

N° ORDRE : 2706

# THÈSE

PRESENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX – I**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR

**ABRAHAM CHEMTOB**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : POLYMÈRES

---

**POLYMÉRISATION PAR MÉTATHÈSE DE CYCLO-  
OLÉFINES (ROMP) EN MILIEU DISPERSÉ**

---

Soutenue le 1<sup>er</sup> octobre 2003

*Après avis de :*

**Mr. Robert GILBERT**  
**Mr. Albert DEMONCEAU**

Professeur, Université de Sydney  
Professeur, Université de Liège

Rapporteur  
Rapporteur

*Devant la commission d'examen formée de :*

**Mr. Michel FONTANILLE**  
**Mr. Robert GILBERT**  
**Mr. Albert DEMONCEAU**  
**Mr. Etienne DUGUET**  
**Mme Valérie HÉROGUEZ**

Professeur émérite, Université Bordeaux-I  
Professeur, Université de Sydney  
Professeur, Université de Liège  
Professeur, Université Bordeaux-I  
Chargée de recherche, CNRS

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur



## Remerciements...

*Bien qu'un mémoire de thèse reste un travail individuel, ses résultats sont l'oeuvre de tout un groupe de recherche. Je tiens à remercier en ce sens, ma directrice de thèse, Valérie, pour avoir partagé avec moi un sujet de recherche passionnant. Je lui suis gré de sa générosité, de sa grande humanité ainsi que de ses idées lumineuses. Ce furent trois années de collaboration et d'amitié, cette thèse est aussi la sienne... Qu'elle trouve ici le signe de ma profonde affection.*

*Je remercie M. Yves Gnanou, notre directeur, pour son accueil au sein du LCPO et pour sa contribution à la bonne marche de ce projet. Je tiens également à mentionner la région aquitaine et le CNRS qui ont financé cette thèse et m'ont assuré de leur pleine confiance.*

*Ma reconnaissance va bien évidemment à mes rapporteurs : Robert GILBERT, professeur à l'université de Sydney et Albert DEMONCEAU, professeur à l'université de Liège. Ils ont été, eux aussi, acteurs de ce projet en me faisant l'honneur de juger ce travail et en y apportant leur expertise. Je remercie également Monsieur Fontanille qui a eu l'amabilité de juger ce travail en tant que président du jury. Je tacherai de retenir (et d'appliquer) ses conseils avisés... Merci finalement à Etienne Duguet, professeur à l'université de Bordeaux, qui m'a éclairé dans la compréhension de ce sujet.*

*Il me reste pour finir, à remercier les personnes qui ont de près ou de loin participé à ce projet. Merci à Emmanuel IBARBOURE (de très près), Arnaud LEBRETTON, Michel et Michèle SCHAPPACHER, Hervé DELEUZE, Jean Louis BOBET, Sébastien GIBANEL, Sophie GUILLAUME, Eric CLOUTET car partager ses connaissances avec un étudiant qui va à votre rencontre ne tient pas toujours de l'évidence. Mon estime et mon affection vont également aux membres de l'équipe: Damien QUEMENER, Sandra DESVERGNES et Julien BERNARD. Que les membres du LCPO sachent que j'ai passé des moments heureux et intéressants en leur compagnie. Je citerai avec amitié leurs noms : Claire, Cyrille, Frédéric, Delphine, Nadine, Nicole, Corinne, Thomas, Pierre, Cédric, Vincent, Alex, Estelle, Céline, Jérôme, Isabelle, Patrick, Xavier, Juan ainsi que tous les oubliés.*

<b><u>ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES</u></b> .....	1
<b><u>INTRODUCTION GÉNÉRALE</u></b> .....	3
<b><u>Chapitre I : BIBLIOGRAPHIE</u></b> .....	6
<b><u>Chapitre II : ROMP EN DISPERSION</u></b> .....	50
<b><u>Chapitre III : ROMP EN SUSPENSION</u></b> .....	139
<b><u>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES</u></b> .....	167
<b><u>Chapitre IV : PARTIE EXPÉRIMENTALE</u></b> .....	169

## **ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES**

Composés chimiques et analyses des polymères (par ordre alphabétique)

A : Amorceur

- $(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh$ : complexe de Grubbs de première génération.  
Bis(tricyclohexylphosphine)benzylidène ruthénium (IV) dichlorure.
- $(H_2Imes)(PCy_3)Cl_2Ru=CHPh$ : complexe de Grubbs de seconde génération (Imes : imidazol-2-ylidène).  
Tricyclohexylphosphine[1,3-bis(2,4,6-triméthyl-phényl)-4,5-dihydro-imidazol-2-ylidène][benzylidène] ruthénium(IV) dichlorure.
- $Mo(Nar)(CHC(CH_3)_2Ph)(OCCH_3(CF_3)_2)_2$  : complexe de Schrock fluoré.  
2,6-Diisopropylphénylimidoneophylidène molybdène (VI) bis(hexafluoro-*t*-butoxide)
- $RuCl_2(PPh_3)_3$  : complexe d'hydrogénation du polybuténylène.  
Tris(triphénylphosphine) ruthénium dichlorure

AMD : analyse mécanique dynamique

CaH<sub>2</sub> : hydrure de calcium

CES (SEC) : chromatographie d'exclusion stérique

CMC : concentration micellaire critique

CDCl<sub>3</sub> : chloroforme deutérié

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : dichlorométhane

COD : 1,5-cyclo-octadiène :

CPG : chromatographie en phase aqueuse

DDL (DLS) : diffusion dynamique de lumière

DSL (SLS) : diffusion statique de lumière

EtOH : éthanol

IP : indice de polymolécularité ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ )

IRTF : spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

$\overline{M}_n$  : masse molaire moyenne en nombre

$\overline{M}_w$  : masse molaire moyenne en masse

MEB (SEM) : microscopie électronique à balayage

## *Abréviations et symboles*

MET (TEM) : microscopie électronique à transmission

MO (OM) : microscopie optique

NB : norbornène

NB-PEO : macromonomère de PEO  $\alpha$ -norbornényl

NB-PS-PEO (ou NB-PS-b-PEO) : macromonomère de PS-b-PEO  $\alpha$ -norbornényl

PB : polybuténylène

PB-g-PEO : copolymère greffé de polybuténylène aux branches de PEO

PDI : indice de distribution en taille des particules ( $D_w/D_n$ )

PNB : polynorbornène

PNB-g-PEO : copolymère greffé de polynorbornène aux branches de PEO

PEO : poly(oxyde d'éthylène)

PPO : poly(oxyde de propylène)

PS : polystyrène

PS-b-PEO : copolymère à blocs de polystyrène et de poly(oxyde d'éthylène)

PVA : poly(alcool vinylique)

ROMP : Ring-Opening Metathesis Polymerization (Polymérisation par métathèse des cyclo-oléfines)

RMN (NMR) : résonance magnétique nucléaire

SDS : dodécyl sulfate de sodium ou SLS lauryl sulfate de sodium

THF : tétrahydrofurane

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Découverte en 1956, la **polymérisation par métathèse des cyclo-oléfines** (Ring-Opening Metathesis Polymerization, **ROMP**) est riche d'applications dans des domaines aussi variés que l'amortissement sonore ou mécanique, l'élaboration d'élastomères synthétiques, etc... La ROMP est une réaction atypique qui séduit notamment par sa faculté à transposer sous forme polymère l'intégralité des insaturations et fonctionnalités présentes dans le monomère de départ. A l'origine d'une nouvelle génération de matériaux polymères insaturés très performants appelés polyalcénamères, la ROMP n'a connu son véritable essor qu'au terme d'une période consacrée à élucider les mécanismes réactionnels fondamentaux suivie par celle où de nouveaux systèmes d'amorçage souples et efficaces ont été mis au point. Grâce à la conception de génération de systèmes catalytiques parfaitement définis, les équipes de Schrock [1,2], Grubbs [3] et bien d'autres [4] ont permis de faire des progrès immenses, tant par le caractère « vivant »/contrôlé des processus de polymérisation que par leur champ d'application. Cela s'est concrétisé par la synthèse de polymères à structure contrôlée [5], de copolymères greffés [6,7], de polymères cristaux liquides [5] ou la polymérisation de monomères hydrophiles ou fonctionnalisés (porteurs de sucre ou d'acide aminé) [8]. Le développement par Grubbs de **catalyseurs/amorceurs non-oxophiles**, l'**exceptionnelle tolérance** de ces complexes envers l'eau et les fonctions protiques, associée à leur **forte réactivité** constituent des **atouts** qui rendent envisageable la valorisation de la ROMP en **milieu dispersé**. La synthèse de nouveaux matériaux polymères sous forme de particules dispersées représente en effet une avancée majeure qui peut avoir des enjeux commerciaux significatifs [9]. Les processus de polymérisation en milieu dispersé tels l'émulsion ou la suspension présentent en effet un éventail d'avantages très appréciés des industriels : la possibilité de parvenir à des rendements élevés dans un temps relativement court, une faible viscosité, une bonne dissipation des calories dégagées lors de la réaction, une manipulation facilitée du polymère,...etc. Si l'on dispose à l'heure actuelle d'une multitude de références sur la polymérisation radicalaire en milieu dispersé, la *ROMP en milieu dispersé* n'est qu'à ses débuts, en tant que sujet de recherche avec moins de dix articles s'y rapportant directement.

## ***Introduction générale***

Le choix du **norbornène** (NB) et du **1,5-cyclo-octadiène** (COD) pour cette étude a été dicté d'une part par le souci d'utiliser des cyclo-oléfinés connues pour leur polymérisabilité en ROMP et d'autre part par le potentiel d'applications qu'offrent aussi bien le polynorbornène et le polybutényle. Le cœur de notre étude porte sur deux procédés de polymérisation faisant intervenir tous deux la ROMP, à savoir celui en **dispersion** et celui en **suspension**. La ROMP en dispersion est amorcée en solution organique, la précipitation des chaînes polymères provoquant dans un second temps la formation du latex; la ROMP en suspension quant à elle, permet l'élaboration de particules polymères en phase aqueuse et s'inscrit dès lors dans une démarche de valorisation industrielle de cette réaction. Un procédé de polymérisation en milieu dispersé nécessite le plus souvent l'emploi d'un stabilisant chargé de maintenir les particules formées sous une forme colloïdale et à cet égard le choix de ce dernier est déterminant : les raisons qui nous ont amenés à choisir des **stabilisants stériques réactifs** de type **macromonomère** dans cette étude sont complètement discutées. À base de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) et porteurs d'une entité polymérisable norbornényle, ces stabilisants forment une barrière protectrice à la surface du latex tout en restant reliés chimiquement au matériau polymère formé lors de la réaction. Cette incorporation covalente de l'agent de stabilisation permet notamment d'éviter les problèmes de désorption rencontrés fréquemment avec des stabilisants non réactifs. Cette étude est ainsi la première à s'intéresser aux propriétés stabilisantes conférées par un macromonomère au cours d'un processus de *ROMP en milieu dispersé*.

