethylene chains obtained in this system show a significant reactivity and we took advantage of the formed end magnesium-carbon bonds to introduce a variety of functional or reactive end groups.[5-10] With this research we really aim at turning a virtually chemically inert, but still very interesting, polymer into a reactive building block that could be incorporated into more complex architectures, bringing with it the unique features of polyethylene in terms of crystallinity and thermal properties.

Indeed, the recent advances in the design of original macromolecular architectures has strongly been influenced by the development of better controlled polymerization methods[11-14] on the one hand and more recently, by the use of well-established, rejuvenated or newly created efficient coupling reactions[15-24] on the other hand. In this latter field, a tremendous number of papers have been published dealing with the use of so-called click chemistries as originally described by Sharpless et al.[25] such as the 1,3-dipolar Huisgen type cycloaddition between azides and alkynes,[15, 16] the hetero Diels Alder reaction between dienes and pyridinyl- or phosphoryl-dithioformate,[19] and the thiol-ene reaction between thiols and alkenes.[24] This quickly led to an impressive number of reviews,[15-24] attesting that the interest of the scientific polymer community into such a young field is real.

In the field of polyolefins, simplicity and efficacy of a chemical modification are two key parameters that always have to be considered when trying to functionalize already very well-performing polyolefin based materials. As a result, among the possible different approaches, we tried to identify and synthesize appropriately functionalized polyethylenes according to our aforementioned strategy that could be good candidates as starting materials for these coupling reactions.[6] We recently showed that radical based thiol ene chemistry could be a very efficient and simple tool to functionalize polyethylene chains carrying vinyl end groups with thiol containing molecules.[26] In addition, our group is now able to synthesize highly functionalized thiol end functionalized polyethylenes (PE-SH).[27]

We recently showed that the thiol end group of PE-SH can initiate ring opening polymerization of D,L-lactide and generate a polyethylene-*b*-polylactide block copolymer.[28] The focus of the present work is to take further advantage of the nucleophilicity of the thiol in thia-Michael addition reactions. Different structures were targeted. We aimed at reacting PE-SH with acrylate and/or methacrylate containing molecules.

Catalytic chain transfer polymerization (CCTP) is very powerful to produce vinyl terminated methacrylic oligomers,[29] which have been successfully modified using hydroformylation reactions[30] and (small-molecule) thiol ene reactions,[31-33] and converted into initiators for anionic polymerization.[34] In this study, we first tried to design block copolymers poly(ethylene)-*b*-poly(methyl methacrylate) by reaction of poly(methyl methacrylate) macromonomers ($PMMA_{10}$-MM) obtained by CCTP with PE-SH. However, the difficulty in combining the reaction conditions that are compatible with the solubilization of PE-SH and the success of the desired reaction led us to consider the reaction of PE-SH with acrylate containing molecules as an alternative. As a result, we took advantage of these first investigations to react PE-SH with a molecule containing both an acrylate and a methacrylate moiety to obtain a methacrylate macromonomer based on PE. The success of the reaction of PE-SH with the acrylate residue was further exploited for the synthesis of block copolymers incorporating a PE segment and a poly(ethylene glycol) (PEG) segment.

Experimental Section

Materials

Toluene (Acros Organics, 99%) was dried over activated 3Å molecular sieves (SDS) under argon bubbling. 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate (AHPMA, Sigma), poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate (PEG-A, M_n = 480 g.mol^{-1}, Sigma), poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEG-MA, M_n = 475 g.mol^{-1}, Sigma), methyl methacrylate (MMA, Sigma, 99%), hydroxyethylmethacrylate (HEMA, Sigma, 99+%), triethylamine (NEt_3, Sigma, 99.5%), N-acryloyl chloride (Sigma, 97%), tributyl phosphine (PBu_3, Sigma, 97%), 2-isocyanatoethyl methacrylate (ICEM, Sigma, 98%) were purchased and used as received. 2,2'-Azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Fluka, 98%) was purified by recrystallization from ethanol at 40°C.

Methyl methacrylate (MMA, 99%) was purchased from Aldrich, and passed over a column of activated basic alumina to remove the inhibitor. The bis(methanol) complex of bis[(difluoroboryl)-dimethylglyoximato]cobalt(II)bis(methanol), COBF, was prepared as described previously.[35, 36] For all experiments, a single batch of catalyst was used. All other reagents were purchased from Aldrich and used without further purification.

Analytical techniques

High-resolution liquid NMR spectroscopy was carried out with a Bruker DRX 400 spectrometer operating at 400 MHz for ^{1}H. Spectra were obtained with a 5-mm QNP probe at 363K. Polymer samples were examined as 10-15 %(w/v) solutions. A mixture of tetrachloroethylene (TCE) and perdeuterobenzene (C_6D_6) (2/1 v/v) was used as solvent for the analyses of PE based materials. DMSO-d_6 and $CDCl_3$ were also used as deuterated solvents. Chemical shifts (δ) are given in ppm in reference to internal tetramethylsilane (TMS). The degrees of functionalization of the PEs were determined using the normalized integration values of the methyl chain end resonance of PE and an average of the characteristic resonances of the introduced chain ends.

(HT-SEC) analyses were performed using a Waters Alliance GPCV 2000 instrument that incorporates a differential refractive index and a viscosimeter. 1,2,4 trichlorobenzene (TCB) was used as the mobile phase at a flow rate of 1 mL.min^{-1} at 150°C. It was stabilized with 2,6-di(tert-butyl)-4-methylphenol. The separation was carried out on three agilent columns (PL gel Olexis 7*300 mm) and a guard column (PL gel 5 µm). Columns and detectors were maintained at 150°C. The Empower software was used for data acquisition and data analysis. The molecular weight distribution were calculated with a calibration curve based on narrow poly(ethylene) standards (M_p : 170, 395, 750, 1110, 2155, 25000, 77500, 126000 g.mol^{-1}) from Polymer Standard Service (Mainz). MALDI-TOF mass spectrometry analyses were recorded using a Voyager DE-STR (ABSciex) in the linear and the reflectron mode equipped with a nitrogen laser emitting at 337 nm. The ions were accelerated under a potential of 20 kV. The positive ions were detected in all cases. The spectra were the sum of 300 shots, and an external mass calibration was used (mixture of peptide standards, Sequazyme kit). A polyethylene solution was prepared by dissolving the polymer in toluene at 1g/L at 70 °C. Then, samples were prepared by mixing 1 µL of the matrix 2,4,6-trihydroxyacetophenone (THAP, Sigma, at 10 g/L in toluene/THF (1/1, v/v)) with 1µL of the polyethylene solution and 1 µL of an AgTFA solution (Sigma, at 1 g/L in THF). The addition of metal ions such as AgTFA in the mixture for characterizing polyethylene by MALDI-TOF mass spectrometry is required to enhance its cationization. Resulting mixtures (1 µL) were spotted on the MALDI sample plate and air-dried.

The molecular weight distribution of the CCT-derived macromonomers were determined by size exclusion chromatography using a SEC set-up consisting of a WATERS 2695 separations module, Model 2487 UV detector (254 nm), and Model 2414 differential refractive index detector (40 ºC). Injection volume used was 50 µL. Tetrahydrofuran (Biosolve, stabilised with BHT) was the eluent with a flow rate 1.0 ml/min. The column set used was a PLgel guard (5 µm particles) 50 × 7.5 mm precolumn, followed by 2 PLgel columns in series of 500 Å (5 µm particles) and 100 Å (5 µm particles), respectively. Calibration was performed using polystyrene standards (Polymer Laboratories, M_n = 370 g.mol^{-1} up to M_n = 40,000 g.mol^{-1}). Data acquisition and processing were performed using WATERS Empower 2 software. ^{1}H NMR spectra of the CCT-derived macromonomers were recorded on a Varian Mercury Vx (400 MHz) spectrometer at 400 MHz chloroform-d_1, DMSO-d_6 and tetramethylsilane were used as solvents and internal standard, respectively.

