

# Polymérisation catalytique

## Vers des architectures macromoléculaires à blocs polaires

Franck D'Agosto

### Résumé

Les polyoléfines représentent plus de la moitié de la production mondiale des thermoplastiques. La plupart d'entre elles sont obtenues par catalyse de coordination. Les catalyseurs utilisés sont cependant très sensibles aux impuretés et aux fonctionnalités si bien que les polymères résultant sont le plus souvent complètement apolaires, et bien que la grande majorité soit utilisée en tant que polymères de commodités, ces produits souffrent du manque de compatibilité avec de nombreux autres matériaux. La polymérisation catalytique peut néanmoins être mise à profit pour synthétiser des polyoléfines porteuses de groupements d'intérêt, dont la réactivité peut être exploitée dans d'autres techniques de polymérisation moins sensibles. Parmi celles-ci, la polymérisation radicalaire contrôlée apparaît comme un candidat de choix qui permet non seulement le contrôle de l'architecture macromoléculaire, mais également la polymérisation d'une très large gamme de monomères incluant les monomères polaires. Cet article fait un état des lieux des connaissances sur les stratégies employant successivement la polymérisation catalytique et la polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de copolymères à blocs inédits incorporant des segments polyoléfines et des segments polaires.

### Mots-clés

**Polyoléfines, copolymères à blocs, polymérisation radicalaire contrôlée, nitroxydes, polymérisation radicalaire par transfert d'atome, transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation.**

### Abstract

**Catalytic olefin polymerization: toward macromolecular architectures incorporating polar segments**

Polyolefins account for more than half of worldwide production of thermoplastics. Most of them are produced *via* catalytic polymerization. The catalysts used are nevertheless highly sensitive to impurity or polar functionality. As a result, obtained polymers are very often completely apolar, and although widely used as commodity polymers, they suffer from lack of compatibility with numerous other materials. Catalytic olefin polymerization can however be employed to produce polyolefins incorporating groups of interest that can serve as building blocks for other successively applied and more function-tolerant polymerization techniques. Among them, the controlled radical polymerization processes appear as very valuable tools to reach well-defined macromolecular architectures while providing one with the freedom of polymerizing a wide range of monomers including polar ones. This article describes the state of the art in strategies employing catalytic olefin polymerization and controlled radical polymerizations to produce block copolymers incorporating polyolefin as well as polar segments.

### Keywords

**Polyolefins, block copolymers, controlled radical polymerization, nitroxide, atom transfer polymerization, reversible addition-fragmentation chain transfer.**

La production mondiale de polyoléfines avoisine les 110 millions de tonnes par an [1]. Essentiellement synthétisés par polymérisation catalytique, ces polymères, aux excellentes propriétés mécaniques, présentent néanmoins une faible adhésion et sont souvent incompatibles avec beaucoup d'autres matériaux, ce qui limite leurs applications dans des domaines où des polymères plus chers sont utilisés, ou nécessite des traitements compliqués et coûteux.

Pour pallier ce problème et pendant près de 50 ans, la modification chimique des polyoléfines a donc constitué un challenge à la fois académique et industriel. En effet, l'introduction de fonctions polaires dans des chaînes de polyoléfines pourrait par exemple faciliter leur utilisation dans des mélanges de polymères ou dans le domaine des matériaux composites [2].

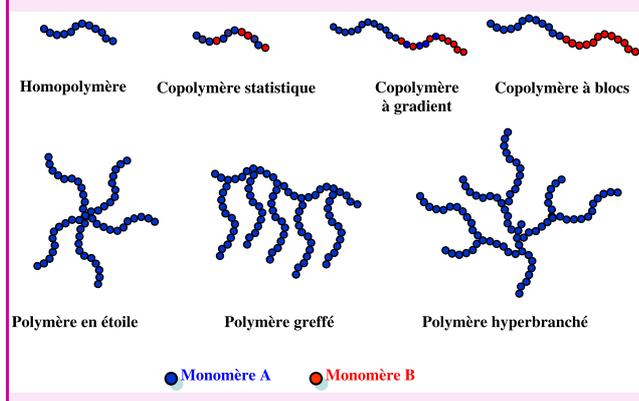
Des polyoléfines porteuses des fonctions polaires peuvent être obtenues selon quatre techniques : la copolymérisation radicalaire de monomères polaires et de l'éthylène dans des procédés haute pression, la modification

chimique d'une polyoléfine préformée par extrusion réactive, la copolymérisation de monomères polaires et d'oléfines par catalyse de coordination, et enfin l'utilisation successive de la polymérisation catalytique et d'une autre technique de polymérisation. Les deux premières stratégies sont utilisées industriellement et permettent d'obtenir différentes gammes de polyoléfines fonctionnelles de première importance (ex : EVA ou EMA, poly(éthylène-co-acétate de vinyle) et poly(éthylène-co-acrylate de méthyle) respectivement). La troisième technique est extrêmement ambitieuse et constitue probablement l'un des derniers verrous scientifiques dans le domaine de la polymérisation par chimie de coordination. En effet, la difficulté réside ici en la cohabitation entre un complexe organométallique et un monomère vinylique porteur d'une fonction polaire susceptible de se lier fortement et irrémédiablement à ce dernier, empêchant ainsi la coordination et l'insertion des oléfines présentes dans le milieu de polymérisation.

La dernière des techniques utilisables est celle que nous avons envisagée et requiert la synthèse par polymérisation

## L'architecture macromoléculaire

Les polymères sont des macromolécules formées d'enchaînements d'unités répétitives. Selon les techniques de polymérisation utilisées, les structures de ces macromolécules peuvent être variées. Ainsi, on distingue les homopolymères (formés de la même unité répétitive), des copolymères (formés d'unités répétitives différentes). De plus, à l'intérieur de ces deux grandes familles, se retrouvent des structures à blocs, à gradients, en étoile, greffées, hyperbranchées, etc.



catalytique de polyoléfines potentiellement réactives. La fonction réactive introduite sur la polyoléfine est utilisée dans un second temps pour amorcer une polymérisation plus tolérante aux fonctions portées par un monomère polaire. Cette méthode ouvre donc la voie à l'obtention de polyoléfines – greffées ou à blocs suivant la position de la fonction réactive sur la polyoléfine de départ – comportant des segments polaires [3].

La technique de polymérisation utilisée dans la seconde étape à laquelle nous nous sommes attachés est la polymérisation radicalaire parce que cette méthode de synthèse est d'une part facile à mettre en œuvre, et d'autre part, particulièrement adaptée à la polymérisation de monomères polaires au contraire des autres méthodes comme les polymérisations anionique et cationique. De plus, l'avènement des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée a permis de contrôler chimiquement les imprécisions inhérentes à la polymérisation radicalaire et d'accéder à des architectures macromoléculaires aux caractéristiques semblables à celles des polymères obtenus jusqu'alors par polymérisations ioniques vivantes.

Dans ce contexte, et fort de l'expérience du Laboratoire de chimie et procédés de polymérisation (LCPP) dans le domaine de la polymérisation catalytique des oléfines, nous avons concentré nos efforts sur la synthèse de copolymères à blocs à base de polyoléfines par passage de la polymérisation catalytique à la polymérisation radicalaire contrôlée. Dans un premier temps, il a fallu analyser les moyens les plus simples et efficaces possibles qui permettaient d'obtenir par catalyse de coordination une polyoléfine portant une fonction d'intérêt à une extrémité. Le but étant d'introduire une fonction capable de contrôler la polymérisation radicalaire d'un monomère polaire, cette analyse a été menée en la confrontant aux prérequis qu'impose la conduite d'une polymérisation radicalaire contrôlée. Cette démarche est détaillée dans une première partie. Dans un second temps, une présentation succincte de la littérature concernant la synthèse de copolymères à blocs par passage de la polymérisation catalytique à

la polymérisation radicalaire contrôlée sera présentée et permettra dans une troisième partie de situer nos travaux dans le contexte international et d'en présenter les premiers résultats.