Dans un premier chapitre à vocation bibliographique, notre intention aura été de rappeler les concepts de base qui fondent la polymérisation par métathèse puis de positionner cette étude par rapport aux précédentes contributions dans le domaine de la *ROMP en milieu dispersé*. Dans le deuxième chapitre, nous discuterons des conditions de **polymérisation en dispersion de NB et COD** en présence de macromonomère de PEO. Les systèmes colloïdaux à base de PNB et PB obtenus lors de ces réactions ont fait l'objet d'une caractérisation soignée qui sera amplement décrite. En outre, nous aborderons des aspects tels **la stabilité des latex obtenus, l'influence de différents paramètres de réaction sur leurs caractéristiques colloïdales**, l'élaboration de **particules cœur-écorce**, la mise en place de **procédés discontinus**, la **synthèse de latex de polyéthylène (PE)** par hydrogénation des particules de polybutényle.

Quant au dernier chapitre, il est consacré à l'élaboration de particules de polybutényle dans l'eau grâce à la mise au point d'un procédé de **ROMP du cyclo-**

## ***Introduction générale***

**octadiène en suspension.** Différentes stratégies de stabilisation à partir de macromonomères de PEO ont été élaborées à cet effet.

---

<sup>1</sup> Schrock R R, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.

<sup>2</sup> Schrock R R, *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66*, 1447.

<sup>3</sup> Schwab P, Grubbs R H, Ziller J W, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.

<sup>4</sup> Demonceau A, Noels A F, Saive E, Hubert A J, *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 123.

<sup>5</sup> Maughon B R, Weck M, Mohr B, Grubbs R H, *Macromolecules* **1997**, *30*, 257.

<sup>6</sup> Lecomte P, Meccereyes D, Dubois P, Demonceau A, Noels A F, Jerome R, *Polymer Bull.* **1998**, *40*, 631.

<sup>7</sup> Héroguez V, Breunig S, Gnanou Y, Fontanille M, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4459.

<sup>8</sup> Fraser C, Grubbs R H, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7248.

<sup>9</sup> Grubbs R H, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, No. 6+7.

**Chapitre I:**  
**BIBLIOGRAPHIE**

<b><u>A) LA POLYMÉRISATION PAR MÉTATHÈSE DES CYCLO-OLÉFINES</u></b> .....	9
<i>A-1) Avant-propos sur la métathèse</i> .....	9
<i>A-2) Un bref historique de la ROMP</i> .....	11
<i>A-3) Mécanisme réactionnel</i> .....	12
<i>A-4) Considérations thermodynamiques et cinétiques sur la ROMP</i> .....	13
<i>A-5) Revue des complexes amorceurs de la ROMP</i> .....	15
<i>A-5-1) Les complexes amorceurs à composants multiples</i> .....	15
<i>A-5-2) Les métalla-cyclobutanes</i> .....	16
<i>A-5-3) Les complexes carbéniques porteurs d'une liaison métal-carbone préformée</i> .....	16
a) Une classification controversée.....	16
b) Les complexes de Fischer et de Casey.....	17
c) Les « métalla-alkylidènes ».....	18
d) Les complexes de Grubbs.....	18
e) Des stratégies d'amorçage alternatives.....	19
<b><u>B) POLYMÉRISATION PAR MÉTATHÈSE DE CYCLO-OLÉFINES EN MILIEU DISPERSÉ</u></b> .....	19
<i>B-1) Intérêt des processus de polymérisation en milieu dispersé</i> .....	20
<i>B-1-1) Polymérisation en milieu homogène</i> .....	20
<i>B-1-2) Polymérisation en milieu dispersé</i> .....	20
<i>B-2) La ROMP des cyclo-oléfinés en milieu dispersé</i> .....	22
<i>B-2-1) Des difficultés intrinsèques</i> .....	22
<i>B-2-2) Des débuts difficiles mais un avenir prometteur</i> .....	23
<i>B-2-3) Bref compte rendu des principaux procédés de polymérisation en milieu dispersé</i> .....	24
<i>B-3) Présentation des travaux sur la ROMP en milieu dispersé</i> .....	25
<i>B-3-1) Complexes amorceurs à composants multiples à base de métaux du groupe VIII</i> .....	25
a) Première ROMP en émulsion du norbornène (1965): De la faisabilité de la ROMP en milieu dispersé.....	25

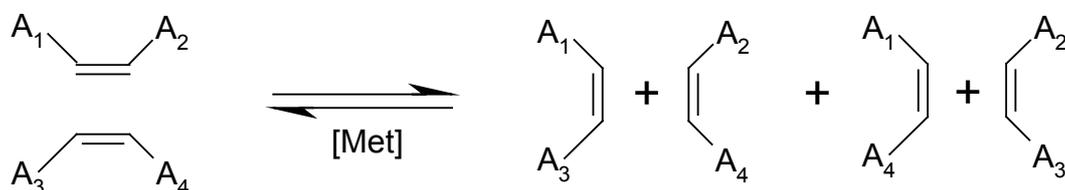
## Chapitre I : Bibliographie

b) ROMP en dispersion d'un dérivé de l'oxanorbornène (1993) : la première étude colloïdale.....	27
c) Vers l'amélioration des complexes amorceurs: les travaux de Wache (1995).....	28
B-3-2) Complexes amorceurs porteurs d'une double liaison carbone-ruthénium préformée.....	29
a) Les ROMP « aqueuses » en milieu hétérogène (1996): des systèmes imprécis mais plein d'avenir.....	30
b) ROMP en dispersion du norbornène et du 1,5-cyclo-octadiène (2000) : une première étude innovante.....	32
c) ROMP en micro-émulsion du norbornène (2001).....	32
d) ROMP en émulsion du norbornène (2001).....	33
e) Un procédé original de ROMP en mini-émulsion par Claverie (2001).....	35
B-4) Conclusion sur l'état des connaissances en ROMP hétérogène.....	36
<b><u>C) INTÉRÊT ET ENJEUX DU TRAVAIL DE THÈSE</u></b> .....	37
C-1) La ROMP en milieu dispersé: un potentiel à exploiter.....	37
C-2) Le choix des monomères.....	39
C-3) Nature de la stabilisation.....	40
C-3-1) Stabilisation stérique.....	41
C-3-2) Stabilisation réactive.....	42
C-3-3) Le choix des macromonomères.....	43
C-4) Les complexes amorceurs.....	44
C-5) Procédés en milieu dispersé.....	45
<b><u>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u></b> .....	47

A) LA POLYMERISATION PAR MÉTATHÈSE DES CYCLO-OLÉFINES

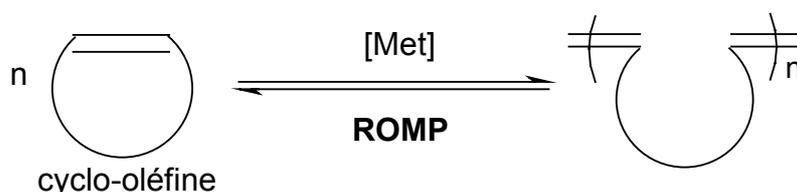
*A-1) Avant-propos sur la métathèse*

La métathèse est une réaction de transalkylidénation qui s'applique aux oléfines ainsi qu'aux alcynes. Les racines grecques MÉTA (changement) et TITHÉMIS (place) dont est étymologiquement issu le terme métathèse rendent clairement compte de l'échange de substituants qui s'opèrent entre les doubles liaisons de deux oléfines au cours de cette réaction [1] (Schéma 1). Processus réversible, la réaction de métathèse est catalysée par un système à base de métal de transition ([Met]) [2,3,4].



**Schéma 1.** *Processus de métathèse ou de transalkylidénation mettant en jeux deux oléfines ( $A_1HC=CHA_2$  et  $A_3HC=CHA_4$ )*

Appliquée aux oléfines cycliques, la réaction de métathèse induit la formation de polyalcénamères qui sont des polymères insaturés résultant de l'ouverture successive de monomères cycliques [5,6,7] (Schéma 2).



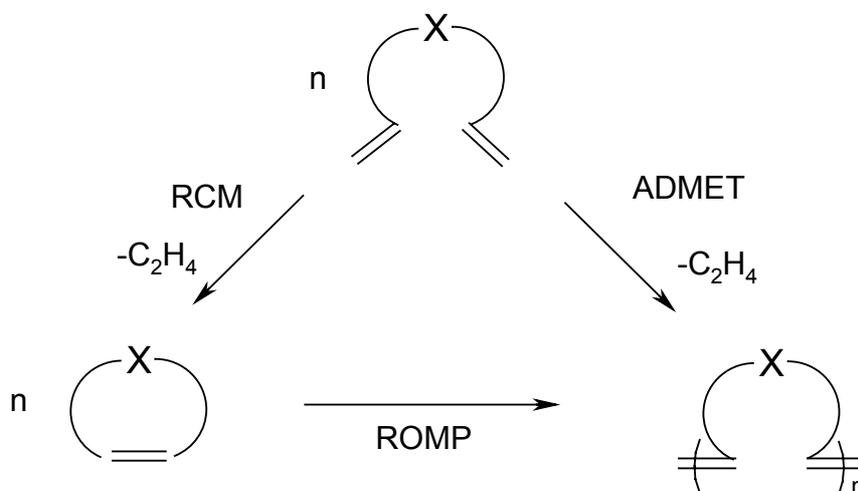
**Schéma 2.** *Processus de polymérisation par ouverture de cycle des cyclo-oléfines (ROMP)*

Ce mode de polymérisation dit « métalla-carbénique » par ouverture de cycle ou encore par métathèse de cyclo-oléfines (ROMP, « Ring-Opening Metathesis Polymerization ») est celui intéressant plus particulièrement notre étude. Herbert Eleuterio du groupe DuPont figure comme l'un des pionniers de cette réaction au milieu des années

## Chapitre I : Bibliographie

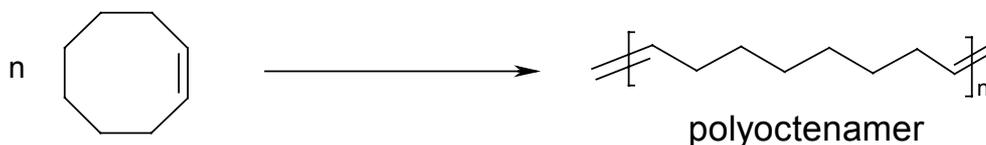
cinquante. Ignorant à l'époque ses mécanismes réactionnels, il en décrit toutefois ses effets de façon significative: « Nous avons l'impression que quelqu'un avait pris une paire de ciseaux et avait dans un premier temps ouvert la cyclo-oléfine. Il l'avait ensuite recousue en y prenant toujours le plus grand soin » [8].