Synthesis of Thiol-End-Functionalized Polyethylene (PE-SH)

Different PE-SH (PE-SH_a : M_n = 1220 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1.2, Functionality 90%; PE-SH_b : M_n = 1400 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1.4, Functionality 89%; PE-SH_c : M_n= 1440 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1.3, Functionality 87%; PE-SH_d : M_n= 1260 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1.3, Functionality 89%) were synthesized following the conditions depicted in the literature using the reduction of *in situ* generated dithiocarbamate end functionalized PE.[27]

Catalytic chain transfer polymerization of MMA

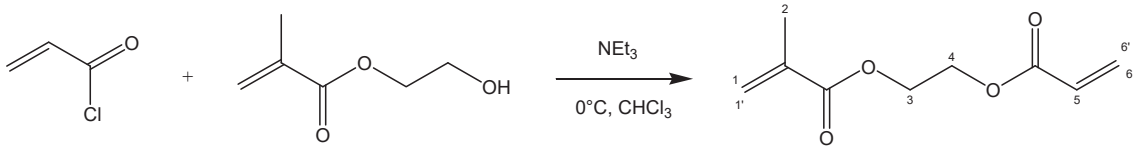
Synthesis of MMA dimer ($PMMA_2$). A 250 mL round-bottom flask was charged with AIBN (213 mg, 1.3 mmol) and COBF (100 mg, 0.26 mmol) inside a glovebox. The flask was closed with a rubber septum and removed from the glovebox. MMA (100 mL, 936 mmol) was injected via the septum and the mixture was stirred at 80 ºC for 6 hrs under a nitrogen atmosphere. The oligomerization was quenched by addition of hydroquinone and cooling in ice. Residual monomer was removed under reduced pressure at room temperature. The residual yellow oil was vacuum distilled (325 mTorr, 38 ºC) to afford the pure dimer in 42% yield. ^{1}H NMR (400 MHz, chloroform-d_1, 298 K) δ 6.12 (s, 1H, =CH_2), 5.43 (s, 1H, =CH_2), 3.64 (s, 3H, OMe), 3.55 (s, 3H, OMe), 2.52 (s, 2H, CH_2), 1.07 (s, 6H, Me_2) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, chloroform-d_1, 298 K) δ 177.3 (C=O_{ester}), 176.8 (C=O_{acryl}), 137.3 (*C*=CH_2), 127.8 (=*C*H_2), 51.8 (OMe), 51.6 (OMe), 42.8 (*C*Me_2), 41.0 (CH_2), 24.8 (C*Me*$_2$) ppm.

Synthesis of PMMA Macromonomer ($PMMA_{10}$-MM). COBF (0.83 mg, 2.1 μmol) and AIBN (42 mg, 256 μmol) were placed in a flask equipped with a stirrer bar and underwent three vacuum-argon cycles. MMA (50 mL) and toluene (50 mL) were deoxygenated and added using a syringe. The mixture was heated to 60 ºC and allowed to react for 16 hours, after which it was quenched by cooling in ice and addition of hydroquinone. Residual monomer and solvent were removed via vacuum evaporation immediately after stopping the reaction. The resulting product was redissolved in THF, passed over a column of basic alumina and dried at 80 ºC in a vacuum oven for at least 48 hours to remove all traces of solvent.

Synthesis of 2-(acryloyloxy) ethyl methacrylate (AEMA)

In a 100 mL flask, HEMA (1eq) and triethylamine (1.2 eq) were dissolved in chloroform (60 mL) at 0°C. Then, N-acryloyl chloride (1.2 eq) was added dropwise to the stirred reaction mixture. After being stirred an additional 1 hour at 0°C, the solution was washed twice with 300 mL saturated NaCl aqueous solution and dried over $MgSO_4$. Residual chloroform was then removed using a rotavapor.

^{1}H NMR 400 MHz (TCE/C_6D_6, 293K, ppm) δ 1.79 (H2, s); 4.26 (H3, H4, m); 5.44 (H1, s); 5.69 (H6, dd, ^{2}J=1,5Hz, ^{3}J=10,5Hz); 5.97 (H1', s), 6.01 (H5, dd), 6.25 (H6', dd , ^{2}J=1,5Hz, ^{3}J=17,3Hz)



Scheme 2: Synthesis of 2-(acryloyloxy) ethyl methacrylate (AEMA)

General procedure for phosphine mediated thia-Michael addition to PMMA macromonomers

A solution of PE-SH (1 eq), $PMMA_{10}$-MM (5 eq) in 8 mL of solvent in a septum-capped vial was first deoxygenated with argon for 15 minutes. Then, PBu_3 was added through the septum using a syringe and the vial was heated up. Once the reaction finished, the resulting mixture was cooled down slowly to room temperature, precipitated in methanol, filtered and the product washed with methanol and dried under vacuum.

Temperature Dependence of Coupling of $PMMA_2$ with Butanethiol. Thiol (0.75 mmol) and $PMMA_2$ (0.25 mmol) were weighed into screw-top vial. DMSO-d_6 (1mL) was added and the vial closed. Argon was bubbled through for 15 minutes. The phosphine catalyst (PBu_3 or DMPP, 0.0125 mmol) was added via a syringe. The vial was placed in a heated carousel at the desired temperature or on a stirrer plate at room temperature (20 ºC) and stirred for 1 hour. After completion of the reaction, the vial was removed from the carousel and exposed to air. The solution was placed directly in an NMR tube and analyzed.

General procedure for phosphine mediated thia-Michael addition to acrylate containing molecules

A solution of PE-SH (1eq), -ene (1 to 5 eq) in 8 mL of toluene was first degassed with argon during 15 minutes. Then, PBu_3 (0.1eq) was added through the septum using a syringe and the vial was heated up to 85 °C. After 4 hours of reaction, the resulting mixture was cooled down slowly to room temperature, precipitated in methanol, filtered and the product washed with methanol and dried under vacuum.

General procedure for thiol-isocyanate reaction

A solution of PE-SH (1eq), ICEM (1.8 eq) and NEt_3 (1.1 eq) in 8mL of toluene was first degassed with argon during 15 minutes. The vial was heated up to 85 °C. After 6 hours of reaction, the resulting mixture was cooled down slowly to room temperature, precipitated in methanol, filtered and the product washed with methanol and dried under vacuum.

RESULTS AND DISCUSSION

The thia-Michael reaction has been employed in numerous studies to modified preformed polymers bearing thiol end groups.[37, 38] Most of the time, the reaction conditions employed were mild and carried out in polar solvents such as DMSO. The transposition of such chemistries to thiol end functionalized polyethylene is not trivial as this polymer is only soluble at temperature higher than 80°C in aromatic solvent such as toluene. Our first aim was to evaluate thia-Michael addition reactions involving PE-SH in a homogeneous solution under the solubilization conditions of PE. Methacrylate and acrylate containing molecules were then used to introduce different kinds of functionalities at the end of the polyethylene chains. We first started to investigate the possible formation of block copolymers by reacting poly(methyl methacrylate) macromonomers obtained by CCTP by thia-Michael addition with PE-SH.