## Commentaires préliminaires

La stratégie adoptée a consisté dans une première étape à synthétiser et isoler de la manière la plus simple et efficace qui soit une polyoléfine portant une fonction terminale qui puisse gouverner, dans un second temps, la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères polaires.

### Obtention de polyoléfines fonctionnelles par catalyse de coordination

Une polymérisation catalytique d'oléfines a lieu en présence d'un complexe de coordination. Ce complexe est un édifice chimique dans lequel un métal est plus ou moins fortement lié à des molécules organiques appelés ligands. Pour être efficace en catalyse de polymérisation, ce complexe doit de plus posséder une liaison métal-carbone : c'est alors un complexe organométallique. Du bon choix du couple métal/ligands dépendra l'efficacité de la coordination, puis de l'insertion d'une oléfine dans la liaison métal-carbone. La chaîne macromoléculaire croît donc par étapes successives de coordination/insertion d'oléfines.

Il est important d'avoir une idée précise des moyens d'accès par voie catalytique à des polyoléfines qui portent une fonction terminale réactive. Un aperçu des outils disponibles est fourni dans la *figure 1*.

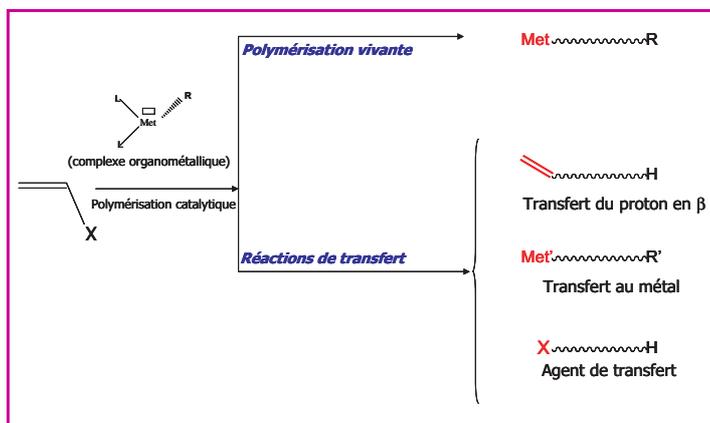


Figure 1 - Synthèse de polyoléfine portant une fonction terminale par polymérisation catalytique.

### Polymérisation vivante

Dans ce type particulier de polymérisation utilisant des complexes organométalliques, le terme catalytique est en fait abusif puisque toutes les chaînes sont liées à un complexe métallique qui assure la polymérisation de l'oléfine (Met dans la *figure 1*). Cette stratégie est très coûteuse en complexe métallique (prix du métal et du ligand).

### Réactions de transfert pendant la polymérisation catalytique

- Réaction de transfert du proton en  $\beta$  du centre métallique

Cette réaction intrinsèque au procédé de polymérisation catalytique conduit à la formation de chaînes portant un groupement vinyle ou vinylidène terminal (*figure 2a*). Une

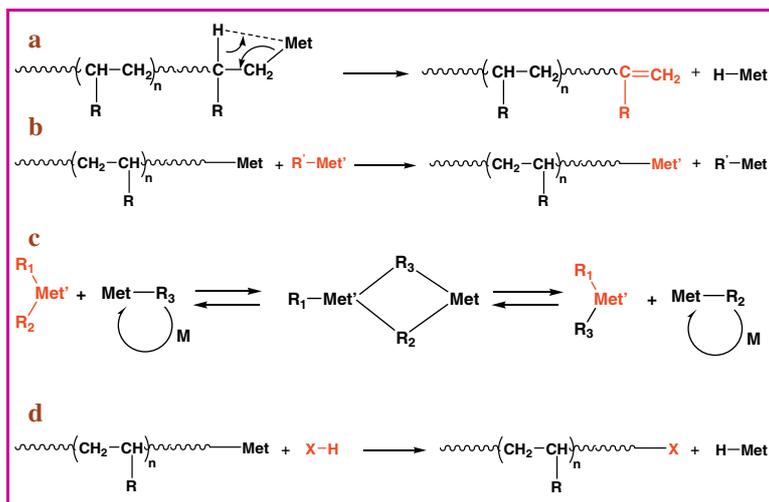


Figure 2 - a) Réaction de transfert du proton en  $\beta$  du centre métallique ; b) Réaction de transfert au métal ; c) Croissance de chaîne catalysée ; d) Utilisation d'un agent de transfert particulier.

chimie basée sur la modification de ces groupements peut alors être entreprise pour introduire des fonctionnalités diverses.

- Réaction de transfert au métal (figure 2b)

Comme nous l'avons déjà mentionné, la polymérisation catalytique requiert l'utilisation d'un complexe organométallique d'un métal de transition possédant une lacune de coordination et une liaison métal-carbone nécessaire aux étapes élémentaires de coordination et d'insertion qui assurent la croissance des chaînes de polymère. Cette liaison est souvent générée *in situ* par l'utilisation d'un alkyle métallique ( $\text{R}'\text{-Met}'$ , alkylaluminium, alkylmagnésium, alkylzinc...). Ces composés peuvent parfois être avantageusement utilisés comme agents de transfert. Ainsi, les chaînes une fois produites sur le complexe organométallique sont stockées sur le centre métallique correspondant (Al, Mg, Zn...) ( $\text{Met}'$  dans la figure 1). Des transformations chimiques basées sur la réactivité de ces liaisons carbone-métal peuvent alors être envisagées pour l'introduction de différentes fonctions terminales. À la différence de la polymérisation vivante, cette stratégie est catalytique par rapport au complexe organométallique utilisé. Si le transfert est lent et irréversible, un mélange de chaînes liées au métal et d'alkyles métalliques n'ayant pas réagi est obtenu en fin de polymérisation. Ainsi, la chimie qui peut être entreprise dans un second temps pour introduire une fonction d'intérêt conduira à un mélange de chaînes de polymères visées et de molécules organiques qu'il faudra éliminer. L'agent de fonctionnalisation devra donc être bon marché (par exemple l'oxygène pour la synthèse de groupements hydroxyle terminaux).

- Croissance catalysée de chaîne (« catalyzed chain growth »)

Il s'agit d'un cas particulier de transfert au métal pour lequel la réaction de transfert est rapide et réversible (figure 2c). Dans un système de polymérisation basée sur une croissance catalysée, toutes les chaînes de polymères sont transférées sur l'alkyle métallique. Tout se passe comme si le centre actif catalysait la croissance de la chaîne polymère sur un autre métal (Al, Mg, Zn). Le centre actif est le lieu où se déroulent les étapes de coordination et d'insertion de l'oléfine. Des polyoléfines présentant une distribution des masses molaires étroites et symétriques sont ainsi obtenues. Cette technique est en fait un outil pertinent pour la synthèse

de polyoléfines liées à un métal. Des groupes fonctionnels peuvent alors être introduits à l'extrémité des chaînes en tirant avantage de la réactivité de la liaison métal-carbone.

- Utilisation d'agents de transfert particuliers (figure 2d)

Des agents d'hydroboration ou hydrosilylation peuvent être utilisés. Néanmoins, ces molécules réagissent également avec les alkyles métalliques utilisés généralement pour alkyler le précurseur catalytique et nettoyer le milieu de polymérisation. Afin d'éviter l'addition de ce type d'espèces organométalliques dans le milieu de polymérisation, cette stratégie nécessite la préparation préalable d'un complexe de coordination alkyle. Ceci pose un certain nombre de problèmes pratiques (synthèse multi-étapes, stabilité des complexes alkylés).