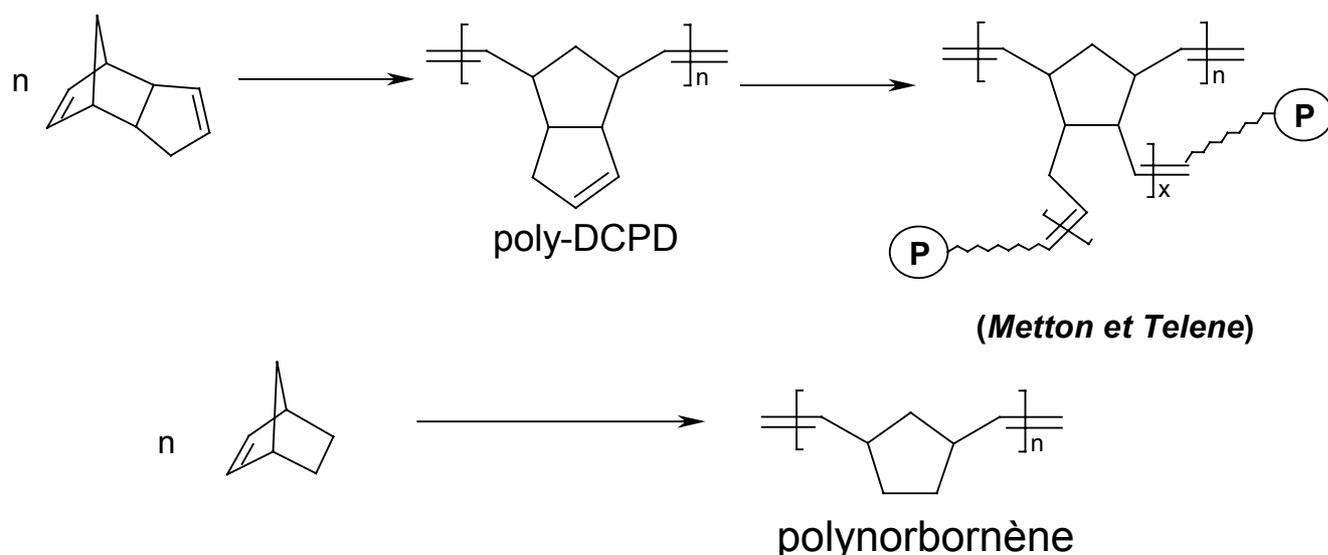
D'autres déclinaisons de la réaction de métathèse existent par ailleurs (Schéma 3). Nous citerons sans souci d'exhaustivité la polymérisation des diènes acycliques (ADMET) [9] et la métathèse par fermeture de cycle (RCM) [10] qui font notamment l'objet de nombreux travaux et approfondissements.



**Schéma 3.** Principes généraux des principales réactions de métathèse: ROMP, ADMET et RCM.

La plupart des polyalcénamères résultant de la ROMP des cyclo-oléfines appartiennent à la classe des élastomères et présentent dès lors un potentiel d'applications notable. Le polyoctenamère (VESTSNAMER®), le polynorbornène (NORSOREX®) ou encore le polydicyclopentadiène -qui n'est pas un élastomère ( poly-DCPD, TELENE® ou METTON®)- sont autant de polymères commerciaux produits industriellement suivant un processus de ROMP [11] (Schéma 4). Le NORSOREX® fut le premier polyalcénamère commercial, il est obtenu par ROMP du norbornène dans le butanol. Le poly-dicyclopentadiène commercialisé par Herculès est synthétisé et mis en forme par réaction et moulage dans un injecteur (RIM).





**Schéma 4.** Quelques exemples de polyalcénamères produits industriellement

#### **A-2) Un bref historique de la ROMP**

Les premières réactions de métathèse furent observées dès 1956 lorsque des polyalcénamères furent obtenus par polymérisation d'une cyclo-oléfine, le norbornène, en utilisant un système d'amorçage à deux composants de type Ziegler-Natta ( $\text{TiCl}_4/\text{EtMgBr}$ ) [12]. Ces premières réactions de polymérisations par métathèse, dont on ne réalisa que tardivement l'originalité, furent l'œuvre de chercheurs de l'industrie américaine qui travaillaient à l'origine sur l'amélioration des processus de polymérisation de type Ziegler. De nouveaux polymères insaturés, dont la préparation demeurait jusqu'alors impossible *via* des processus classiques de polymérisation, voient alors le jour, attirant de ce fait l'intérêt vers une classe de monomères considérée auparavant comme improductive, à savoir les cyclo-oléfines [1]. Les premiers complexes amorceurs à composants multiples et à base de métaux de transition restent proches de ceux utilisés en polymérisation Ziegler. La forte sensibilité des systèmes d'amorçage vis-à-vis des fonctions polaires, leur faible réactivité ainsi que la méconnaissance totale de la nature des centres actifs et des mécanismes réactionnels limitent à la fois la portée et les applications de la ROMP. Cet état de fait conduit à la prise de conscience qu'une valorisation de cette réaction passe nécessairement par la meilleure compréhension de ses processus d'amorçage.

La seconde « naissance » des réactions de métathèse a lieu en 1960. Peters et al. de la société pétrochimique Standard Oil rédigent un brevet sur la décomposition du propylène en un mélange d'éthylène et de butène [13]. Ils proposent alors le premier document connu

## **Chapitre I : Bibliographie**

rapportant la réaction de métathèse d'oléfines non cycliques. Aucune correspondance n'est alors envisagée avec la ROMP tant les conditions et produits de réaction semblent divergés. Cette réaction, qu'on supposait à tort entièrement innovante, est désignée sous le nom de « dismutation » ou « disproportion », le mot métathèse restant à l'époque anachronique.

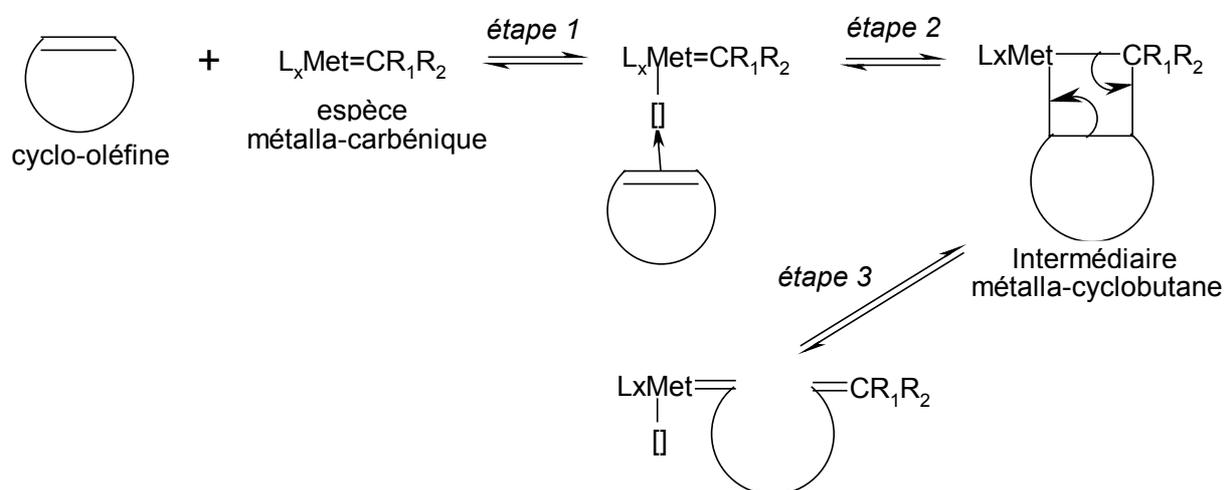
Ce n'est qu'en 1967 que Nissim Calderon fera le lien entre ces deux réactions en posant les jalons d'un premier mécanisme réactionnel [3]. Ce chercheur de la société Goodyear apporte la preuve que la polymérisation par ouverture de cycle des cyclo-oléfines et la réaction de « dismutation » des oléfines acycliques ne forment qu'une seule et même réaction qu'il désigne sous le nom évocateur de MÉTATHÈSE. Dans la continuité de ces premières travaux, Yves Chauvin et son étudiant Jean Louis Hérisson de l'Institut Français du Pétrole proposent en 1971 un mécanisme réactionnel faisant intervenir une espèce active « métalla-carbène » porteuse d'une double liaison entre le métal de transition et un atome de carbone ( $\text{Met}=\text{CR}_1\text{R}_2$ ) [14]. Katz et al. confirmeront en 1975 cette hypothèse de travail en démontrant que des complexes « métalla-carbènes » bien définis tels  $\text{W}(=\text{CPhR})(\text{CO})_5$  ( $\text{R}=\text{OEt}$ ,  $\text{Ph}$ ) sont capables, seuls d'induire la polymérisation de cyclo-oléfines [15]. Pour justifier cette nouvelle méthode d'amorçage, Katz s'expliquera en ces termes: « Si le mécanisme réactionnel métalla-carbénique proposé par Chauvin était correct, il paraissait logique que des espèces métalla-carbènes puissent servir directement de complexes amorceurs ». De l'élucidation du mécanisme soulignant le rôle privilégié joué par ces espèces métalla-carbéniques naîtra en conséquence une autre idée majeure: celle de les utiliser comme amorceurs de la ROMP.

Dès lors, de nouveaux complexes d'amorçage contenant une double liaison métal carbone préformée sont mis au point. Capables d'engendrer des centres actifs stables dans le temps et à réactivité contrôlée, ces derniers ouvrent désormais des perspectives prometteuses à la ROMP des cyclo-oléfines. Deux équipes américaines s'illustrent notamment: Schrock au MIT (Massachusetts Institute of Technology) dans les années 80 à l'origine d'une gamme de catalyseurs à base de molybdène et de tungstène [16] et Grubbs au Caltech (California Institute of Technology), instigateur de nouveaux systèmes d'amorçage à base de ruthénium stables en milieu protique au début des années 90 [17]. A la même époque, des complexes similaires sont préparés « in situ » par l'équipe belge de Demonceau [18].

### ***A-3) Mécanisme réactionnel***

## Chapitre I : Bibliographie

Le mécanisme réactionnel de la ROMP (Schéma 5) repose sur le principe de coordination-insertion du monomère sur l'espèce organo-métallique. La première étape du processus fait intervenir la coordination préalable de la cyclo-oléfine sur une orbitale vacante du métal de transition du centre actif primaire ( $L_x\text{Met}=\text{CR}_1\text{R}_2$ ) (étape 1). L'insertion de l'oléfine au sein du complexe organométallique conduit dans un deuxième temps à la formation d'un intermédiaire métalla-cyclobutane (étape 2). La rupture de ce métallacycle selon un processus de métathèse « productive » (étape 3) crée un nouveau métalla-carbène actif qui se trouve enrichi d'une unité monomère par rapport à son prédécesseur. La croissance de la chaîne polymère intervient ensuite par insertions successives de molécules monomères entre le métal de transition et la dernière unité insérée. [19,20]



**Schéma 5.** Mécanisme réactionnel du processus de ROMP

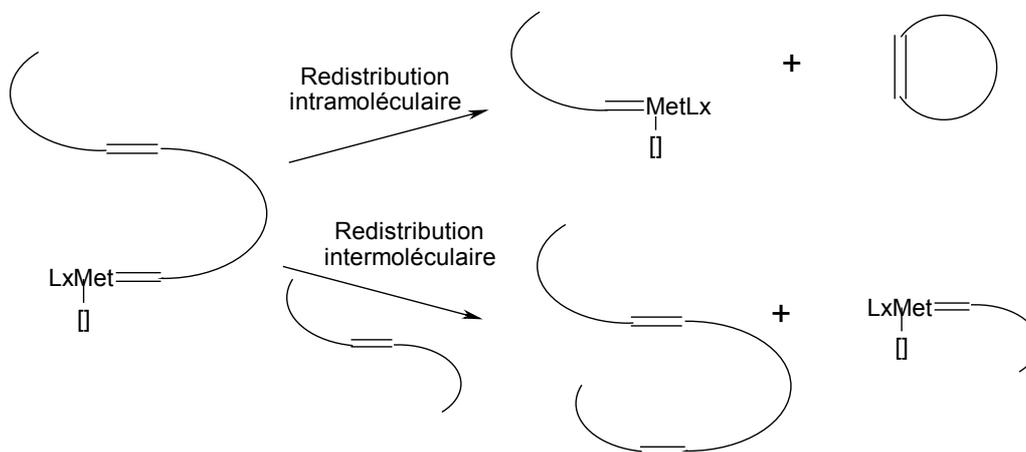
### ***A-4) Considérations thermodynamiques et cinétiques sur la ROMP***

La force motrice de la ROMP repose sur l'énergie libérée lors de l'ouverture du métallacycle. La polymérisabilité d'une cyclo-oléfine sera en conséquence gouvernée par l'énergie associée à la tension de cycle [1,21,22]. Un monomère tendu comme le norbornène sera ainsi plus facilement polymérisable que le cyclo-octène présentant une moindre tension de cycle.