Investigations on the reactivity of PE-SH toward methacrylate-type functionality

Haddleton et al.[31, 39] recently reported that the vinyl end group produced on methacrylic oligomers synthesized by CCTP can be used to perform thia-Michael addition. A variety of oligo(oligo(ethylene glycol) methacrylate)s were post-functionalized by different thiol containing molecules including 1-dodecanethiol. It should be noted here that, in general, alkyl thiols are considered to be less reactive than other thiols for this kind of reactions.[37, 38] However, complete conversion of the vinyl end group was observed using DMSO as solvent and hexylamine as catalyst.[39] In this part, we used a PMMA macromonomer ($PMMA_{10}$-MM, M_n=1050 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1.4) synthesized by CCTP to produce a block copolymer (PE-*b*-PMMA) directly using a phosphine-mediated thia-Michael addition reaction involving PE-SH_c (Figure 1). The phosphine catalyst was chosen because of its demonstrated superior reactivity as compared to amine catalysts[37, 38] and because of the fact that aza-Michael addition may concomitantly occur when amine are used as catalysts.[40] Table 1 gives an overview of the experiments carried out in this study. The success of the reactions was assessed by precipitating the product of the reaction upon cooling and analyzing it by ^{1}H NMR spectroscopy performed at 363K in a mixture of tetrachloroethylene and deuterated benzene (TCE/C_6D_6). Experiments 1 and 2 were first carried out in toluene at 85°C in the presence of tributyl phosphine (PBu_3) as catalyst for 5 and 20 hours respectively. In the ^{1}H NMR spectrum of the precipitated polymer, the peak corresponding to the methylene adjacent to the thiol can still be clearly seen, with an integral compared to the methylene of the PE backbone that is similar to the starting material. The absence of a peak at 3.5 ppm (methoxy groups of the PMMA backbone), indicates that no PMMA segment is present. This observation together with the fact that the mass of the precipitated fraction was the same as the starting amount of PE-SH are consistent with an unsuccessful reaction.



Figure 1 : Expected thia-Michael addition reaction between PMMA macromonomer made by CCTP and PE-SH_c.

The reaction does not occur even after 20 hours (Entry 2, Table 1). We subsequently increased the temperature to 100 ºC (entry 3). In addition, as Michael additions are reported to proceed faster in more polar solvents,[32] a mixture of toluene and DMSO (in a 3:1 ratio) as reaction solvent was also investigated (entry 4). Again, regardless of the conditions used, the weight of the recovered polymer after precipitation and its ^{1}H NMR analyses showed no indication that the coupling reaction had worked.

Table 1: Summary of the reaction conditions of thia-Michael addition reactions between PMMA macromonomer and PE-SH_c and using PBu_3 as catalyst.

Entry	PE-SH_c:Ene:PBu_3	Temp./ºC	Reaction time (h)	Ene	Solvent
1	1:5:0.5	85	5	$PMMA_{10}$-MM	Toluene
2	1:5:0.5	85	20	$PMMA_{10}$-MM	Toluene
3	1:5:0.5	100	20	$PMMA_{10}$-MM	Toluene
4	1:5:0.5	100	20	$PMMA_{10}$-MM	Toluene/DMSO*
5	1:5:1	150	22	$PMMA_{10}$-MM	DMSO
6	1:5:1	150	22	$PMMA_{10}$-MM	DMF
7	1:5:1	85	3	MMA	Toluene
8	1:5:1	85	21	MMA	Toluene
9	1:5:1	85	18	MMA	Toluene
10	1:5:1	85	5	MMA	DMF
11	1:5:0.5	85	20	PEG-MA	Toluene
12	1:5:0.5	85	20	PEG-MA	Toluene

*Toluene/DMSO = 3:1 (v/v)

Reactions were then performed in more polar reaction solvents such as pure DMSO or DMF. Under these conditions, it is necessary to work above the melting temperature of PE-SH (125°C) to favour the reaction. Reactions were then performed at 150°C (entries 5 and 6). While no reaction occurred in DMSO, the analysis of the precipitated polymer obtained in experiment 6 performed in pure DMF showed the presence of PMMA (Figure 2).

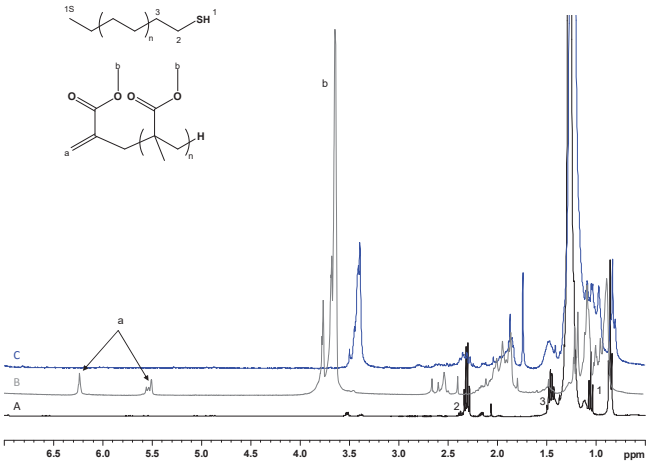
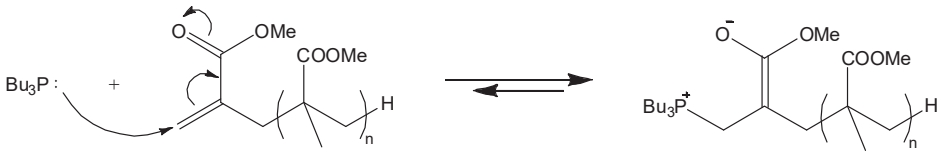


Figure 2: ^1H NMR (C_6D_6/TCE 1/2 v/v, 400 MHz, 512 scans, 363 K) of PE-SH_c (A), $PMMA_{10}$-MM (B) and product obtained after entry 6 Table 1 (C).

In addition to the resonances corresponding to unreacted PE-SH_c, here, a definite peak at 3.4 ppm, corresponding to the methoxy protons of PMMA, is seen while no vinylic protons are observed (5.5 and 6.2 ppm). This indicates that any PMMA present is not the starting material and this is most likely to be attached to the PE. In addition, the quadruplet at 2.3 ppm (corresponding to the methylene adjacent to the thiol in PE-SH) has lost its definition. This may hint to the presence of a second underlying triplet, corresponding to the methylene adjacent to the expected thioether link in the final product. Further analysis was difficult due to the complexity of the spectrum. Considering the harsh conditions required to obtain this result, further improvement may prove difficult. Additional experiments were also performed with other methacrylate containing molecules. MMA monomer (entries 7 to 10, Table 1) was used as a small model molecule and PEG-methacrylate (entries 11 and 12, Table 1) as an alternative macromonomer to $PMMA_{10}$-MM. In all the cases, the reactions were unsuccessful and emphasizes the difficulty in reacting methacrylate type functions with PE-SH.

In order to better comprehend the failure with $PMMA_{10}$-MM, it was first hypothesised that the generation of the phosphonium and the PMMA based anion by reaction of the trialkyl phosphine catalyst with the double bond of the methacrylate may be a reversible reaction, and thus the kinetics may be influenced by the reaction temperature.