### Principe général de la polymérisation radicalaire contrôlée

La polymérisation radicalaire génère chaque année plusieurs millions de tonnes d'homopolymères et copolymères vinyliques. Les raisons de cette adoption à grande échelle par l'industrie résident principalement dans la relative facilité de mise en œuvre de la technique et la tolérance des centres actifs intervenant dans cette technique – les radicaux – envers de nombreux groupes fonctionnels. En contrepartie, ces radicaux sont extrêmement réactifs. Cette réactivité est à l'origine de deux de leurs modes de désactivation, les réactions de transfert et de terminaison, opérant de manière incontrôlable, simultanée et tout au long de la polymérisation, et conduisant à l'arrêt de la croissance des chaînes. Ces réactions parasites ont pour conséquence une double hétérogénéité de masses molaires et de fonctionnalité terminale des chaînes macromoléculaires. Le principe de la polymérisation radicalaire contrôlée repose sur l'addition dans un milieu de polymérisation radicalaire d'un composé (agent de contrôle) qui va réagir de manière prépondérante sur les radicaux en croissance dans une réaction de *transfert réversible* ou de *terminaison réversible* (figure 3). Cette réversibilité permet au centre actif radicalaire d'être régénéré et d'ajouter du monomère tant que celui-ci est présent dans le milieu, tout en le préservant des réactions irréversibles de transfert et de terminaison. C'est l'instauration de cet équilibre centre actif/dormant qui permet le contrôle de la polymérisation. Si de plus, toutes les chaînes ont été amorcées de manière simultanée, les chaînes de polymère produites auront toutes la même masse molaire.

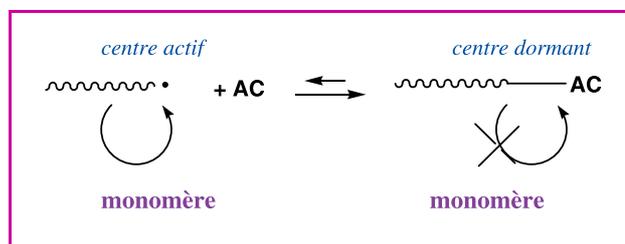


Figure 3 - Équilibre entre centres actifs et centres dormants en polymérisation radicalaire contrôlée.

AC : agent de contrôle.

Les trois techniques de polymérisation radicalaire contrôlée les plus étudiées à ce jour sont la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (« nitroxide mediated polymerization », NMP) [4], par transfert d'atome (« atom transfer radical polymerization, ATRP ») [5-6], par transfert

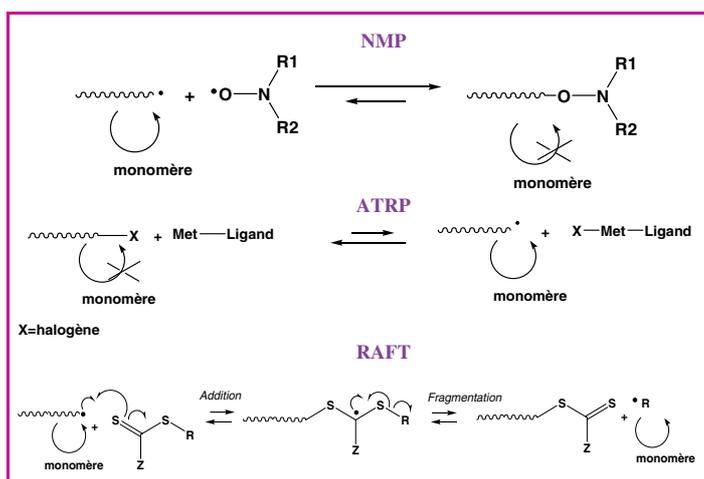


Figure 4 - Les différents types de polymérisations radicalaires contrôlées.

réversible de chaîne par addition-fragmentation (« reversible addition-fragmentation chain transfert, RAFT) [7-9]. Les équilibres mis en jeu dans ces techniques sont très brièvement décrits dans la figure 4.

Les différents types de polymérisation radicalaire contrôlée peuvent être classés suivant la nature de la réaction impliquée entre l'agent de contrôle et les radicaux (figure 4).

- Réaction de terminaison réversible

C'est le cas de la NMP pour laquelle l'agent de contrôle est un nitroxyde, radical stable qui est capable de se combiner de manière réversible avec les radicaux propageants. L'ATRP est elle aussi basée sur un contrôle par terminaison réversible d'après une réaction connue de longue date en chimie organique : l'effet Kharash, plus récemment redéfini sous le terme ATRA (addition radicalaire par transfert d'atome) et qui, dans un premier temps a été transformée en une vraie réaction de polymérisation, certes non vivante [10-11]. L'ATRP utilise une réaction de transfert d'un atome d'halogène par le biais d'un complexe de coordination qui active de manière réversible une chaîne de polymère dormante.

- Réaction de transfert réversible

L'approche est ici différente et se base sur un transfert réversible. La technique RAFT basée sur ce principe requiert l'utilisation d'agents de transfert réversibles de chaînes comportant une fonction thio thiocarbonyle (Z-C(=S)-S-R).

Selon le mode de contrôle de la polymérisation (transfert ou terminaison réversible), les polymères produits sont fonctionnalisés de manière terminale par une alcoxyamine (NMP), un halogène (ATRP), ou un composé thio thiocarbonylé (RAFT), et peuvent donc constituer à leur tour des agents de contrôle pour la polymérisation d'un second monomère, permettant la synthèse de copolymères à blocs.

On comprend alors que l'introduction par voie chimique de ces agents de contrôle à l'extrémité de chaînes de polymère (par exemple de polyoléfines), qui ne peuvent pas être obtenues par polymérisation radicalaire – et encore moins radicalaire contrôlée –, revêt un intérêt de premier plan. En effet, les macromolécules résultantes pourraient alors servir de macro-agent de contrôle pour la polymérisation radicalaire contrôlée d'une large gamme de monomères et conduire à des copolymères à blocs originaux. C'est dans ce contexte, et dans le but de mettre à profit la tolérance de la polymérisation radicalaire vis-à-vis des monomères polaires, que nous avons entrepris d'introduire ces agents de contrôle

à l'extrémité de chaînes de polyoléfines (polyéthylène dans notre cas).

## De la littérature...

Pour mieux comprendre les motivations qui nous ont conduits à la stratégie qui sera mentionnée dans le chapitre suivant, nous avons choisi de décrire brièvement les résultats de la littérature concernant l'élaboration des copolymères à blocs par passage de la polymérisation catalytique à la polymérisation radicalaire contrôlée, en classant ces travaux en fonction du mode d'obtention de la polyoléfine de départ. Il s'agit en fait de la classification mentionnée dans le paragraphe des « commentaires préliminaires ». Il est intéressant de remarquer que la stratégie très coûteuse en métal « catalyseur », qui consiste à isoler une polyoléfine portant une fonction terminale d'intérêt en utilisant la polymérisation catalytique vivante, n'a pas été reportée. Les autres stratégies d'obtention de polyoléfines ont été préférées.

## Utilisation d'agents de transfert particuliers

### Agents de transfert à base de bore

Chung *et al.* ont mis en évidence que les composés à base de bore comme ceux décrits dans la figure 5 étaient des agents de transfert efficaces en polymérisation de l'éthylène ou du propylène par des catalyseurs métallocène [12-13]. Le même constat a été établi pour la copolymérisation de l'éthylène avec le styrène ou l'octène.