Appartenant au domaine des polymérisations en chaîne, le processus de polymérisation « métalla-carbénique », outre ses étapes d'amorçage et de propagation, pourra être également le siège de réactions inopportunes de redistribution inter et intramoléculaire et de terminaison (Schéma 6) [1,23].

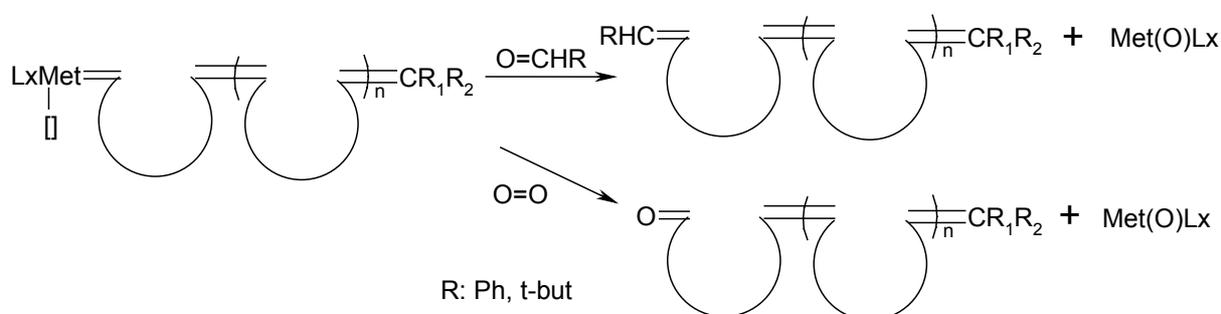
## Chapitre I : Bibliographie

- Au cours de redistributions « intrachaines », dits réactions de rétrocession (« backbiting » en anglais) et « interchaines » (« cross-metathesis » en anglais), le métalla-carbène d'une chaîne en croissance réagit avec une double liaison carbone-carbone localisée respectivement sur la même chaîne ou sur une chaîne avoisinante.



**Schéma 6.** Réactions de redistribution intra et intermoléculaire susceptibles d'intervenir lors d'un processus de ROMP.

- Quant à la réaction de terminaison, elle est activée préférentiellement par la présence d'entités carbonylées ou d'oxygène diatomique (Schéma 7). Les fonctions cétones ou aldéhydes induisant une réaction de Wittig sont les agents de terminaison les plus souvent employés. L'affinité des complexes amorceurs vis-à-vis de l'oxygène exige donc que la mise en œuvre d'un processus métalla-carbénique soit réalisée sous atmosphère anaérobie.

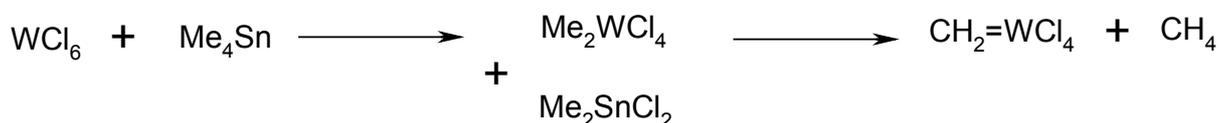


**Schéma 7.** Réactions de terminaison d'un processus de ROMP activées par des composés carbonylés ou par l'oxygène.

***A-5) Revue des complexes amorceurs de la ROMP***

Une large gamme de complexes organométalliques à base de métal de transition sont actifs en ROMP. La possibilité de caractériser la nature des centres actifs engendrés ainsi que le contrôle de leur concentration ont donné lieu à une classification en deux catégories:

- a) Les complexes amorceurs à structure « mal définie » [24]. A composants multiples, ils peuvent être de nature homogène ou hétérogène (A-5-1). L'identification des centres actifs générés « in situ » s'avère dans ce cas particulièrement difficile. Seuls quelques systèmes tels que  $WCl_6/Me_4Sn$  ont permis la mise en évidence d'espèces métalla-carbéniques par RMN du proton [25] (Schéma 8).



**Schéma 8.** *Mise en évidence des espèces actives lors d'un amorçage par  $WCl_6/Me_4Sn$*

Leur faible durée d'activité a également pour effet d'empêcher tout contrôle de la concentration en centres actifs ainsi que de limiter fortement leur efficacité. Par ailleurs, ces complexes présentent l'inconvénient de longue période d'induction.

- b) Les complexes amorceurs à « structure définie » capables de générer des centres actifs de réactivité contrôlée et stables dans le temps. Ils se scindent en deux groupes: les métalla-cyclobutanes [16] (A-5-2) et les complexes carbéniques porteurs d'une liaison métal-carbone préformée [16] (A-5-3).

***A-5-1) Les complexes amorceurs à composants multiples***

- i) Mis en œuvre dans les premières années qui suivirent la découverte de la ROMP, les complexes hétérogènes sont constitués d'oxydes de métaux de transition ( $WO_3$ ,  $MoO_3$ ...) ou de métaux carbonyles ( $Mo(CO)_6$ ,  $Re_2(CO)_{10}$ ...) adsorbés sur des supports d'alumine ( $Al_2O_3$ ) ou de silice ( $SiO_2$ ). Ils nécessitent pour certains l'ajout

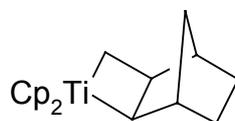
## Chapitre I : Bibliographie

d'un agent activant de type aluminique ou acide de Lewis. Leur faible efficacité est la principale raison rendant compte de leur rapide abandon [1].

- ii) Les complexes homogènes à base d'halogénures de métaux de transition ( $WCl_6$ ,  $WOCl_4$ ,  $MoCl_4$ ...) associés à des composés organométalliques jouant le rôle de co-catalyseur ( $SnMe_4$ ,  $AlEt_3$ ,  $EtAlCl_2$ ...) ont été utilisés presque exclusivement jusqu'à la fin des années soixante dix. L'espèce active métalla-carbène est générée « in situ » par une réaction de transmétallation impliquant ces deux composés. Leur faible coût allié à la simplicité de leur synthèse expliquent qu'ils aient été choisis pour la préparation des principaux polyalcénamères commerciaux [26,27].

### *A-5-2) Les métalla-cyclobutanes*

A base de titane, de tantale, d'hafnium ou de zirconium, divers métalla-cyclobutanes ont pu être isolés sous une forme stable et utilisés pour l'amorçage de la ROMP. L'exemple le plus emblématique est le titanacyclobutane, utilisé pour la polymérisation métalla-alkylidénique contrôlée du norbornène [28] (Schéma 9).



**Schéma 9.** Exemple de titanacyclobutane utilisé pour la ROMP contrôlée du norbornène  
*A-5-3) Les complexes carbéniques porteurs d'une liaison métal-carbone préformée*

#### **a) Une classification controversée**

Depuis leur découverte en 1964 par Fischer, l'usage des complexes carbéniques ( $Met=CR_1R_2$ ) s'est grandement généralisé. La variété des structures synthétisées a conduit les chercheurs à proposer une première classification reposant sur la polarité de la double liaison carbone-métal [29].

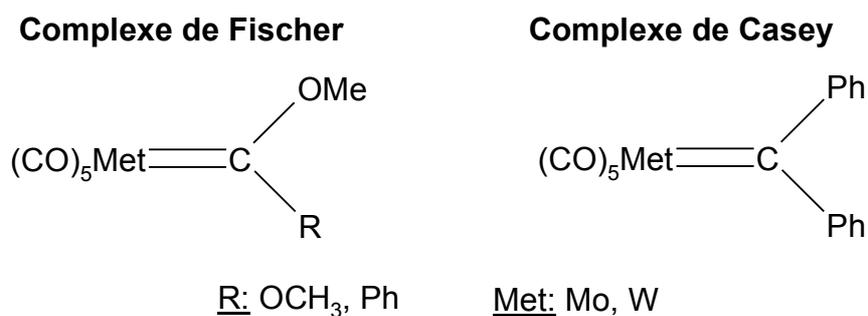
- Les **métalla-carbènes** apparaissent typiquement électrophiles ( $C^{+\delta}$ ) et disposent d'un métal de transition à faible degré d'oxydation.

- Les **métalla-alkylidènes** ont au contraire un comportement nucléophile marqué ( $C^{\delta-}$ ) avec un métal présentant un haut degré d'oxydation.

Si on identifie aujourd'hui clairement les complexes de Fischer comme des métalla-carbènes et ceux de Schrock comme des métalla-alkylidènes, il n'existe cependant pas de discontinuité entre ces deux classes d'amorceur. Ainsi de nombreux complexes carbéniques (tels ceux de Grubbs par exemple) se situent à mi-chemin entre ces deux extrêmes et ne peuvent dès lors être placés sans équivoque dans l'une ou l'autre catégorie. Pour la commodité de l'exposé, on ne se référera à la désignation « métalla-alkylidénique » que dans le cas sans ambiguïté des complexes nucléophiles de Schrock. Le reste des complexes carbéniques seront considérés (par abus de langage) comme des métalla-carbènes, les espèces actives et les mécanismes réactionnels étant quant à eux de nature métalla-carbénique.

### **b) Les complexes de Fischer et de Casey**

Les premiers systèmes d'amorçage à structure définie contenant une double liaison métal-carbone ont constitué la classe des complexes de Fischer [30] et de Casey [31] (Schéma 10).



**Schéma 10.** Structures des complexes amorceurs de type Fischer et Casey

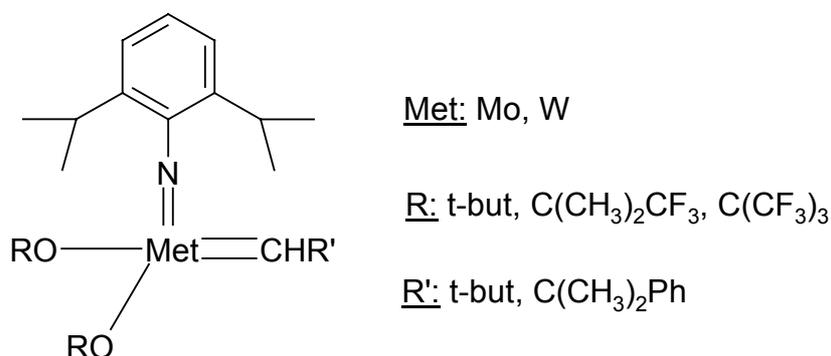
Dans ces complexes amorceurs, le métal de transition possède un faible degré d'oxydation ainsi qu'une couche de valence saturée à 18 électrons. En conséquence, la ROMP ne se produit que sous l'effet d'une activation thermique, photochimique ou par l'ajout d'un agent activant. Très étudiés entre 1976 et 1982, ces complexes sont depuis tombés en

## Chapitre I : Bibliographie

désuétude remplacés par des métalla-alkylidènes et des métalla-carbènes qui ne nécessitent pas d'activation préalable.