To test this hypothesis, we studied a model system that is similar to the PE-SH/PMMA-MM system in terms of chemical reactivity, but does not suffer any solubility problems at lower temperatures. Methyl methacrylate dimer ($PMMA_2$) was chosen as a model for the macromonomer and butanethiol as a model for the PE-SH. The experiments were carried out in closed vessels at three different temperatures: 20 °C, 60 ºC and 85 ºC, using reaction conditions from a recent publication by Haddleton *et al.*[32], who observed full conversion after one hour with a similar catalyst (dimethyl phenylphosphine, DMPP) and thiol (propanethiol). Figure 3 clearly shows the difference in the peak height of the vinylic protons (at 5.5 and 6.1 ppm) at the different temperatures. For a more quantitative result, the conversion of the reactions was calculated based on the (remaining) integral of the vinylic protons to the (total) methoxy protons (between 3.5 and 3.7 ppm). The methoxy protons at 3.7 ppm shift to 3.5 ppm as the reaction proceeds. The reaction at room temperature shows 85% conversion after one hour, which is comparable to the results obtained by Haddleton *et al.*,[32] who obtained 100% conversion after one hour with a shorter thiol. On rising the temperature to 60 ºC, an increase in the conversion to 95% is seen. However, on further increasing the temperature to 85ºC, the conversion drops to 0%. Although not as drastic, a similar trend was found when using PBu_3 (i.e., the catalyst used in our previous attempts to couple the two polymers) (Figure 4). To our knowledge, such a dependency of the efficiency of thia-Michael addition upon increasing temperature has not been reported to date. In the case of polymers that are soluble only at high temperature, this effect can indeed be problematic.

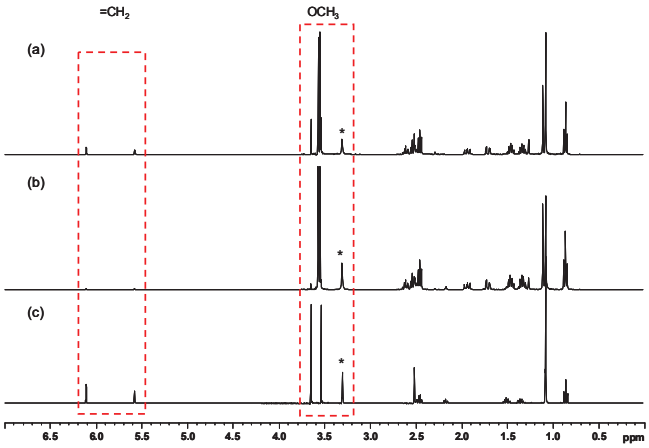


Figure 3: ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) spectra of the coupling product of butanethiol and $PMMA_2$ using DMPP as the catalyst at (a) 20 ºC, (b) 60 ºC and (c) 85 ºC (starred peak is water).

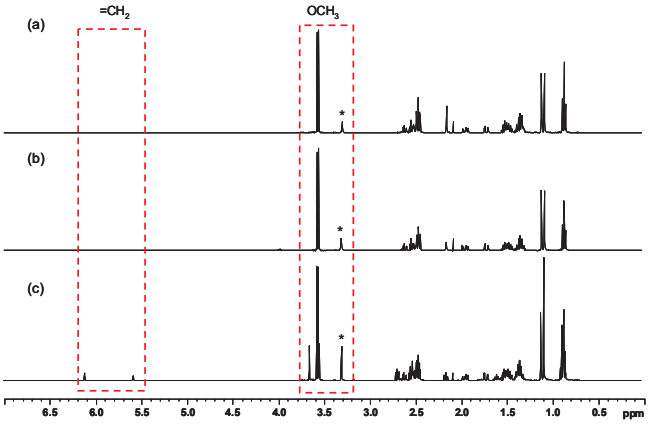
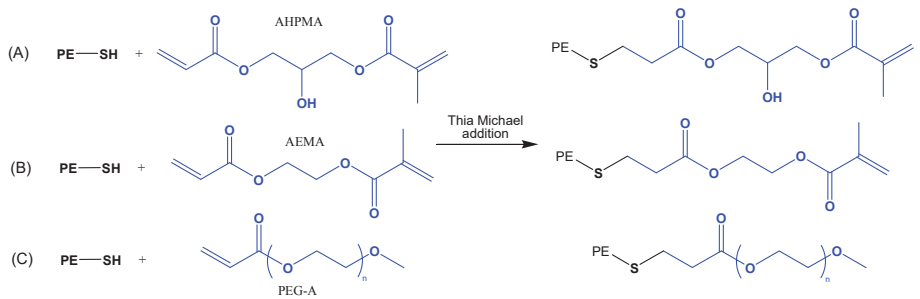


Figure 4: ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) spectra of the coupling product of butane thiol and $PMMA_2$ using PBu_3 as the catalyst at (a) 20 ºC, (b) 50 ºC and (c) 150 ºC.

To conclude this section, it can be stated that the thia-Michael addition of an alkylthiol to a methacrylate type group is efficient only under very specific conditions (solvent, catalyst, temperature) and that the use of PE-SH as a polymeric alkylthiol requires solubility conditions that can hardly meet the narrow window of reaction conditions to be really practical (entry 6, Table 1). Although it is clear from this study that the addition of PE-SH to methacrylate functionalities is problematic, we use this low reactivity to our advantage in the following section to prepare methacrylate type macromonomers from PE-SH.

Synthesis of methacrylate macromonomers based on PE (PE-MA).

Using Thia-Michael addition. Boyer et al.[41] synthesized acrylic and methacrylic macromonomers using the thia-Michael addition by reaction of diacrylates and dimethacrylates compounds in excess with thiol end functionalized polymers. In the case of PE-SH with its low reactivity towards methacrylates, dimethacrylates cannot be used to produce methacrylate macromonomers, but using a large excess of diacrylates should lead to PE-SH functionalized acrylate macromonomers. However, exploiting the low reactivity towards methacrylates and high reactivity to acrylates,[32] we used the 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate (AHPMA), a commercially available diene containing both an acrylate and methacrylate moiety, to synthesize a methacrylate macromonomer. AHPMA seemed to be an excellent candidate to selectively react with PE-SH on its acrylate side and to form a methacrylate macromonomer based on PE (Scheme 3A). This selectivity was indeed very recently shown by Ladmiral et al. who synthesized poly(*N*-isopropyl acrylamide) (PNIPAM) macromonomers by reaction of thiol end functionalized PNIPAM with AHPMA.[42]



Scheme 3. Thia-Michael addition reactions between PE-SH and different molecules such as AHPMA (A), AEMA (B) and PEG-A (C).

The reactions were performed in toluene at 85°C using 1 to 5 equivalents of AHPMA compared to $PE\text{-}SH_a$ (M_n= 1220 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1.2, Functionality 90%) and with PBu_3 as catalyst. After 4 hours of reaction, the polymer was precipitated out by cooling down the reaction mixture followed by the addition of methanol. The recovered

polymer was first analyzed using ^{1}H NMR spectroscopy (Figure 5) and compared to the starting PE-SH$_a$ and AHPMA in the case of experiment 7.

Table 2: Influence of quantity of AHPMA on thia-Michael addition reaction between PE-SH$_a$ and AHPMA

Entry	Eq -AHPMA[a]	M_n (g.mol^{-1}) b	$Đ$[b]	% PE-SH$_a$[c]	% PE-F[c]
1	1.00	1270	1.5	10	72
2	1.25	1230	1.4	5	80
3	1.50	1150	1.4	3	85
4	2.00	1110	1.3	2	87
5	3.00	1060	1.3	0	89
6	4.00	1050	1.3	0	90
7	5.00	1050	1.3	0	90

a) Quantity of AHPMA in equivalents per PE-SH$_a$. b) M_n and $Đ$ values of the precipitated polymer determined by HT-SEC analyses using PE standards. c) Molar rates determined by ^{1}H NMR spectroscopy of polyethylene chains carrying a thiol end group (PE-SH$_a$) and a functional end group (PE-F).