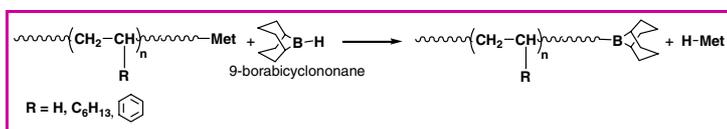


Figure 5 - Utilisation d'agents de transfert à base de bore lors de la copolymérisation de l'éthylène avec le styrène ou l'octène.

Ainsi, des polyoléfines portant un groupe terminal borane ont pu être isolées. Ce groupe terminal présente la particularité de pouvoir s'oxyder en présence d'oxygène (figure 6). Le lien C-O-O-B formé entre la polyoléfine et son extrémité est un lien faible qui peut se rompre de manière réversible sous l'effet de la température et gouverner ainsi une polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible. Cette propriété a été mise à profit pour produire des copolymères à blocs poly(éthylène-*b*-méthacrylate de méthyle) [12], poly(propylène-*b*-méthacrylate de méthyle) [13-14], poly(propylène-*b*-acrylate de *n*-butyle) et poly(propylène-*b*-styrène) [15].

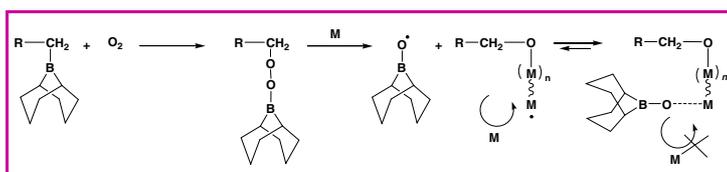


Figure 6 - Polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible à l'aide de dérivés à base de bore.

M : monomère, R : alkyle.

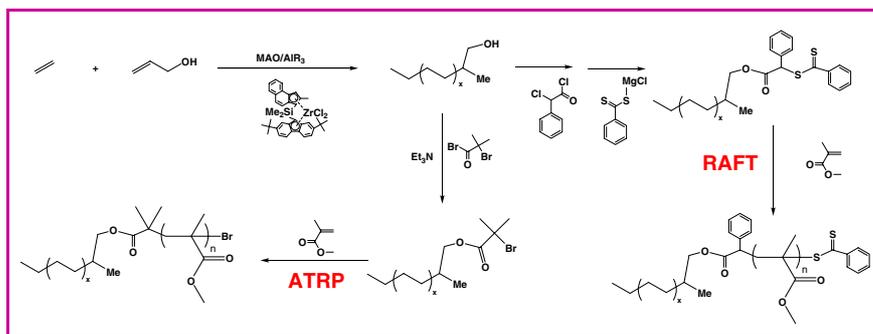


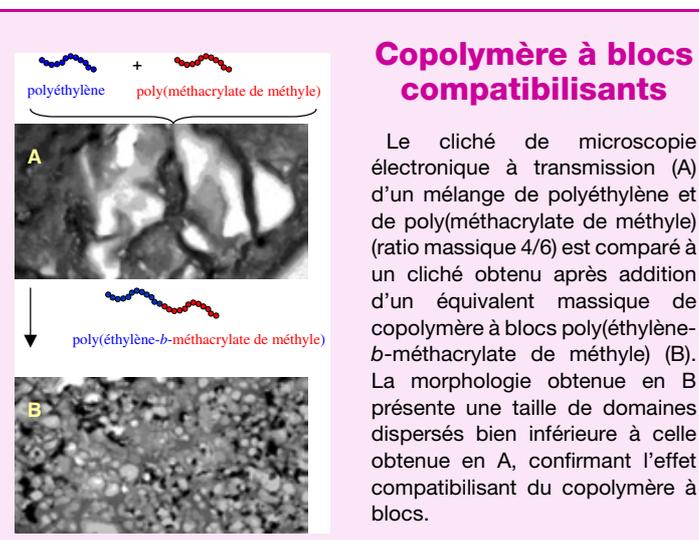
Figure 7 - Utilisation d'alcool vinylique et de trialkylaluminium en tant qu'agents de transfert lors de la polymérisation de l'éthylène. Fonctionnalisation de la polyoléfine résultante en macro-agent de contrôle d'ATRP ou macro-agent de RAFT.

### Agents de transfert mixtes (alcool allylique et trialkylaluminium) (figure 7)

L'équipe de Kashiwa s'est intéressée à l'utilisation d'agents de transfert qui permettent de générer des fonctions terminales hydroxyle [16]. En effet, ces dernières peuvent être assez facilement transformées en groupements comportant des halogénures qui sont susceptibles d'être utilisés pour contrôler la polymérisation de type ATRP [17-19].

La polymérisation de l'oléfine par un système catalytique métallocène/méthylaluminoxane (MAO) en présence d'alcool allylique ou d'undécène et d'un trialkylaluminium adéquat permet d'obtenir sélectivement une fonction alcool en bout de chaîne de polyéthylène. Puis la réaction entre le bromure de 2-bromoisobutyryle et les chaînes de polyéthylène portant une fonction hydroxyle terminale en présence de triéthylamine conduit à l'obtention de macro-agents de contrôle à base de polyéthylène efficaces pour l'ATRP du méthacrylate de méthyle [17]. À l'aide de la même polyoléfine hydroxylée, une fonction dithioester a également été très récemment introduite par l'équipe de Kashiwa à l'aide d'une chimie en plusieurs étapes [20]. La polymérisation RAFT du méthacrylate de méthyle a là aussi été entreprise.

Le copolymère à blocs poly(éthylène-*b*-méthacrylate de méthyle) ainsi obtenu a été ajouté à un mélange de polyéthylène et de poly(méthacrylate de méthyle). L'analyse par microscopie électronique à transmission a permis de démontrer les propriétés compatibilisantes dans un mélange de polymères du produit obtenu.



### Copolymère à blocs compatibilisants

Le cliché de microscopie électronique à transmission (A) d'un mélange de polyéthylène et de poly(méthacrylate de méthyle) (ratio massique 4/6) est comparé à un cliché obtenu après addition d'un équivalent massique de copolymère à blocs poly(éthylène-*b*-méthacrylate de méthyle) (B). La morphologie obtenue en B présente une taille de domaines dispersés bien inférieure à celle obtenue en A, confirmant l'effet compatibilisant du copolymère à blocs.

### Réaction de transfert du proton en $\beta$ du centre métallique

Lorsque le propylène se polymérise en présence de catalyseurs métallocène, le mode principal de terminaison des chaînes se fait par élimination du proton en position  $\beta$  du centre actif. Les chaînes de polypropylène qui en résultent sont de ce fait majoritairement fonctionnalisées à une extrémité par un groupe vinyldène (figure 8). Matyjaszewski *et al.* ont mis à profit la réactivité de ce groupement dans une réaction d'hydro-silylation suivie d'une réduction par  $\text{LiAlH}_4$  [21]. La fonction  $\text{SiH}$  ainsi générée peut alors réagir sur le 2-bromoisobutyrate d'allyle pour former un macro-agent de contrôle pour l'ATRP (figure 8A). Des variantes à cette stratégie ont également été développées en synthétisant par exemple un composé, le 1-(2-bromoisobutyroxy) propyltétraméthylsiloxane (BTDS, figure 8B), capable de fournir directement après réaction avec le groupement vinyldène porté par des chaînes de polypropylène, la fonction 2-bromoisobutyrate nécessaire pour l'ATRP. Cette stratégie requiert la synthèse préalable du BTDS. Dans une seconde étape, le contrôle de la polymérisation du méthacrylate de méthyle ou de l'acrylate de *n*-butyle a permis aux auteurs d'isoler des copolymères à blocs poly(propylène-*b*-méthacrylate de méthyle) ou poly(propylène-*b*-acrylate de *n*-butyle).