### c) Les « métalla-alkylidènes »

Les métalla-alkylidènes présentent un métal à haut degré d'oxydation apparaissant électrodéficient et un carbone métalla-alkylidénique à caractère électronégatif [32]. Le fait de posséder 18 électrons sur leur couche de valence leur confère une grande aptitude à catalyser la ROMP des cyclo-oléfinés. Parmi les nombreux complexes métalla-alkylidéniques actifs en ROMP, ceux synthétisés par Schrock et al. [33] se distinguent par une réactivité élevée ainsi que par une aptitude à engendrer des centres actifs stables et à réactivité contrôlée (Schéma 11). Très sélectifs vis-à-vis de l'insaturation cyclique par rapport à celle acyclique, les espèces métalla-alkylidéniques de type Schrock ne donnent pas ou peu lieu à des réactions de redistribution par rapport à la propagation et apparaissent dès lors très réactives. En revanche, leur forte intolérance envers les fonctions protiques est un élément important à prendre en compte [34,35].



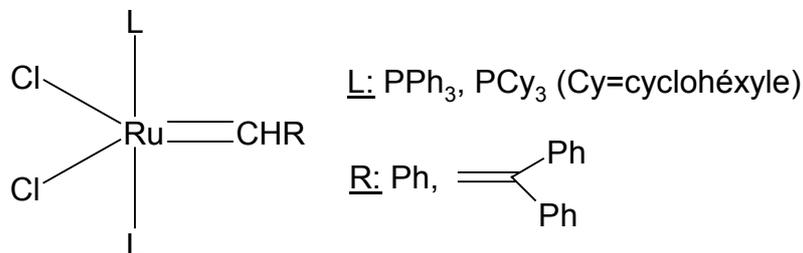
**Schéma 11.** Structure des métalla-alkylidènes développés par Schrock et al.

### d) Les complexes de Grubbs

En 1993, la mise au point des complexes carbéniques par Grubbs de type L<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Ru=CHR représente une avancée majeure quant aux conditions d'utilisation dans des polymérisations de type ROMP (Schéma 12). Premiers complexes amorceurs à « structure définie » sélectifs vis-à-vis de la liaison oléfinique par rapport aux groupes fonctionnels (alcool, acide, aldéhyde...), ces systèmes à base de ruthénium rendent aujourd'hui possible la ROMP vivante et contrôlée de cyclo-oléfinés en milieu protique [36,37]. L'équilibre entre réactivité et stabilité qui caractérise ces complexes tient à la fois à l'encombrement stérique

## Chapitre I : Bibliographie

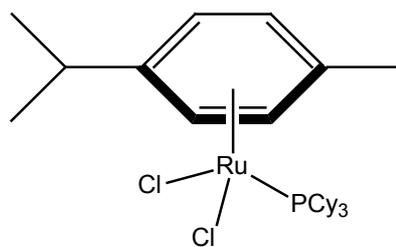
conféré par le volumineux couple de ligands phosphine ( $\text{PR}_3$ ,  $\text{R}=\text{Cy}$ ,  $\text{Ph}$ ) et à leur effet électro-donneur. Moins sélectifs vis-à-vis de l'insaturation cyclique par rapport à la liaison oléfinique acyclique que les complexes de Schrock, les centres actifs issus des complexes de Grubbs sont donc susceptibles de donner lieu à des réactions de redistribution.



**Schéma 12.** *Structure des complexes carbéniques à base de ruthénium développés par Grubbs et al [38,39].*

### e) Des stratégies d'amorçage alternatives

Une autre voie de recherche initiée par Demonceau et al. a permis la synthèse « in situ » de complexes carbéniques parfaitement définis après réaction entre un complexe précurseur à base de ruthénium de type  $\text{Ru}(\text{arène})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2$  (Schéma 13) avec un composé diazo tel le triméthyle silyle diazométhane (TMSD). S'ils n'autorisent pas des polymérisations vivantes, ces complexes ont permis la ROMP de cyclo-oléfines peu tendues et fonctionnalisées [40,41]



$\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})(\text{PCy}_3)$

**Schéma 13.** *Structure des précurseurs d'amorçage mis au point par Demonceau et al. pour la synthèse de complexes carbéniques parfaitement définis. (p-cymène = 1-isopropyle-4-méthyle benzène)*

## B) POLYMÉRISATION PAR MÉTATHÈSE DE CYCLO-OLÉFINES EN MILIEU DISPERSÉ

## Chapitre I : Bibliographie

### ***B-1) Intérêt des processus de polymérisation en milieu dispersé***

Les réactions de polymérisation peuvent être réalisées en milieu homogène ou hétérogène. Les polymérisations en **masse** et en **solution** entrent dans la catégorie des procédés homogènes. Quant aux polymérisations hétérogènes, elles peuvent être réalisées par catalyse supportée ou effectuées en milieu dispersé. Par souci de clarté, nous limiterons cette étude à cette dernière situation laissant de côté le cas des polymérisations par catalyse supportée. Les polymérisations en **émulsion**, **mini-émulsion**, **dispersion** et **suspension** forment la classe des procédés hétérogènes en milieu dispersé, consistant à élaborer des matériaux polymères sous forme de particules dispersées.

#### ***B-1-1) Polymérisation en milieu homogène***

La **polymérisation en masse** d'un monomère pur représente en apparence le procédé le plus simple en vue de l'obtention d'un polymère. Toutefois, des difficultés peuvent rendre sa mise en œuvre ainsi que son contrôle délicats:

- L'exothermicité de la réaction,
- Les effets de gel,
- La viscosité du milieu réactionnel,
- L'énergie d'activation élevée.

L'utilisation d'un solvant pour polymériser un monomère permet alors d'atténuer certains de ces inconvénients. Le solvant agit en effet comme un diluant favorisant les transferts de chaleur. Toutefois, ces **polymérisations en solution** posent le problème de l'élimination et de la toxicité d'un solvant, le plus souvent de nature organique, de la récupération du polymère par précipitation dans un non-solvant ; enfin les polymérisations en solution tout comme celles en masse ne sont pas adaptées à la transformation et à la mise en forme des polymères.

#### ***B-1-2) Polymérisation en milieu dispersé***

## Chapitre I : Bibliographie

La polymérisation en milieu dispersé conduit à des particules polymères dispersées dans une phase continue. Très répandue industriellement, son succès tient aux multiples avantages conférés par un tel procédé, parmi lesquels [42,43]:

- La présence d'une phase continue qui constitue un milieu favorable à la dissipation des calories dégagées lors de la réaction,
- La viscosité d'un polymère dispersé sous forme de particules s'avère dans bien des cas plus faible que celle du même polymère en solution,
- Ce type de procédé facilite grandement la manipulation des polymères. Citons, en particulier, la classe des élastomères qui se présentent à l'état sec sous la forme d'une gomme collante, bien difficile à mettre en œuvre,
- La mise en forme du polymère sous forme de particules rend plus aisé sa séparation ainsi que sa purification par filtration ou centrifugation,
- Dans des procédés tels que l'émulsion, la suspension et la mini-émulsion, l'eau sert souvent de phase continue pour la dispersion du polymère final et des monomères organiques. Des considérations environnementales et de coût tendent aujourd'hui à soutenir le développement des polymérisations en milieu dispersé aqueux,
- Les procédés hétérogènes présentent la particularité de posséder une phase dispersée sous forme de gouttelettes de monomère ou de particules polymères. Ce phénomène de « compartimentation » du lieu de polymérisation permet souvent d'atteindre des taux de conversion en monomère élevés associés à de fortes masses molaires. A titre d'exemple, la polymérisation en suspension est assimilable du point de vue cinétique à une polymérisation en masse.

Les polymérisations en milieu dispersé représentent toutefois des systèmes complexes en raison de leur caractère polyphasique et de la pluralité des sites de polymérisation qui en découle. Les gouttelettes de monomère, les particules polymères, les micelles de surfactant et la phase continue figurent comme autant de lieux de réaction possibles. Cela signifie que les polymérisations ne seront plus seulement gouvernées par la chimie des espèces en présence (comme en solution ou en masse) mais aussi par un ensemble de phénomènes physiques liés à la diffusion, la chimie des surfaces, la coagulation, ...etc. Une exigence supplémentaire et propre à ces systèmes sera notamment de maintenir la stabilité colloïdale des particules polymères générées lors de la polymérisation.

## Chapitre I : Bibliographie

Une autre caractéristique inhérente aux procédés en milieu dispersé est la présence quasi systématique de fonctions polaires localisées soit sur les molécules de monomère, soit sur celles de solvant ou de stabilisant. Très sensibles aux groupes fonctionnels, les processus de polymérisation catalytique tels la ROMP ont vu leur utilisation en milieu dispersé considérablement limitée par rapport celles régies par des processus radicalaires, plus souples et moins sensibles.

### ***B-2) La ROMP des cyclo-oléfines en milieu dispersé***

#### ***B-2-1) Des difficultés intrinsèques***

A l'image de l'ensemble des polymérisations catalytiques, la transposition de la ROMP d'un milieu anhydre, organique et fonctionnant sous atmosphère inerte à un milieu dispersé le plus souvent polaire s'avère être un problème particulièrement complexe [44]. En effet, la sensibilité des principaux complexes amorceurs organométalliques envers toute fonction polaire ou protique a longtemps restreint leur usage au cadre des procédés homogènes exempts de toute trace d'eau ou d'oxygène. En effet, les groupes fonctionnels qui se trouvent sur les molécules de monomères ou de solvants sont susceptibles d'une part de se coordiner sur l'espèce organométallique en empêchant ainsi la complexation de l'oléfine. Ils peuvent d'autre part réagir avec l'espèce propageante et la détruire.

La mise en œuvre de procédés de ROMP en milieu dispersé était donc conditionnée par la découverte de complexes amorceurs suffisamment sélectifs vis-à-vis de la double liaison carbone-carbone, c'est-à-dire tolérants à la présence d'autres fonctions. Sur ce point, la nature du métal de transition au sein du complexe amorceur est rapidement apparue déterminante. La réactivité des complexes amorceurs vis-à-vis de la double liaison oléfinique comparée à celle vis-à-vis des fonctions polaires permet de les classer en fonction de leur capacité à amorcer la ROMP de cyclo-oléfines en milieu protique (Tableau 1). Cette sélectivité du métal de transition et sa stabilité reposent sur deux critères [45]:

- i. **La présence d'orbitales atomiques d peu profondes (ou situées sur de faibles niveaux d'énergie).** Les électrons de valence du métal se trouvent plus proches du noyau et sont dès lors moins labiles. Les complexes à base de tungstène (W:  $5d^46s^2$ ) seront en effet bien plus réactifs que leurs homologues à base de molybdène (Mo:  $4d^55s^1$ ).