It is worth mentioning that the purity of the starting AHPMA is not high as shown by the observed ill-defined vinyl peak region between 5.2 and 6.5 ppm. In addition to the expected resonances of the main PE chain (terminal methyl group at 0.95 ppm and methylenes around 1.2 ppm), a close inspection of the spectrum of the obtained product revealed the complete disappearance of the resonance of the methylene adjacent to thiol group in the starting PE-SH$_a$. In addition, methacrylate vinylic protons are observed (protons g) and slightly shifted when compared to the AHPMA. Vinylic protons from an acrylate moiety are also visible - although in a very small quantity - on the spectrum of the final precipitated product. These observations together with the presence of the resonances e and the new resonances between 2.2 and 2.7 ppm which could be assigned to the formation of the expected thioether link (protons a, c and d) are consistent with a successful reaction that may however be incomplete. Indeed the presence of shoulders on the side of several of the discussed peaks (protons a, c and d, enlargement on Figure 5) was questionable. Without getting any further into these interpretations we then looked at the data provided by the HT-SEC analyses of the obtained product (Figure 6).

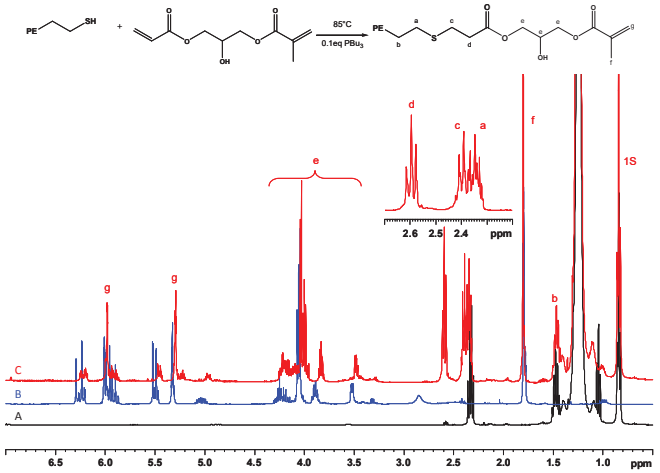


Figure 5: ^{1}H NMR (C_6D_6/TCE 1/2 v/v, 400 MHz, 512 scans, 363 K) of PE-SH$_a$ (A), AHPMA (B) and PE-AHPMA (C).

The molar mass distributions obtained for the different experiments using 1 to 5 equivalents of AHPMA are given in Figure 6A. Except for the experiment carried out with 5 equivalents of AHPMA, the molar mass distributions observed systematically exhibit a shoulder corresponding to a population with a molar mass twice as

high as the molar mass of the main population. Considering the previous ^{1}H NMR spectroscopy data, our first guess was that the thia-Michael addition occurs on the acrylate function but also to a small extent on the methacrylate function leading to this second population. However, with our experience on the thia-Michael addition reaction of PE-SH onto methacrylate containing molecules, this first assumption was quickly ruled out.

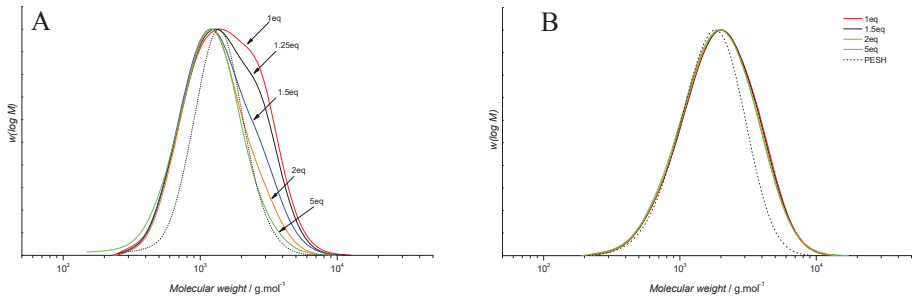


Figure 6: Molar mass distribution (PE standards) of polyethylenes obtained by phosphine mediated thia-Michael addition reactions using 1 to 5 equivalents of AHPMA (A) or AEMA(B).

To further investigate the reason for the appearance of the shoulder in the molar mass distributions, MALDI-ToF analyses of the recovered PE after thia-Michael reaction between PE-SH$_a$ and 2 equivalents of AHPMA were performed (Figure 7). Although this technique is not normally used for the analysis of polyethylene due to the absence of ionizable groups, the introduction of a polar function could lead to the cationization of the polymer.[6]

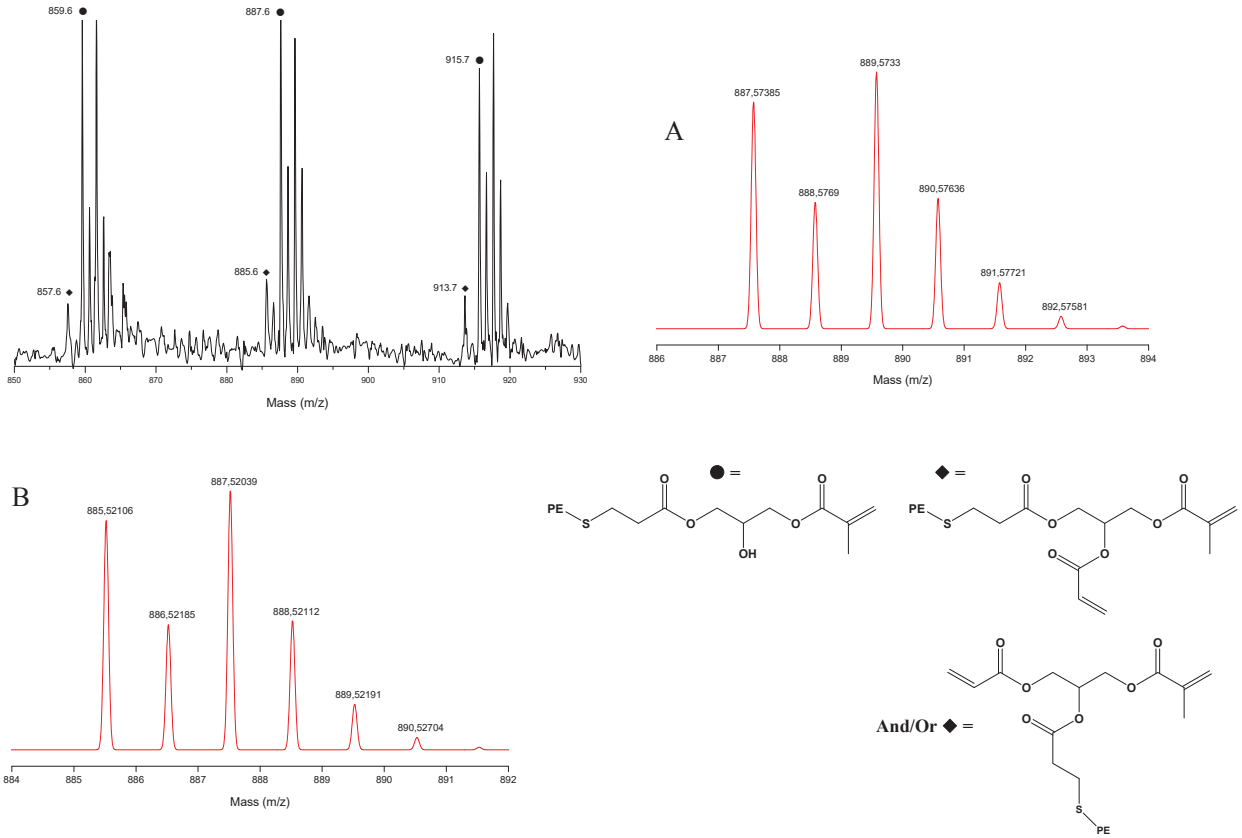
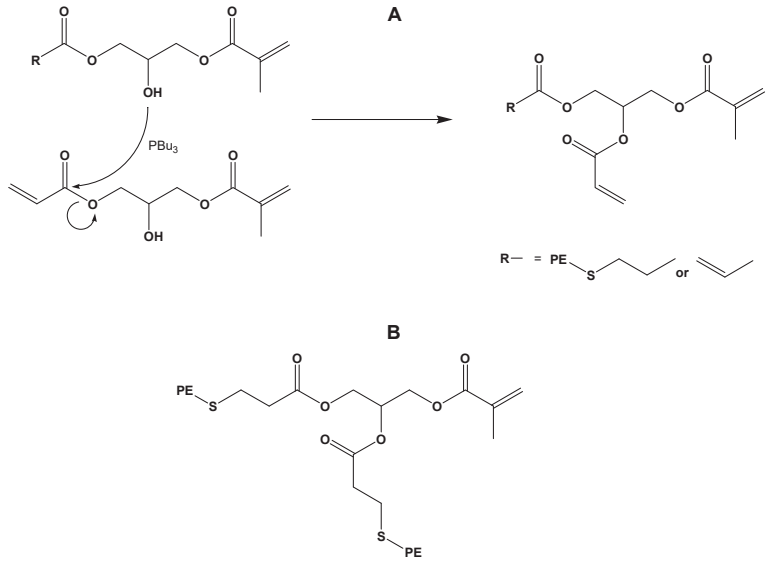