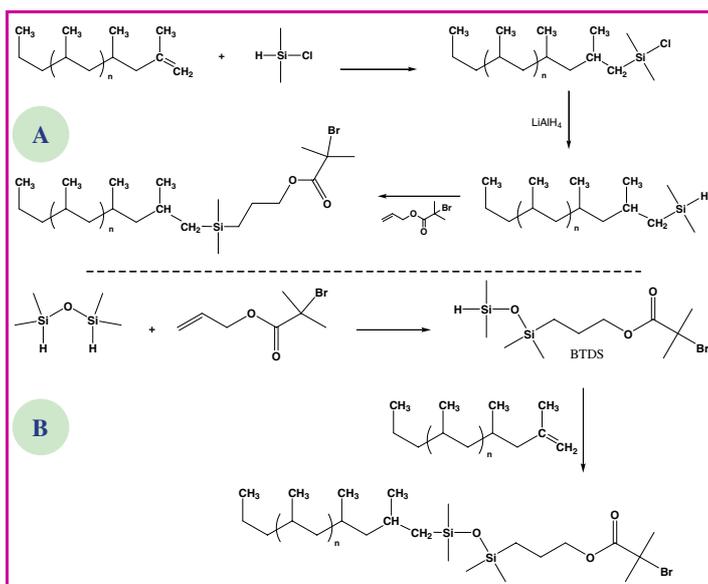


Figure 8 - Différentes voies d'obtention de macro-agents de contrôle d'ATRP à base de polypropylène par chimie sur la double liaison vinyldène terminale.

Matyjaszewski *et al.* ont alors proposé une stratégie plus directe pour fonctionnaliser des chaînes de polyéthylène [22]. À l'instar du propylène, l'éthylène polymérisé à l'aide de catalyseurs phénoxyimine de zirconium conduit principalement à un mode de terminaison de chaîne par transfert de proton en  $\beta$ . Ainsi, des chaînes de polyéthylène portant des doubles liaisons vinyle terminales peuvent être isolées. En présence d'acide trifluorométhanesulfonique et d'acide 2-bromopropanoïque (figure 9), des macro-agents de contrôle d'ATRP sont obtenus et utilisés pour la synthèse de poly(éthylène-*b*-méthacrylate de méthyle), poly(éthylène-*b*-acrylate de *n*-butyle) et poly(éthylène-*b*-styrène). Cette

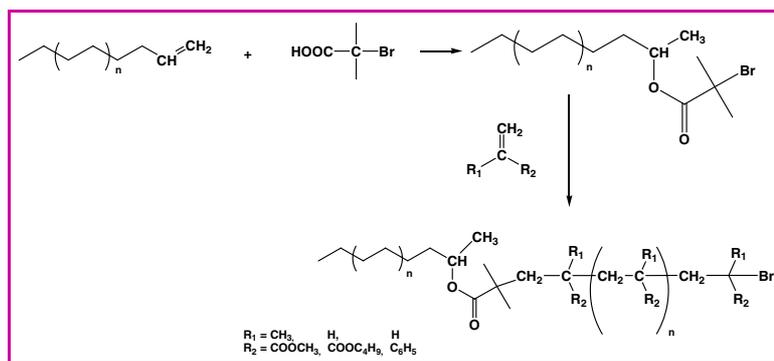


Figure 9 - Synthèse de macro-agents de contrôle d'ATRP à base de polyéthylène par chimie sur la double liaison vinyle terminale.

stratégie, qui conduit à 75 % de fonctionnalisation, permet de réduire le nombre d'étapes de chimie, mais les temps de polymérisation lors de l'étape d'ATRP restent longs.

### Croissance de chaîne catalysée

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la croissance de chaîne catalysée est un cas particulier de réaction de transfert au métal qui est rapide et réversible (figure 2c). Ainsi, les chaînes additionnent du monomère un temps sur le centre actif (métal polymérisant) puis sont stockées sur le métal transférant. La réaction de transfert étant réversible, ce cycle croissance/stockage se produit tout au long de la polymérisation sur l'ensemble des chaînes présentes. En fin de polymérisation, les chaînes ont statistiquement vécu la même histoire et présentent donc des masses molaires très proches les unes des autres. Le métal transférant étant utilisé en large excès par rapport au métal polymérisant, cette masse molaire est fixée a priori par le rapport molaire monomère consommé/métal transférant. De plus, l'ensemble des chaînes est fixé par une extrémité au métal transférant, si bien qu'une chimie sur cette liaison carbone-métal peut facilement être réalisée. C'est ce que Matyjaszewski *et al.* ont envisagé en utilisant un système de polymérisation de l'éthylène par un complexe organométallique à base de fer [23]. L'agent de transfert métallique utilisé est le diéthylzinc [24-25]. En fin de polymérisation, les dipolyéthylénylzinc produits sont oxydés à 100 °C avec de l'air sec et hydrolysés avec HCl (figure 10). Les polyéthylènes fonctionnalisés à une extrémité par une fonction hydroxyle sont alors traités par du bromure de 2-bromo-2-méthylpropionyle en présence de triéthylamine. Disposant de ces macro-agents de contrôle d'ATRP, du poly(éthylène-*b*-acrylate de *n*-butyle) et du poly(éthylène-*b*-acrylate de *t*-butyle) ont été obtenus.

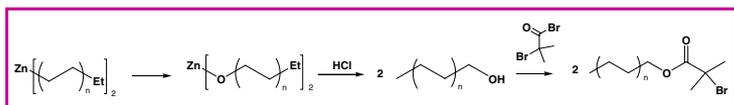


Figure 10 - Synthèse de macro-agents de contrôle d'ATRP à base de polyéthylène obtenu par croissance de chaîne.

### ... à nos travaux

Développée en parallèle par Matyjaszewski *et al.*, la fonctionnalisation de polyoléfines en utilisant la croissance de chaîne catalysée nous est apparue comme une technique de

choix pour la fonctionnalisation de chaîne de polyéthylène. Elle présente en effet le double avantage de polymériser l'éthylène dans de vraies conditions de polymérisation catalytique – à la différence d'une polymérisation vivante – et de permettre la synthèse de chaînes de polymères dont la masse molaire est fixée a priori. Le système de polymérisation de l'éthylène qui a retenu notre attention est celui décrit par Mortreux *et al.* en 1996, qui utilise des complexes à base de lanthanides (Nd [26], Sm [27]) en combinaison avec un dialkylmagnésium. Par rapport aux complexes de fer utilisés par Matyjaszewski *et al.*, ce système présente l'avantage supplémentaire de ne pas nécessiter l'utilisation d'alkylaluminium. En effet, le complexe est alkylé *in situ* par le dialkylmagnésium. L'expérience du LCPP dans le domaine de la copolymérisation des diènes et des oléfines à l'aide de systèmes de polymérisation

similaires nous a permis de mettre en place la polymérisation de l'éthylène par le complexe à base de néodyme (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NdCl<sub>2</sub>Li(OEt)<sub>2</sub> en présence de butyloctylmagnésium et de synthétiser des composés dipolyéthylénylmagnésium (Mg(PE)<sub>2</sub>), conformément au mécanisme de transfert réversible présenté plus haut. La liaison carbone-magnésium est particulièrement attractive puisqu'elle est à l'origine de nombreuses réactions chimiques connues impliquant des réactifs de Grignard. C'est ainsi que par exemple, l'une des voies d'accès aux alcoxyamines – agents de contrôle dans la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes – fait appel à des réactions entre un nitroxyde et un réactif de Grignard RMgX [28]. De même, des composés thio thiocarbonylés – agents de contrôle en polymérisation RAFT – peuvent être obtenus en faisant réagir un réactif de Grignard RMgX sur un disulfure (figure 11) [29].