## Chapitre I : Bibliographie

- ii. **Le remplissage de la couche de valence.** Plus le métal de transition possède des orbitales atomiques d chargées en électrons, plus la stabilité du complexe organométallique se voit accrue. Les complexes à base de titane (Ti:  $3d^24s^2$ ) sont désactivés en présence de groupes fonctionnels polaires au contraire de ceux à base de ruthénium (Ru:  $4d^75s^1$ ).

<b>Titane</b> · Ti ( $3d^24s^2$ ) · 4 électrons de valence	<b>Tungstène</b> · W ( $5d^46s^2$ ) · 6 électrons de valence	<b>Molybdène</b> · Mo ( $4d^55s^1$ ) · 6 électrons de valence	<b>Ruthénium</b> · Ru ( $4d^75s^1$ ) · 8 électrons de valence
Acides	Acides	Acides	<i>Oléfines</i>
Alcools, eau	Alcools, eau	Alcools, eau	Acides
Aldéhydes	Aldéhydes	Aldéhydes	Alcools, eau
Cétones	Cétones	<i>Oléfines</i>	Aldéhydes
Esters, amides	<i>Oléfines</i>	Cétones	Cétones
<i>Oléfines</i>	Esters, amides	Esters, amides	Esters, amides

**Tableau 1.** Réactivité des complexes amorceurs en ROMP vis-à-vis des fonctions chimiques, suivant la nature du métal de transition.

En conséquence, seuls les complexes organométalliques à base de métaux du groupe VIII comprenant notamment le ruthénium, l'osmium ou encore l'iridium s'avèrent potentiellement capables d'amorcer la ROMP de cyclo-oléfines en présence de groupes fonctionnels. Ils apparaissaient du même coup comme les candidats les plus adéquats à l'amorçage de ROMP en milieu dispersé.

### ***B-2-2) Des débuts difficiles mais un avenir prometteur***

Si l'identification des métaux les plus sélectifs vis-à-vis des cyclo-oléfines s'est faite rapidement, la conception de complexes organométalliques possédant une réactivité suffisante en milieu dispersé s'est révélée encore plus longue et difficile. Les premiers complexes à composants multiples à base de ruthénium et d'iridium ont permis d'effectuer les premières ROMP en émulsion. Toutefois, des rendements très insuffisants les rendirent vite peu intéressants. Les années 70 et 80 virent l'émergence des métallacyclobutanes et des complexes carbéniques de type Fischer, Casey ou Schrock. Intolérants à tout groupe fonctionnel, ces complexes étaient bien sûr totalement inadaptés à l'amorçage de la ROMP en

## Chapitre I : Bibliographie

milieu dispersé. Un regain d'intérêt pour les potentialités du ruthénium se manifesta enfin à la fin des années 80. Des complexes métalla-carbéniques à base de ruthénium et actifs pour la ROMP en milieu protique ont été mis au point par Grubbs et al. en 1993 ouvrant dès lors des perspectives prometteuses à la ROMP en milieu dispersé.

Avant de rendre compte dans le détail des divers travaux ayant trait aux réactions de ROMP en milieu dispersé, il paraît judicieux de considérer brièvement les caractéristiques essentielles des principaux procédés de polymérisation en milieu dispersé auxquelles ces articles font référence. Nous commenterons ainsi les procédés de polymérisation en émulsion, en suspension, en mini-émulsion et finalement en dispersion.

### *B-2-3) Bref compte rendu des principaux procédés de polymérisation en milieu dispersé (Tableau 2)*

Les polymérisations en **suspension** et en **émulsion** sont effectuées par dispersion du monomère (phase dispersée) sous forme de gouttelettes dans une phase continue, le plus souvent aqueuse. La stabilité colloïdale est alors assurée par la présence d'un émulsifiant formant des micelles dans un procédé émulsion alors qu'aucun phénomène d'agrégation n'est recommandé en suspension. Dans ce dernier cas, l'amorceur de nature organosoluble induit une polymérisation en masse à l'intérieur de gouttelettes de monomères qui se transforment progressivement en particules polymères. Au contraire, l'amorceur utilisé lors de polymérisation en émulsion est le plus souvent hydrosoluble, il amorce la polymérisation en phase aqueuse qui se poursuit généralement dans les micelles par diffusion de molécules de monomères depuis les gouttelettes. Des particules de polymère de faibles dimensions (0,1-0,6  $\mu\text{m}$ ) sont obtenues suivant ce procédé. Au cours d'un processus en suspension, les gouttelettes de monomère polymérisées étant assez grosses (de l'ordre de 10 à 50  $\mu\text{m}$ ), les particules polymères qui en résultent sont de fortes tailles et plutôt polymériques (10  $\mu\text{m}$ –1 mm). Il existe une variante au procédé de suspension connue sous le nom de **mini-émulsion**. Cette dernière se distingue par l'utilisation d'un co-surfactant ainsi que par la présence d'une étape d'ultrasonification en vue d'obtenir une micro-émulsion stable de monomère. Le latex de monomère, de l'ordre de 50 à 500 nm, servira de réacteur de polymérisation permettant la synthèse de particules polymères de dimensions similaires.

En opposition aux procédés précédemment décrits, la polymérisation en **dispersion** débute en phase homogène, le plus souvent organique. La polymérisation a lieu soit dans les

## Chapitre I : Bibliographie

particules de polymère nouvellement formées et insolubles, soit dans la phase continue. Des latex dont la taille est comprise entre 500 nm et 10  $\mu\text{m}$  peuvent être obtenus.

Type	Taille de particules	Taille de gouttelettes	Amorceur	Phase continue	Phase dispersée (particules)
<b>Emulsion</b>	100-600 nm	$\approx$ 1-10 $\mu\text{m}$	Hydrosoluble	Eau	Monomère, polymère gonflé par le monomère
<b>Mini-émulsion</b>	50-500 nm	50-500 nm	Hydrosoluble	Eau	Monomère, cosurfactant + polymère formé
<b>Suspension</b>	10 $\mu\text{m}$ -1 mm	$\approx$ 10-50 $\mu\text{m}$	Organosoluble	Eau	Monomère + polymère formé à partir des gouttelettes de monomère
<b>Dispersion</b>	0,5 $\mu\text{m}$ -10 $\mu\text{m}$	-	Organosoluble	Organique	Absente au départ, polymère gonflé par le monomère

**Tableau 2.** *Récapitulatif des procédés de polymérisation en milieu dispersé.*

### ***B-3) Présentation des travaux sur la ROMP en milieu dispersé***

Deux types de complexes amorceurs ont fait l'objet d'investigation en ROMP en milieu dispersé:

- Des complexes à composants multiples à base de métaux du groupe VIII (**B-3-1**),
- Des complexes carbéniques à base de ruthénium possédant une double liaison carbone-métal préformée (**B-3-2**).

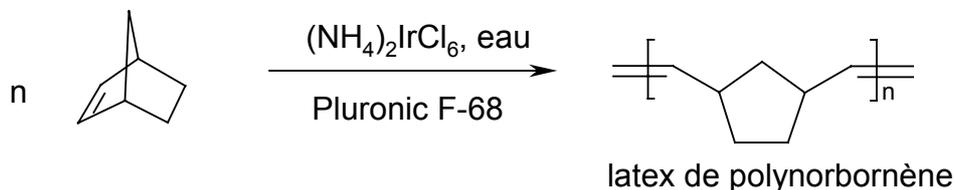
#### ***B-3-1) Complexes amorceurs à composants multiples à base de métaux du groupe VIII***

##### **a) Première ROMP en émulsion du norbornène (1965): la faisabilité de la ROMP en milieu dispersé.**

Les premiers travaux remontent à 1965: les équipes de Rinehart [46,47] et Michelotti [48] démontrent que des hydrates à base de chlorures de ruthénium, d'iridium et d'osmium, connus, pour leur aptitude à amorcer la ROMP du norbornène en milieu alcoolique ou aqueux, peuvent être également utilisés dans le cadre d'un procédé en émulsion. Activés par

## Chapitre I : Bibliographie

des agents réducteurs adéquats, ces complexes amorceurs commerciaux ont été utilisés pour les premières polymérisations en émulsion du norbornène ainsi que celles de nombre de ses dérivés en présence d'émulsifiants ioniques et non ioniques (Schéma 14 et Tableau 3).



**Schéma 14.** Première étude traitant de la ROMP en émulsion du norbornène par Rinehart et al. en 1965.

MONOMÈRE	ÉMULSIFIANT	COMPLEXE AMORCEUR	AGENT RÉDUCTEUR
Norbornène	Pluronic F-68 [poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(oxyde de propylène)].	$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ ou $\text{RuCl}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	Butyraldéhyde ou éthanol
5-carbométhoxy norbornène	Dodécyl benzène sulfonate de sodium	$\text{IrCl}_3, 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_2$
2-hydrométhyl-5-norbornène	Dodécyl benzène sulfonate de sodium	$\text{K}_2\text{IrCl}_6$	Le monomère porteur d'une fonction hydroxyle
5-méthyl-5-carbométhoxy norbornène	Pluronic F-68	$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$	Butyraldéhyde

**Tableau 3.** Principaux résultats de ROMP en émulsion du norbornène et de certains de ses dérivés brevetés par Rinehart entre 1965 et 1968.

L'intérêt de l'étude menée par Rinehart en plus de son caractère premier est surtout d'avoir prouvé la faisabilité de la ROMP en milieu dispersé. De nombreuses lacunes caractérisent toutefois ces premières investigations.

- Les émulsions obtenues sont considérées stables par leurs auteurs sans qu'aucune caractérisation colloïdale n'ait été effectuée.
- Les complexes amorceurs mis en œuvre ne sont opérants que pour la polymérisation de cyclo-oléfines tendues telles que le norbornène, les rendements de polymérisation

## Chapitre I : Bibliographie

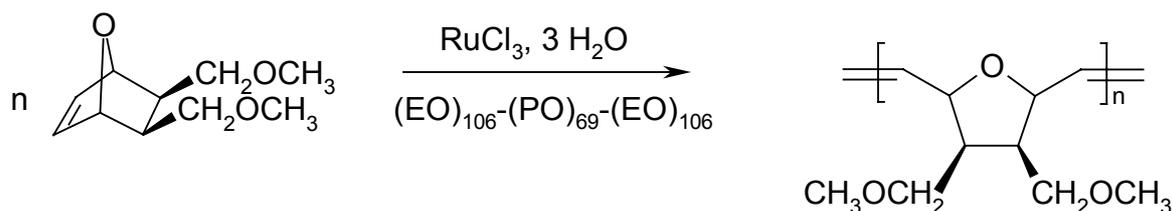
restant dans tous les cas très faibles pour donner lieu à une quelconque valorisation industrielle. En effet, les meilleurs couples « amorceur/co-catalyseur » montrent qu'après une heure de réaction, 1g de catalyseur n'a permis la conversion que de 5.4g de norbornène. L'avantage direct que l'on peut tirer de ce manque de réactivité est la diminution des réactions de rétrocession inter et intramoléculaires.

- Cette classe d'amorceurs à structure « mal définie » ne présentent pas de double liaison carbone-métal préformée. Générées « in situ » après une période d'induction (30 minutes), les espèces actives métalla-carbéniques se caractérisent par leur instabilité ainsi que par l'impossibilité de connaître avec précision à la fois leur concentration et leur nature chimique. Il apparaît en effet aujourd'hui que l'activité de ces amorceurs est intimement liée à la coordination du métal avec le monomère.