Figure 7: MALDI-TOF mass spectrometry spectrum of PE-AHMPA (entry 4 in Table 2) in reflectron mode and corresponding enlargement between 840 and 940 Da (● = expected population. ◆ = second population) and simulated distribution using Isopro® Software of (A) ● corresponding to $C_{48}H_{92}O_5S_1Ag_1$ (DP_n =19) and (B) ◆ corresponding to $C_{47}H_{86}O_6S_1Ag_1$ (DP_n =17).

The quality of the spectrum shown in Figure 7 is indeed the proof of an effective cationization and therefore functionalization of polyethylene chains. The obtained spectrum is consistent with the structure of PE with a repeating monomer unit of molar mass of 28.0 g.mol^{-1} which corresponds to an ethylene fragment. In addition, two isotopic distributions were obtained. One of the distributions matches the simulated distribution of the expected structure perfectly (solid circles in Figure 7) that incorporates a methacrylate end group. The second isotopic distribution (solid diamonds) is consistent with the chemical structures bearing both an acrylate and a methacrylate moiety as shown on Figure 7.

As phosphines are also known as trans-esterification catalysts,[43] this structure may originate from trans-esterification onto AHPMA (Scheme 4, A) giving a bis 1,2-(acryloyloxy)propyl methacrylate (R: CH_2=CH- in Scheme 4). The new diacrylate containing molecule can then react with one PE-SH according to thio-Michael addition to form the structure observed by MALDI ToF mass spectrometry analysis. Actually, two isomers are possible according to the reaction of PE-SH with one acrylate function. The diacrylate can also react with two PE-SH to form a product with a molar mass twice as high (Scheme 4, B)). Note that the trans-esterification reaction from the expected PE-AHPMA and AHPMA and the subsequent thia-Michael addition reaction with PE-SH will give the same product. MALDI ToF mass spectrometry analyses of well defined end-functionalized PE sometimes induces mass discrimination.[5, 6, 9, 10, 27] As a result, this last population, which could be of real interest for macromolecular design, is only visible via HT SEC analysis (Figure 6A).



Scheme 4: Proposed mechanism of the formation of the different species occurring during thia-Michael addition reaction between PE-SH and AHPMA.

The presence of these different structures in the final product would be consistent with the multiplicity problems raised when discussing the ^{1}H NMR spectroscopy results. Still, precise assignments of the possible structures that can be formed according to the aforementioned side reactions remain difficult. However, as the side reactions seem to only rely on the presence of the hydroxyl group onto AHPMA, we decided to synthesize an analogue of AHPMA without a hydroxyl group. This was done by reacting acryloyl chloride with hydroxyethyl methacrylate under conditions that are described in the experimental part to produce acryloyloxy ethyl methacrylate (AEMA). Thia-Michael addition reactions between PE-SH_c (M_n = 1440 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1.3,

functionality: 87%) or PE-SH_d (M_n = 1260 g.mol^{-1}, $Đ$ = 1.3, functionality: 89%) and AEMA (1 to 5 equivalents) were performed (Scheme 3B) under the same conditions as in the case of AHPMA. The resulting polymers were again analyzed by HT-SEC (Figure 6B). As expected, only one population was observed whatever the quantity of AEMA involved in the reaction.

Table 3: Influence of quantity of AEMA on thiol ene reaction between PE-SH and AEMA

Entry	Eq -AEMA[a]	M_n (g.mol^{-1}) [b]	$Đ$[b]	% PE-SH_c [c]	% PE-MA[c]
1[d]	1.0	1560	1.5	47	35
2[d]	1.5	1570	1.5	35	47
3[d]	2.0	1560	1.5	30	50
4[d]	5.0	1520	1.5	23	57
5[e]	2.0	1200	1.3	22	61
6[f]	2.0	1220	1.3	12	70
7[g]	2.0	1230	1.3	0	85

a) Quantity of AEMA in equivalents versus PE-SH b) M_n and $Đ$ values of the precipitated polymer determined by HT-SEC analyses using PE calibration. c) Molar rates determined by ^{1}H NMR spectroscopy of polyethylene chains carrying a thiol end group (PE-SH) and a methacrylate end group (PE-MA). d) PE-SH_c, 8 mL toluene, 0.1 eq PBu_3. e) PE-SH_d, 4 mL toluene, 0.1 eq PBu_3. f) PE-SH_d, toluene/DMSO (3 mL/1 mL), 0.1 eq PBu_3. g) PE-SH_d, toluene/DMSO (3 mL/1 mL), 0.5 eq PBu_3.

The spectra recorded after precipitation of the product were very clean and nicely showed the formation of the desired structure. However, even when using 5 equivalents of AEMA, 23% of PE-SH remained unreacted in the final polymer. This is in strong contrast with the case of AHPMA for which only 3 equivalents of AHPMA were necessary to quantitatively consume PE-SH (entry 5, Table 2). By concentrating the reaction medium (Entry 5, Table 2), we increased the formation of PE-MA from 50% to 61%. Then, we eventually used a mixture of toluene and DMSO instead of pure toluene. As recommended by Haddleton et al.[32] the use of polar reaction solvents indeed favours the thia-Michael addition and allowed us to obtain 70% of PE-MA while 12% of PE-SH still remained. A last experiment (entry 7 in Table 3) in which both the quantity of phosphine and the solvent were changed in order to convert as much PE-SH as possible into the desired macromonomer. As shown in Figure 8, the final ^{1}H NMR spectra showed the sole formation of the desired PE-MA in the final product via the presence of the very well-resolved expected resonances. On the basis of this spectrum, 85% of functionalization could be calculated (Table 3).

As a conclusion, thia-Michael addition is an interesting pathway to functionalized PE-SH preformed chains. However the low reactivity of alkyl thiol combined with the unusual reaction conditions imposed by polyethylene have to be tuned to reach the desired product in high yield.