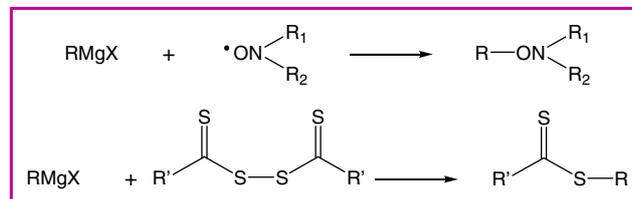


Figure 11 - Utilisation d'organomagnésien pour la synthèse d'alkoxyamines ou de composés thio thiocarbonylés.

Au regard de la littérature décrite plus haut, il s'avère que l'introduction à l'extrémité de polyoléfines de groupements capables de contrôler une polymérisation radicalaire par les nitroxydes ou par le procédé RAFT n'avait pas encore été réalisée. À l'aide du système de polymérisation de l'éthylène mentionné, nous avons donc entrepris d'introduire à l'extrémité de chaînes de polyéthylène des alcoxyamines et des composés thio thiocarbonylés (figure 12).

En transposant simplement les données de la littérature de chimie organique à notre chimie macromoléculaire, très rapidement et à notre agréable surprise, des chaînes de polyéthylène portant une alcoxyamine terminale à base de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-*N*-oxyde (TEMPO) [30] ou de 4-[(2,2-diméthyl-4-(*N*-tert-butyl-*N*-(1-diéthoxyphosphoryl)-2,2-diméthylpropyl)aminoxyle (DEPN) (nitroxydes commerciaux) ont pu être isolées. De même, l'introduction de fonction dithiocarbamate, dithiocarbonate, dithioester (-R' = -N(Et)<sub>2</sub>, -O(Et)<sub>2</sub>, -Ph, dans la figure 12 respectivement) s'est avérée possible [31].

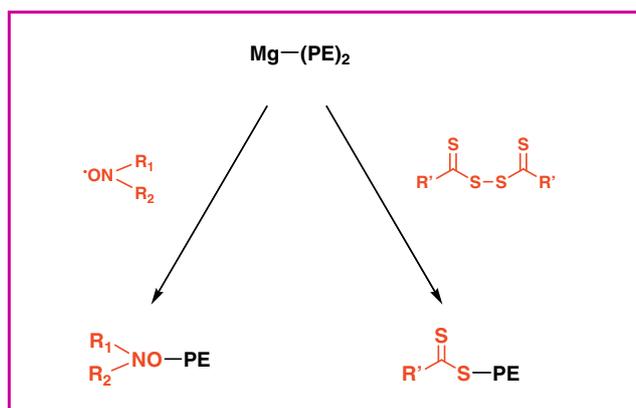


Figure 12 - Stratégies d'introduction d'alkoxyamine et de composés thio thiocarbonylés à l'extrémité de chaînes de polyéthylène.

Cependant, cette première série de composés ne présente pas les critères requis pour constituer des agents de contrôle efficaces en polymérisation radicalaire contrôlée. Pour les deux macroalkoxyamines à base de polyéthylène (PE-TEMPO et PE-DEPN), la liaison *n*-alkyl-oxygène qui doit se rompre homolytiquement sous l'effet de la température et de manière réversible pour assurer un bon contrôle de la polymérisation radicalaire (figure 4) est extrêmement forte et une coupure concomitante de la liaison oxygène-azote est souvent observée. Cependant, la simplicité de la technique de fonctionnalisation qui ne requiert que l'addition au moment voulu de l'agent de fonctionnalisation dans le milieu de polymérisation de l'éthylène nous a conduits à adapter cette chimie pour obtenir des agents de contrôle efficaces. C'est ainsi que les nitroxydes originaux DD1 et DD2 (figure 13) ont été imaginés et synthétisés par l'équipe « Chimie radicalaire organique et polymères de spécialité » (Marseille) à l'aide d'une chimie simple et ne recourant qu'à des produits commerciaux (hydroxy-TEMPO, BlocBuilder®, acrylate de *n*-butyle, styrène).

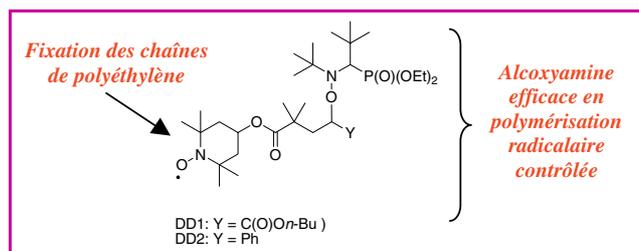


Figure 13 - Nitroxydes synthétisés et utilisés pour fonctionnaliser des chaînes de polyéthylène.

L'utilisation de ces composés nous a permis d'ancrer à l'aide du fragment TEMPO des chaînes de polyéthylène par un lien fort et de mettre à profit l'efficacité reconnue en polymérisation radicalaire contrôlée de l'alkoxyamine à base de DEPN située à l'autre extrémité de la molécule.

L'utilisation de composés thio thiocarbonylés (Z-C(=S)-S-R) en polymérisation RAFT impose certaines conditions quant à la nature chimique et électronique des substituants Z et R. Z doit activer la double liaison C=S vis-à-vis de l'attaque de radicaux et stabiliser le radical intermédiaire formé pour favoriser l'étape d'addition. Par ailleurs, le groupement R doit conduire à un fragment radical qui puisse réamorcer la

polymérisation de manière efficace (figure 4). Ces critères n'étant pas (ou partiellement) remplis pour les polyéthylènes synthétisés, ils ne constituaient pas des candidats de choix pour la synthèse de copolymères à blocs. En se basant sur la littérature existante des composés thio thiocarbonylés efficaces en polymérisation RAFT, nous avons tenté de synthétiser un composé qui comporte un groupement polyéthylénylthio en tant que groupement Z. Ainsi, en adaptant notre chimie, un disulfure avec un groupement R' tertio-butylthio (figure 12) a été synthétisé et utilisé pour réagir avec du dipolyéthylénylmagnésium. Le polyéthylène-trithiocarbonate obtenu (figure 14) présentait alors toutes les caractéristiques d'un bon agent de contrôle pour la polymérisation de type RAFT.

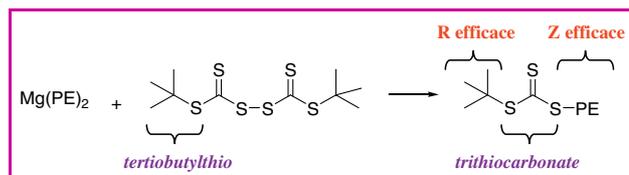


Figure 14 - Disulfure synthétisé et utilisé pour fonctionnaliser des chaînes de polyéthylène.

Enfin, la stratégie a été complètement validée en polymérisant l'acrylate de *n*-butyle par polymérisation contrôlée, soit par les nitroxydes, soit par le procédé RAFT, en présence de PE-DD2 ou PE-trithiocarbonate respectivement. Des copolymères à blocs poly(éthylène-*b*-acrylate de *n*-butyle) ont ainsi été préparés [32]. Le suivi par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) de la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle en présence de PE-DD2 ou de PE-trithiocarbonate a permis de montrer que les masses molaires augmentaient de façon linéaire avec la conversion (figure 15) et l'absence de quantité détectable de poly(acrylate de *n*-butyle).