Tous ces inconvénients permettent de comprendre pourquoi la ROMP en milieu dispersé n'a pas suscité grand intérêt entre 1965 et 1993.

### **b) ROMP en dispersion d'un dérivé de l'oxanorbornène (1993) : la première étude colloïdale**

Près de trente années plus tard, l'intérêt du moment porté aux propriétés ionophores du polyoxanorbornène conduit l'équipe de Booth a étudié la ROMP en dispersion de l'exo,exo-2,3-bis(méthoxyméthyl)-7-oxanorbornène dans l'eau [49] (Schéma 15).



**Schéma 15.** Première étude colloïdale de la ROMP en dispersion d'un dérivé de l'oxanorbornène.

Des latex stables et de faible dimension (de diamètre inférieur à 100nm) sont obtenus en présence d'un émulsifiant non-ionique de type copolymère tribloc (PEO-PPO-PEO). Le complexe amorceur employé est RuCl<sub>3</sub>, 3H<sub>2</sub>O. Si les solubilités de l'amorceur et du monomère dans la phase continue aqueuse rappellent rigoureusement les conditions d'une

## Chapitre I : Bibliographie

polymérisation en dispersion, la concentration élevée en tensioactif permet son organisation sous forme de micelles, ce qui n'est pas usuel en dispersion. La nucléation peut par conséquent se produire dans la phase continue comme décrite habituellement en dispersion, mais aussi à l'intérieur de micelles éventuellement gonflées en monomère. Quant à l'étape de croissance, elle peut avoir lieu dans les particules polymères nouvellement créées (processus de croissance communément admis en dispersion) ou en phase aqueuse. Booth et al. tentent de répondre à cette interrogation en comparant les cinétiques de polymérisation et les caractéristiques des polymères obtenues en dispersion dans l'eau avec celles de la ROMP effectuée dans l'eau pure (sans tensioactif) puis dans un mélange eau-alcool. Les vitesses de polymérisation rapides et les masses molaires plutôt faibles (entre  $10^5 - 3 \cdot 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ) en adéquation avec des polymérisations réalisées en milieu alcoolique permettent de conclure en faveur d'un processus de croissance au sein des particules polymères gonflées de monomère.

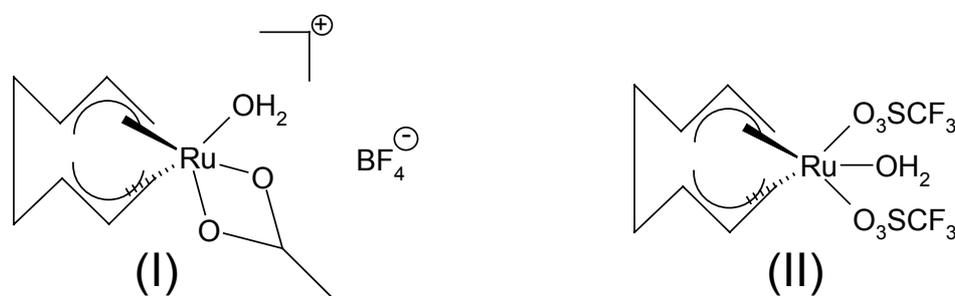
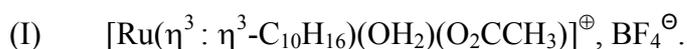
Si les sels de ruthénium employés par Booth et al. peuvent paraître aujourd'hui dépassés et limités (période d'induction, faible efficacité, limités aux cyclo-oléfines tendues...), cette étude offre toutefois la première caractérisation colloïdale de latex obtenus par un processus métalla-carbénique.

Les dérivés de l'oxanorbornène ont en vérité été très largement étudiés au cours de ROMP dites « aqueuses », c'est-à-dire réalisées en solution dans l'eau ou dans un mélange éthanol/eau. Cette classe de monomères a pu être polymérisés grâce au complexe amorceur  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{tos})_2$  (tos = p-toluène sulfonate) [36]. Aucune investigation en milieu dispersé n'est toutefois répertoriée dans la littérature. Bien que menées en solution, ces nombreuses études mettent en évidence la réactivité accrue des amorceurs recyclés, démontrant que ces premiers complexes à composants multiples ne sont en réalité que des précurseurs d'amorçage. Les véritables espèces responsables de l'amorçage sont formées « in situ » et sont de nature métalla-carbénique. Sans contribuer directement à l'avancement des travaux en milieu dispersé, ces résultats pousseront les chercheurs à synthétiser des complexes porteurs d'une double liaison ruthénium-carbone préformée qui contribueront à l'émergence du thème de la *ROMP en milieu dispersé*.

### **c) Vers l'amélioration des complexes amorceurs: les travaux de Wache (1995)**

## Chapitre I : Bibliographie

Lors des polymérisations amorcées par les sels de  $Ru^{3+}$  tel que  $RuCl_3$  et  $Ru(H_2O)(tos)_2$ , des complexes stables à base de ruthénium sous les formes oxydée ( $Ru^{4+}$ ) et réduite ( $Ru^{2+}$ ) ont pu être détectés. Malgré la méconnaissance du rôle précis joué par ces espèces dans le processus d'amorçage, des spécialistes de la chimie organométallique constatent leur aptitude à amorcer la ROMP de cyclo-oléfines et décident dès lors la synthèse de complexes stables à haut degré d'oxydation à base de  $Ru^{4+}$  [50,51]. C'est ainsi qu'en 1995, Wache réussit la ROMP en émulsion du norbornène à partir de deux de ces complexes amorceurs hydrosolubles à base de  $Ru^{4+}$  [52] (Schéma 16).



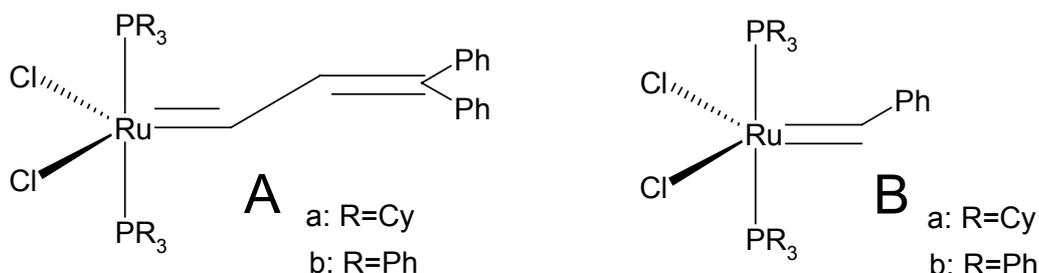
**Schéma 16.** Complexes amorceurs à base de  $Ru(IV)$  utilisés par Wache pour amorcer la ROMP en émulsion du norbornène.

En présence d'un émulsifiant ionique, le dodécyle benzène sulfonate de sodium, une émulsion stable de particules de polynorbornène se forme. Aucune investigation colloïdale n'est proposée, les auteurs insistant surtout sur les caractéristiques et la structure des chaînes de polymères formées. Le polymère isolé se caractérise par un taux élevé de double liaison cis (>85%) inhabituel pour les amorceurs à base de ruthénium dont la sélectivité pour les isomères trans est généralement de 90%. En dépit de l'absence de métalla-carbènes préformés dans leur structure, ces complexes permettent pour la première fois des amorçages efficaces sans période d'induction contrairement à  $RuCl_3$  ou  $Ru(H_2O)(tos)_2$ . Ils restent cependant des amorceurs à « structure mal définie » car ni la nature, ni le nombre de centres actifs ne peuvent être connus et contrôlés avec précision.

### ***B-3-2) Complexes amorceurs porteurs d'une double liaison carbone-ruthénium préformée***

## Chapitre I : Bibliographie

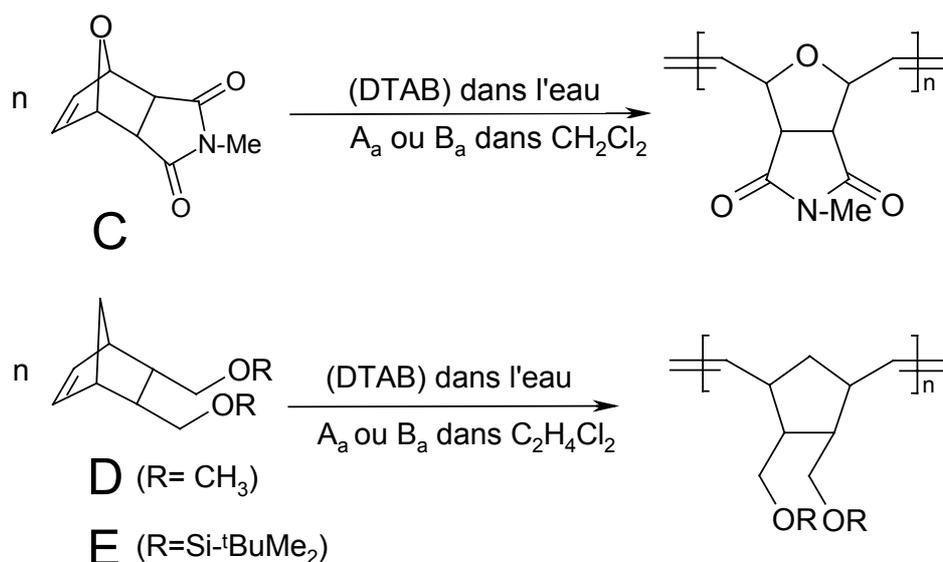
La synthèse des complexes métalla-carbéniques à base de ruthénium a permis les premières polymérisations « vivantes » de diverses cyclo-oléfines fonctionnalisées et tendues en présence d'eau ou de solvants protiques [53,54,55]. Si le caractère « vivant » de ces réactions (signifiant la persistance/pérennité des centres actifs) est remarquable dans des conditions aqueuses de polymérisation, ce critère n'a pas constitué en lui même une avancée majeure pour la ROMP en milieu dispersé. C'est surtout la conjonction d'une réactivité exceptionnelle et d'une haute sélectivité vis-à-vis de la fonction oléfinique qui fait de ces complexes carbéniques d'excellents candidats pour l'amorçage en milieu dispersé de la ROMP de cyclo-oléfines plus ou moins tendues et éventuellement fonctionnalisées. Les complexes métalla-carbéniques les plus aboutis en termes de performance et de stabilité sont ceux mis au point par l'équipe de Grubbs. Nous citerons notamment le benzylidène **A** et le methylidène **B**. Leur insolubilité dans l'eau et la difficulté de leur synthèse expliquent leur utilisation tardive dans des procédés de polymérisation en milieu dispersé.



**Schéma 17.** Complexes carbéniques de Grubbs mis en œuvre dans des procédés de ROMP hétérogènes.

### **a) Les ROMP « aqueuses » en milieu hétérogène (1996): des systèmes imprécis mais plein d'avenir**

En 1996, soit trois ans après leur synthèse, Grubbs et al [56] décrivent deux procédés hétérogènes de ROMP d'une cyclo-oléfine hydrophile (C) et de deux dérivés hydrophobes du norbornène (D, E) dans l'eau en présence ou non d'un émulsifiant ionique (le bromure de dodécyl triméthyl ammonium : DTAB). La ROMP est amorcée par adjonction d'une solution organique (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) contenant les complexes organosolubles A<sub>a</sub> ou B<sub>a</sub>. Des latex ont pu être obtenus sans que soit fournie aucune précision quant à leur stabilité (Schéma 18).