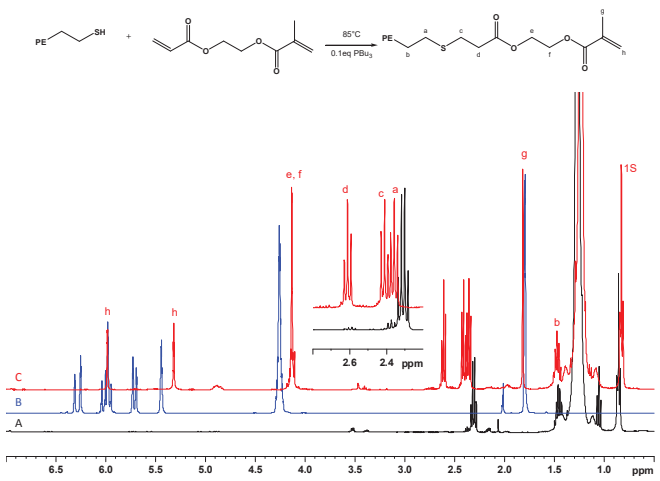


Figure 8: ^{1}H NMR (C_6D_6/TCE 1/2 v/v, 400 MHz, 512 scans, 363 K) of PE-SH_d (A), AEMA (B) and PE-MA (C, Entry 7, Table 2).

Using Thiol Isocyanate reaction. An alternative to the thia-Michael addition of PE-SH to AEMA to produce macromonomer based on PE is to follow a strategy based on recent works of Lowe et al.[44] It consists in reacting a PE-SH_b with 1.8 equivalents of 2-isocyanatoethyl methacrylate (ICEM) in the presence of NEt_3 as catalyst. The reaction was performed in toluene at 85°C for 6 hours.

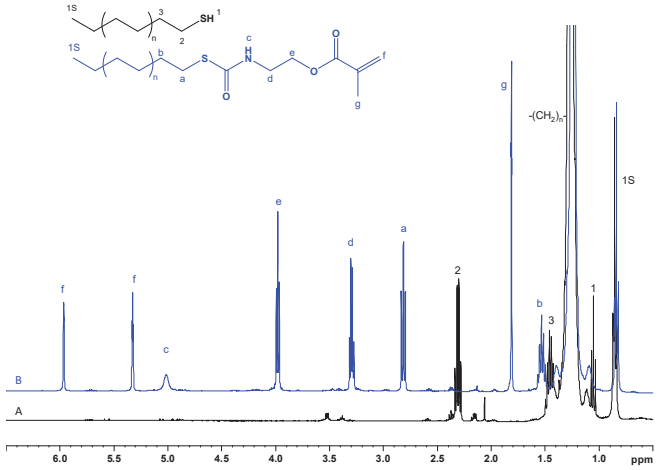


Figure 9: ^{1}H NMR (C6D6/TCE 1/2 v/v, 400 MHz, 512 scans, 363 K) of PE-SH_b (A) and PE-Methacrylate obtained after reaction with ICEM (B).

The polymer recovered after precipitation was analyzed by ^{1}H NMR and compared to the starting PE-SH_b (Figure 9). The complete disappearance of resonances of PE-SH_b in the recovered product and the full assignments of the new resonances to protons of the desired structure showed the success of this reaction. Using the corresponding integrals (comparing the value of 1S with a, d and e in Figure 9), the macromonomer produced consists of PE moiety which is bound to the methacrylate through a carbamate linkage exhibiting a functionality of 89%.

Synthesis of block copolymer PE-*b*-PEG.

In this last part, we used a commercially available PEG functionalized with an acrylate function (PEG-A) in order to directly synthesize an amphiphilic block copolymer through the phosphine mediated thia-Michael addition reaction using PE-SH_b. The reaction was performed using 5 equivalents of PEG-A and 0.5 equivalent of PBu_3 in toluene. The product formed was precipitated by cooling the reaction medium. The success and the high efficiency of the reaction was shown first by the complete disappearance in the ^{1}H NMR spectrum of the recovered polymer (C in Figure 10) of the protons characteristics of the acrylate function of PEG-A (between 5.4 and 6.3 ppm). In addition, protons corresponding to the methylenes in α and β position to the thiol function in PE-SH (protons 2 and 3 at 2.3 and 1.4 ppm respectively in Figure 10) together with the complete disappearance of the resonance corresponding to the thiol (protons 1 at 1.0 ppm in Figure 10) showed that quantitative conversion of PE-SH had been achieved. The appearance of two new triplets (a, c between 2.3 ppm and 2.5 ppm) corresponding to the methylenes adjacent to the formed thioether link was characteristic of the expected reaction. The resonance corresponding to the methylenes in β position to the formed thioether link is observed at 2.6 and 1.5 ppm (protons d, b).

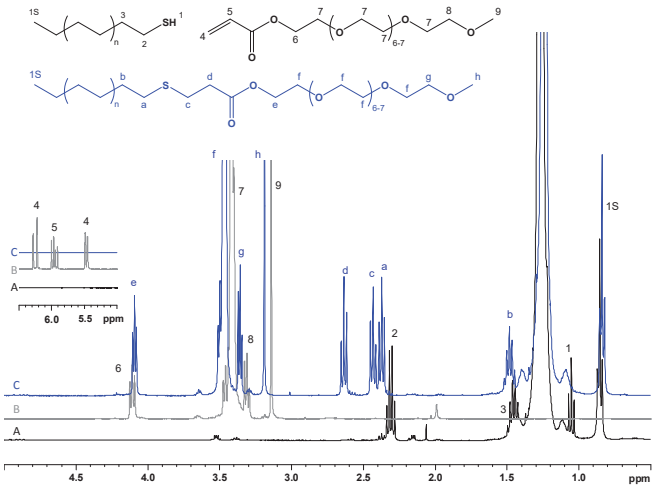


Figure 10: ^{1}H NMR (C6D6/TCE 1/2 v/v, 400 MHz, 512 scans, 363 K) of PE-SH_b (A), PEG-A (B) and PE-*b*-PEG (C).

To confirm the synthesis of a block copolymer PE-*b*-PEG, HT-SEC analyses were performed (

Figure 11). It is clear that PE-SH is not present in the final product as already shown by ^{1}H NMR spectroscopy analysis. From the (apparent) molar mass distribution a polymer is formed with a smaller hydrodynamic volume than the starting PE-SH (M_n = 1150 g.mol^{-1} and $Đ$ = 1.4 against a PE calibration curve, versus M_n = 1400 g.mol^{-1} and $Đ$ = 1.4 for PE-SH_b).

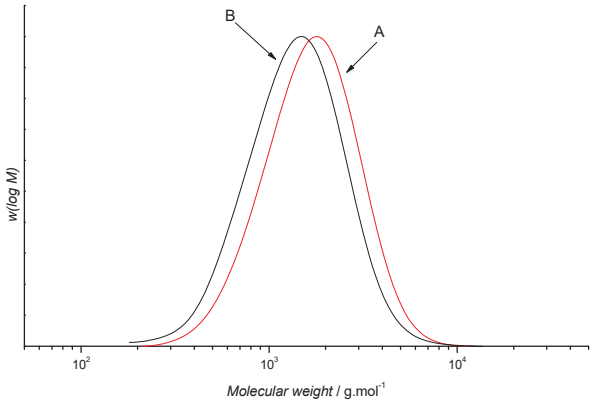


Figure 11: Molar mass distribution (PE standards) of PE-SH_b (A) and PE-*b*-PEG (B).