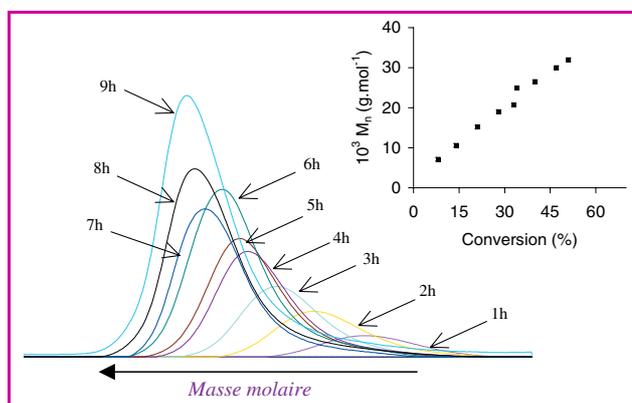


Figure 15 - Analyse par chromatographie d'exclusion stérique (éluant THF) d'échantillons prélevés à différents temps lors de la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle en présence de PE-DD2 et évolution correspondante de la masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) en fonction de la conversion.

De plus, le copolymère final a pu être extrait dans le THF grâce à une solubilité accrue apportée par le bloc poly(acrylate de *n*-butyle). Après cette extraction, la présence d'une seule population a été démontrée par l'analyse SEC. L'analyse par RMN  $^1\text{H}$  a non seulement mis en évidence la présence de résonances du polyéthylène et du poly(acrylate de *n*-butyle), mais a également permis de calculer la masse

molaire du bloc poly(acrylate de *n*-butyle) à l'aide de l'intégration de signaux caractéristiques, valeur en bon accord avec la masse molaire calculée a priori.

L'ensemble de ces résultats a permis de confirmer le caractère contrôlé de la polymérisation et la formation d'un copolymère à blocs dont la masse molaire du bloc de poly(acrylate de *n*-butyle) peut être comprise entre 3 000 et 100 000 g.mol<sup>-1</sup>. Si la taille du bloc polyéthylène reste encore limitée ( $500 < M_n < 2\,000$  g.mol<sup>-1</sup>)<sup>(1)</sup>, des mesures d'analyse thermique ont permis de montrer qu'elle est suffisante pour conférer au copolymère à blocs une phase cristalline, laissant entrevoir une utilisation en tant que compatibilisant dans des mélanges de polymères.

## Conclusions

La difficulté à faire coexister des polymères polaires et des polyoléfines complètement apolaires constitue un frein à une utilisation plus large de ces derniers matériaux aux propriétés multiples reconnues. Les techniques de synthèse qui permettent d'obtenir ces deux types de polymères – la polymérisation radicalaire et la polymérisation catalytique – ne peuvent pas à ce jour être utilisées de manière simultanée dans un même réacteur. En effet, l'extrême sensibilité de l'une à toute impureté polaire est incompatible avec la grande tolérance de l'autre à une multitude de fonctionnalités. L'idée d'une utilisation successive de ces deux techniques, permettant ainsi d'en utiliser les meilleurs attributs, pour *attacher* polymères polaires et polyoléfines apparaît alors comme une alternative intéressante dont le succès peut conduire à des matériaux aux propriétés étendues.

Cet état des connaissances est dédié à la synthèse de copolymères à blocs par utilisation successive de la polymérisation catalytique et de la polymérisation radicalaire contrôlée. Il a pour objectif de décrire les outils de synthèses

chimiques disponibles à ce jour pour désigner dans un premier temps par polymérisation catalytique et de manière précise des polyoléfines utilisables dans un deuxième temps pour gouverner une polymérisation radicalaire contrôlée (tableau I).

L'utilisation d'agents de transfert, la réaction d'abstraction du proton en  $\beta$  et la croissance de chaîne catalysée ont été mises à profit en polymérisation catalytique pour synthétiser des polyoléfines qui portent une fonction d'intérêt à une extrémité. La modification chimique de cette dernière a permis l'introduction de fonctionnalités plus élaborées, indispensables au contrôle d'une polymérisation radicalaire.

L'originalité de nos travaux s'est inscrite dans une double optique : l'utilisation d'un système de polymérisation catalytique qui permette d'obtenir des polyoléfines aux caractéristiques macromoléculaires bien définies – *croissance de chaînes de polyéthylène sur du magnésium catalysée par un complexe à base de néodyme* –, et la mise en place d'une chimie de fonctionnalisation de l'extrémité des chaînes simple et efficace, permettant le contrôle de la polymérisation radicalaire par des procédés non encore explorés dans ce cadre – *les polymérisations radicalaires contrôlées par les nitroxydes et par le procédé RAFT*. La stratégie est validée puisque des copolymères à blocs poly(éthylène-*b*-acrylate de *n*-butyle) ont pu être obtenus. Nos efforts sont désormais concentrés sur l'exploitation de cette stratégie, notamment en polymérisant une gamme de monomères variés et en portant un regard plus prononcé sur les propriétés des matériaux résultants.

## Remerciements

D'après le CNRS, « la médaille de bronze récompense le premier travail d'un chercheur, qui fait de lui un spécialiste de talent dans son domaine. Cette récompense représente un

Tableau I -Récapitulatif des outils de synthèse disponibles pour l'introduction par polymérisation catalytique de groupements d'intérêts à l'extrémité des polyoléfines. Application à l'introduction de fonctionnalités pour la polymérisation radicalaire contrôlée.

<sup>a</sup> PRC = polymérisation radicalaire contrôlée ; <sup>b</sup> E = éthylène, P = propylène, MMA = méthacrylate de méthyle, ABu = acrylate de *n*-butyle, A<sup>t</sup>Bu = acrylate de *t*-butyle, S = styrène.

Technique de fonctionnalisation de la polyoléfine						
	Agent de transfert	Réaction de transfert du proton en $\beta$		Croissance de chaîne catalysée		
Après polymérisation catalytique					$Zn \left[ \left( \text{CH}_2 \right)_n \text{Et} \right]_2$	$Mg \left[ \left( \text{CH}_2 \right)_n \text{Et} \right]_2$
Mode d'introduction de la fonction d'intérêt pour la PRC <sup>a</sup>	Chimie	Chimie	Chimie	Chimie	Chimie	In situ
Polyoléfine résultante						
Technique de PRC	Terminaison réversible	ATRP et RAFT	ATRP	ATRP	ATRP	NMP et RAFT
Après PRC <sup>b</sup>	poly(E- <i>b</i> -MMA), poly(P- <i>b</i> -MMA), poly(P- <i>b</i> -ABu), poly(P- <i>b</i> -S)	poly(E- <i>b</i> -MMA)	poly(P- <i>b</i> -ABu), poly(P- <i>b</i> -MMA)	poly(E- <i>b</i> -MMA), poly(E- <i>b</i> -ABu), poly(E- <i>b</i> -S)	poly(E- <i>b</i> -ABu), poly(E- <i>b</i> -A <sup>t</sup> Bu)	poly(E- <i>b</i> -ABu)
Références	[12-14]	[17, 20]	[21]	[22]	[23]	[30-32]

encouragement du CNRS à poursuivre des recherches bien engagées et déjà fécondes. »

Une telle récompense ne s'obtient pas sans un environnement de travail unique et une interaction avec des personnes aux compétences variées, ce dont je bénéficie au jour le jour au LCPP. Il serait injuste de ne pas associer à cet encouragement du CNRS mes collègues de laboratoire et particulièrement son directeur, Roger Spitz, ainsi que Christophe Boisson pour la collaboration sur la thématique présentée dans cet article. Que tous trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