CONCLUSION

Thiol end functionalized polyethylenes were involved in thia-Michael addition chemistry. The first attempt was to synthesize block copolymers based on PE and PMMA by reacting the thiol end group of PE with the vinyl chain ends of PMMA obtained by catalytic chain transfer polymerization. However, the use of high temperatures required to dissolve PE impeded the reaction that failed in producing the desired block copolymers. The lack of reactivity towards methacrylate groups was further confirmed and indeed exploited in order to successfully synthesize macromonomers based on PE using 2-(acryloyloxy) ethyl methacrylate, a molecule containing both an acrylate and a methacrylate group. An efficient alternative to the synthesis of methacrylate-type macromonomer based on PE was the quantitative reaction of 2-isocyanatoethyl methacrylate with PE-SH. The efficiency of thia-Michael addition onto acrylates was eventually used to produced PE-*b*-PEG block copolymers after reaction of a commercially available PEG acrylate macromonomer with PE-SH.

ACKNOWLEDGMENT.

The authors would like to thank Prof. Bernadette Charleux (C2P2 director) for fruitful discussions. The financial supports from the French National Agency for Research (ANR 08-JCJC-0115-01), the competitiveness clusters Plastipolis and Axelera are acknowledged as well as the Dutch Polymer Institute (Project #651).

REFERENCES

1. Pelletier, J.-F.; Mortreux, A.; Olonde, X.; Bujadoux, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996,** *35*, 1854-1856.
2. D'Agosto, F.; Boisson, C. *Aust. J. Chem.* **2010,** *63*, 1155-1158.
3. Kempe, R. *Chem. Eur. J.* **2007,** *13*, 2764-2773.
4. Sita, L. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009,** *48*, 2464-2472.
5. Mazzolini, J.; Espinosa, E.; D'Agosto, F.; Boisson, C. *Polym. Chem.* **2010,** *1*, 793-800.
6. Briquel, R.; Mazzolini, J.; Bris, T. L.; Boyron, O.; Boisson, F.; Delolme, F.; D'Agosto, F.; Boisson, C.; Spitz, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008,** *47*, 9311-9313.
7. Godoy Lopez, R.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Boisson, F.; Gigmes, D.; Bertin, D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007,** *45*, 2705-2718.
8. Godoy Lopez, R.; D'Agosto, F.; Boisson, C. *Prog. Polym. Sci.* **2007,** *32*, 419-454.
9. Godoy Lopez, R.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Boisson, F.; Bertin, D.; Tordo, P. *Macromolecules* **2004,** *37*, 3540-3542.

10. Godoy Lopez, R.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Boisson, F.; Gigmes, D.; Bertin, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2006,** *27*, 173-181.
11. Charleux, B.; Ganachaud, F., *Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications.* Krzysztof Matyjaszewski , Yves Gnanou , Ludwik Leibler ed.; Wiley-VCH: Weinheim: 2007.
12. *Handbook of RAFT Polymerization*. Christopher Barner-Kowollik ed.; Wiley-VCH: Weinheim: 2008.
13. *Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications, Volume 1. Synthetic Techniques* Krzysztof Matyjaszewski , Yves Gnanou , Ludwik Leibler

ed.; Wiley-VCH: Weinheim: 2007.
14. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007,** *32*, 93-146.
15. Becer, C. R.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009,** *48*, 4900-4908.
16. Sumerlin, B. S.; Vogt, A. P. *Macromolecules* **2009,** *43*, 1-13.
17. Lutz, J.-F.; Schlaad, H. *Polymer* **2008,** *49*, 817-824.
18. Iha, R. K.; Wooley, K. L.; Nystrӧm, A. M.; Burke, D. J.; Kade, M. J.; Hawker, C. J. *Chem. Rev.* **2009,** *109*, 5620-5686.
19. Inglis, A. J.; Barner-Kowollik, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2010,** *31*, 1247-1266.
20. Binder, W. H.; Sachsenhofer, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2008,** *29*, 952-981.
21. Fournier, D.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Chem. Soc. Rev.* **2007,** *36*, 1369-1380.
22. Golas, P. L.; Matyjaszewski, K. *Chem. Soc. Rev.* **2010,** *39*, 1338-1354.
23. Hawker, C. J.; Wooley, K. L. *Science* **2005,** *309*, 1149-1149.
24. Lowe, A. B. *Polym. Chem.* **2010,** *1*, 17-36.
25. Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001,** *40*, 2004-2021.
26. Mazzolini, J.; Boyron, O.; Monteil, V.; Gigmes, D.; Bertin, D.; D'Agosto, F.; Boisson, C. *Macromolecules* **2011,** *44*, 3381-3387.
27. Mazzolini, J.; Mokthari, I.; Briquet, R.; Boyron, O.; Delolme, F.; Monteil, V.; Bertin, D.; Gigmes, D.; D'Agosto, F.; Boisson, C. *Macromolecules* **2010,** *43*, 7495-7503.
28. Lefay, C.; Gle, D.; Rollet, M.; Mazzolini, J.; Bertin, D.; Viel, S.; Schmid, C.; Boisson, C.; D'Agosto, F.; Gigmes, D.; Barner-Kowollik, C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011,** *49*, 803-813.
29. Heuts, J. P. A.; Smeets, N. M. B. *Polym. Chem.* **2011,** *2*, 2407-2423.
30. Smeets, N. M. B.; Meuldijk, J.; Heuts, J. P. A.; Koeken, A. C. J. *Polym. Chem.* **2010,** *1*, 1102-1108.
31. Nurmi, L.; Lindqvist, J.; Randev, R.; Syrett, J.; Haddleton, D. M. *Chem. Commun.* **2009,** *45*, 2727-2729.
32. Li, G.-Z.; Randev, R. K.; Soeriyadi, A. H.; Rees, G.; Boyer, C.; Tong, Z.; Davis, T. P.; Becer, C. R.; Haddleton, D. M. *Polym. Chem.* **2010,** *1*, 1196-1204.
33. McEwan, K. A.; Haddleton, D. M. *Polym. Chem.* **2011,** *2*, 1992-1999.
34. Sanders, G. C.; Sciarone, T. J. J.; Lambermont-Thijs, H. M. L.; Duchateau, R.; Heuts, J. P. A. *Macromolecules* **2011,** *44*, 9517-9528.
35. Bakac, A.; Brynildson, M. E.; Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* **1986,** *25*, 4108-4114.
36. Suddaby, K. G.; Haddleton, D. M.; Hastings, J. J.; Richards, S. N.; O'Donnell, J. P. *Macromolecules* **1996,** *29*, 8083-8091.
37. Chan, J. W.; Hoyle, C. E.; Lowe, A. B.; Bowman, M. *Macromolecules* **2010,** *43*, 6381-6388.
38. Hoyle, C. E.; Lowe, A. B.; Bowman, C. N. *Chem. Soc. Rev.* **2010,** *39*, 1355-1387.
39. Soeriyadi, A. H.; Li, G.-Z.; Slavin, S.; Jones, M. W.; Amos, C. M.; Becer, C. R.; Whittaker, M. R.; Haddleton, D. M.; Boyer, C.; Davis, T. P. *Polym. Chem.* **2011,** *2*, 815-822.
40. Mather, B. D.; Viswanathan, K.; Miller, K. M.; Long, T. E. *Prog. Polym. Sci.* **2006,** *31*, 487-531.
41. Boyer, C.; Granville, A.; Davis, T. P.; Bulmus, V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009,** *47*, 3773-3794.
42. McKee, J. R.; Ladmiral, V.; Niskanen, J.; Tenhu, H.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2011,** *44*, 7692-7703.
43. Myers, M.; Connor, E. F.; Glauser, T.; Mock, A.; Nyce, G.; Hedrick, J. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002,** *40*, 844-851.
44. Li, H.; Yu, B.; Matsushima, H.; Hoyle, C. E.; Lowe, A. B. *Macromolecules* **2009,** *42*, 6537-6542.