## Note et références

- (1) De récents résultats obtenus au laboratoire nous permettent d'accéder à des masses molaires de l'ordre de  $5\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  tout en conservant les caractéristiques d'une polymérisation de l'éthylène par croissance de chaîne catalysée.
- [1] Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart M., Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, p. 1169.
  - [2] Chung T.C., Synthesis of functional polyolefin copolymers with graft and block structures, *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, *27*, p. 39.
  - [3] Godoy Lopez R., D'Agosto F., Boisson C., Synthesis of well-defined polymer architectures by successive catalytic olefin polymerization and living/controlled polymerization reactions, *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, p. 419.
  - [4] Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E., New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 3661.
  - [5] Matyjaszewski K., Xia J., Atom transfer radical polymerization, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 2921.
  - [6] Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M., Metal-catalyzed living radical polymerization, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 3689.
  - [7] Favier A., Charreyre M.-T., Experimental requirements for an efficient control of free-radical polymerizations via the reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) process, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, *27*, p. 653.
  - [8] Perrier S., Takolpuckdee P., Macromolecular design via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2005**, *43*, p. 5347.
  - [9] Moad G., Rizzardo E., Thang S.H., Living radical polymerization by the RAFT process, *Aust. J. Chem.*, **2005**, *58*, p. 379.
  - [10] Boutevin B., From telomerization to living radical polymerization, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, p. 3235.
  - [11] Asscher M., Vofsi D., Redox transfer. V. Elementary steps. The oxidation of ferrous and cuprous chloride by carbon tetrachloride, *J. Chem. Soc. Section B: Phys. Org.*, **1968**, p. 947.
  - [12] Xu G., Chung T.C., Borane chain transfer agent in metallocene-mediated olefin polymerization. Synthesis of borane-terminated polyethylene and diblock copolymers containing polyethylene and polar polymer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 6763.
  - [13] Chung T.C., Xu G., Lu Y., Hu Y., Metallocene-mediated olefin polymerization with  $\beta$ -H chain transfer agents: synthesis of chain-end functionalized polyolefins and diblock copolymers, *Macromolecules*, **2001**, *34*, p. 8040.
  - [14] Chung T.C., Lu H.L., Janvikul W., A novel synthesis of PP-*b*-PMMA copolymers via metallocene catalysis and borane chemistry, *Polymer*, **1997**, *38*, p. 1495.
  - [15] Chung T.C., Lu H.L., Ding R.D., Synthesis of polyethylene-*g*-polystyrene and polyethylene-*g*-poly(*p*-methylstyrene) graft copolymers, *Macromolecules*, **1997**, *30*, p. 1272.
  - [16] Imuta J.-I., Kashiwa N., Toda Y., Catalytic regioselective introduction of allyl alcohol into the nonpolar polyolefins: development of one-pot synthesis of hydroxyl-capped polyolefins mediated by a new metallocene if catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 1176.
  - [17] Matsugi T., Kojoh S.-I., Kawahara N., Matsuo S., Kaneko H., Kashiwa N., Synthesis and morphology of polyethylene-block-poly(methyl methacrylate) through the combination of metallocene catalysis with living radical polymerization, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2003**, *41*, p. 3965.
  - [18] Imuta J.-I., Toda Y., Kashiwa N., New metallocene catalyst having an indenyl group and a fluorenyl group for ethylene-polar monomer copolymerization, *Chem. Lett.*, **2001**, p. 710.
  - [19] Okrasa L., Pakula T., Inoue Y., Matyjaszewski K., Morphology and thermomechanical properties of well-defined polyethylene-graft-poly(*n*-butyl acrylate) prepared by atom transfer radical polymerization, *Colloid Polym. Sci.*, **2004**, *282*, p. 844.
  - [20] Kawahara N., Kojoh S.-I., Matsuo S., Kaneko H., Matsugi T., Saito J., Kashiwa N., Synthetic method of polyethylene-poly(methyl methacrylate) (PE-PMMA) polymer hybrid via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization with functionalized polyethylene, *Polym. Bull.*, **2006**, *57*, p. 805.
  - [21] Matyjaszewski K., Saget J., Pyun J., Schlogl M., Rieger B., Synthesis of polypropylene-poly(meth)acrylate block copolymers using metallocene catalyzed processes and subsequent atom transfer radical polymerization, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **2002**, *A39*, p. 901.
  - [22] Inoue Y., Matyjaszewski K., Preparation of polyethylene block copolymers by a combination of postmetallocene catalysis of ethylene polymerization and atom transfer radical polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, *42*, p. 496.
  - [23] Kaneyoshi H., Inoue Y., Matyjaszewski K., Synthesis of block and graft copolymers with linear polyethylene segments by combination of degenerative transfer coordination polymerization and atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, **2005**, *38*, p. 5425.
  - [24] Britovsek G.J.P., Cohen S.A., Gibson V.C., van Meurs M., Iron catalyzed polyethylene chain growth on zinc: a study of the factors delineating chain transfer versus catalyzed chain growth in zinc and related metal alkyl systems, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 10701.
  - [25] Van Meurs M., Britovsek G.J.P., Gibson V.C., Cohen S.A., Polyethylene chain growth on zinc catalyzed by olefin polymerization catalysts: a comparative investigation of highly active catalyst systems across the transition series, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 9913.
  - [26] Bogaert S., Chenal T., Mortreux A., Carpentier J.-F., Unusual product distribution in ethylene oligomerization promoted by in situ ansa-chloroneodymium-dialkylmagnesium systems, *J. Mol. Cat.*, **2002**, *190*, p. 207.
  - [27] Pelletier J.-F., Mortreux A., Olonde X., Bujadoux K., Synthesis of new dialkylmagnesium compounds by living transfer ethylene oligo- and polymerization with lanthanocene catalyst, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, p. 1854.
  - [28] Nagashima T., Curran D.P., Reactions of TEMPO with alkylsamarium and other organometallic reagents, *Synlett*, **1996**, p. 330.
  - [29] Grunwell J.R., Reaction of Grignard reagents with tetramethylthiuram disulfide [yielding dithiocarbamates], *J. Org. Chem.*, **1970**, *35*, p. 1500.
  - [30] Godoy Lopez R., Boisson C., D'Agosto F., Spitz R., Boisson F., Bertin D., Tordo P., Synthesis and characterization of macroalkoxyamines based on polyethylene, *Macromolecules*, **2004**, *37*, p. 3540.
  - [31] Lopez R.G., Boisson C., D'Agosto F., Spitz R., Boisson F., Gigmes D., Bertin D., New functional polyolefins: towards a bridge between catalytic and RAFT polymerizations?, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, *27*, p. 173.
  - [32] Godoy Lopez R., Boisson C., D'Agosto F., Spitz R., Gigmes D., Bertin D., Catalyzed chain growth of polyethylene on magnesium for the synthesis of macroalkoxyamines. Application to the production of block copolymers using controlled radical polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2007**, *45*, p. 2705.



### Franck D'Agosto

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire de chimie et procédés de polymérisation (LCPP)\*.

\* LCPP, « Chimie, catalyse, polymère et procédés » (C2P2), UMR 5265 CNRS/ESCPE, Bât. 308 F, 43 bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex.  
Courriel : dagosto@lcpp.cpe.fr  
www.lcpp-cpe.com

*L'Actualité Chimique vous invite à visiter son site web*

Retrouvez la revue dès maintenant sur <http://www.lactualitechimique.org>

*Découvrez les sciences chimiques à l'interface des sciences de la vie et de la physique.*

*Consultez les brèves et archives en ligne.*