**Schéma 18.** Réactions de ROMP « aqueuses » hétérogènes réalisées par Grubbs en 1996.

Il est important de comprendre que la finalité première de ces travaux était, avant toute étude colloïdale, de prouver l'aptitude de ces nouveaux complexes à amorcer la ROMP « vivante » de diverses oléfines cycliques dans un milieu majoritairement aqueux aussi l'aspect colloïdal n'a-t-il pas été développé. La pré-solubilisation du catalyseur dans une phase organique, l'inexactitude des terminologies et leurs références à des procédés classiques de polymérisation en milieu dispersé (émulsion et suspension) ainsi que l'absence de toute caractérisation colloïdale sont autant de facteurs qui ont limité la portée colloïdale de l'étude.

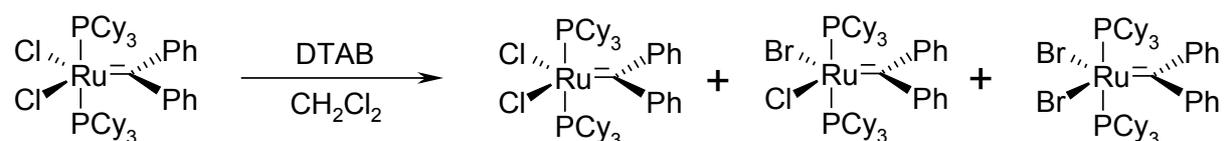
i. ROMP du dérivé de l'oxanorbornène hydrophile (C)

L'adjectif « vivant » correspond à la propriété de persistance/pérennité des centres actifs. Il est intéressant de mentionner que ces critères ne conditionnent en rien l'homogénéité en distribution de chaînes. En s'appuyant sur la relation linéaire entre  $\bar{M}_n$  (masse molaire moyenne en nombre) et le rapport  $[M]/[A]$  (concentration en monomère sur concentration en amorceur), Grubbs et al. concluent quant au caractère « vivant » des ROMP aqueuses amorcées par A<sub>a</sub> ou B<sub>a</sub> en présence ou non d'émulsifiant. La cinétique de conversion en C plus lente que dans une polymérisation en solution est attribuée à l'hétérogénéité du milieu réactionnel. En effet, la polymérisation ne peut avoir lieu que dans la phase organique contenant l'amorceur alors que le monomère se répartit à la fois dans l'eau et dans la phase organique. L'utilisation de B<sub>a</sub> permet un amorçage efficace et rapide par rapport à la propagation et conduit à l'obtention de polymères de distribution étroite et dont les masses molaires sont en accord avec les valeurs théoriques données par le rapport  $[M]/[A]$ .

## Chapitre I : Bibliographie

### ii. ROMP de dérivés hydrophobes du norbornène (D et E)

Seul le complexe amorceur B<sub>a</sub> a été utilisé. Les ROMP aqueuses du monomère D, effectuées en l'absence d'émulsifiant montrent un caractère « vivant ». L'addition de DTAB au milieu de polymérisation a pour conséquence une chute du rendement et des masses molaires. Les mêmes constatations peuvent être faites à propos du monomère E, mettant clairement en évidence l'effet désactivant du DTAB. Dans une publication postérieure [57], Grubbs et al. prouveront que ce dernier peut en effet induire une substitution de ligands sur l'espèce active conduisant à la formation de complexes métalla-carbéniques mono ou di-bromo substitué de bien plus faible réactivité que ceux di-chloré (Schéma 19).



**Schéma 19.** Réactions de substitution de ligand susceptibles d'intervenir en présence de l'émulsifiant DTAB

### **b) ROMP en dispersion du norbornène et du 1,5-cyclo-octadiène (2000) : une première étude innovante**

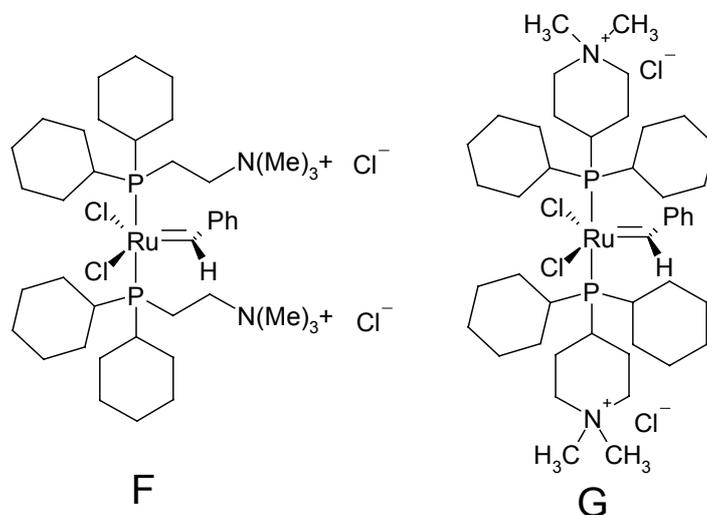
En 2000, notre équipe de recherche a rapporté la première utilisation en ROMP d'un macromonomère de PEO comme stabilisant réactif. Grâce à sa copolymérisation en dispersion avec le norbornène ou le 1,5-cyclo-octadiène, des latex stables à base de polynorbornène ou de polybuténylène ont pu être ainsi obtenus [58]. Ces réactions, réalisées dans un mélange d'éthanol et de dichlorométhane ont été amorcées par le complexe B<sub>a</sub> de Grubbs. Nous reviendrons plus longuement sur ces travaux et leur prolongement au prochain chapitre.

### **c) ROMP en micro-émulsion du norbornène (2001)**

La découverte en 1996 de complexes métalla-carbéniques [59,60] hydrosolubles à base de ruthénium permettra cinq ans plus tard de travailler dans les conditions rigoureuses d'une polymérisation en émulsion. Deux complexes carbéniques ioniques ont fait l'objet de recherche en milieu dispersé (Schéma 20).

## Chapitre I : Bibliographie

- $\text{Ru}[\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^{\oplus}, \text{Cl}^{\ominus}]_2$ . (F)
- $\text{Ru}[\text{Cy}_2\text{P}[4\text{-(N,N-dimethyl-piperidium)}]]^{\oplus}, \text{Cl}^{\ominus}]_2$ . (G)



**Schéma 20.** Premiers complexes carbéniques hydrosolubles à base de ruthénium utilisés par Grubbs en 2001 pour la ROMP en micro-émulsion du norbornène

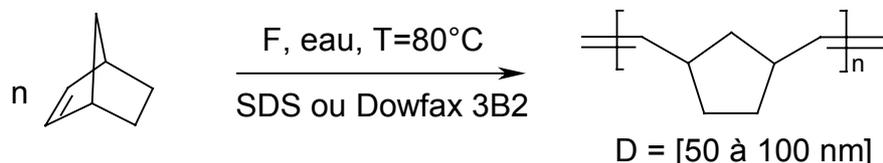
En utilisant les complexes amorceurs F et G solubles dans l'eau, Grubbs et al. décrivent la ROMP en émulsion du norbornène stabilisée par un tensioactif anionique : le chlorure de dodécyle triméthyle ammonium (DTAC) [61]. Cet agent émulsifiant est préféré au DTAB conventionnel susceptible d'induire un échange de ligands halogénures avec les espèces actives [57]. L'amorçage est rapide et la totalité du monomère est consommé. Malheureusement, cette étude n'apporte pas la moindre caractérisation des latex de polynorbornène obtenus. Le grand excès de surfactant employé dans ce procédé laisse néanmoins penser, en l'absence de toute référence colloïdale, qu'une grande partie du monomère est solubilisé à l'intérieur des micelles. Le procédé proposé par Grubbs est donc à rapprocher d'un processus de « micro-émulsion » privilégiant une nucléation micellaire: les espèces actives générées en phase aqueuse migrent rapidement vers les micelles gonflées en norbornène et provoquent sa polymérisation, la micelle devenant par la suite une particule polymère.

### **d) ROMP en émulsion du norbornène (2001)**

En 2001, Claverie et al. [62] montrent que F peut amorcer la polymérisation quantitative en émulsion du norbornène en présence de SDS (dodécyl sulfate de sodium) ou

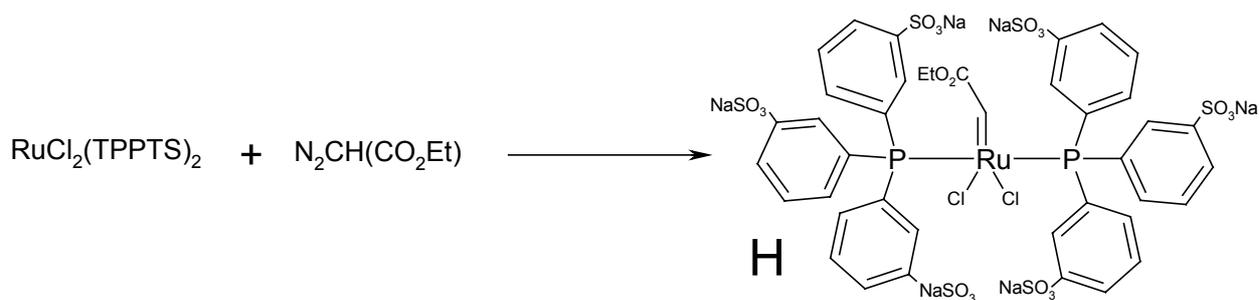
## Chapitre I : Bibliographie

d'un surfactant ionique de type Dowfax 3B2 (Schéma 21). Les polymérisations conduites à 80°C ont permis la préparation de latex stables de polynorbornène possédant des taux élevés en solide pouvant atteindre 46%. Leur caractérisation colloïdale a révélé des profils de taille de particules monomodaux s'échelonnant entre 50 et 100 nm.



**Schéma 21.** ROMP en émulsion quantitative du norbornène par Claverie et al. en 2001.

La variation de différents paramètres expérimentaux tels la concentration en monomère, en tensioactif ou en amorceur n'affectent nullement le nombre de particules générées (autour de  $10^{18}$  particules/L). Ce résultat semble indiquer qu'un mécanisme de nucléation homogène a lieu: les espèces actives créées en phase aqueuse propageraient dans un premier temps par addition successive d'unités monomères dissoutes dans l'eau. Les espèces actives oligomères conserveraient ensuite ce caractère hydrosoluble jusqu'à atteindre une taille critique ne dépendant que de la nature du monomère. Au delà de cette taille, l'oligo-centre actif perdrait finalement sa solubilité provoquant sa précipitation dans la phase aqueuse. Le nombre de particules n'évoluerait alors plus. Les particules « primaires » nouvellement formées pourraient alors adsorber des chaînes d'émulsifiant afin d'assurer leur stabilisation et croître par incorporation de molécules de monomère. Cette théorie de la *nucléation homogène*, formulée par Ugelstad et Fitch [63,64], semble d'autant plus préconisée en raison du caractère fortement ionique du site actif engendré par F. Celui-ci apparaît en effet susceptible de conférer une persistance hydrophile à l'espèce active oligo métalla-carbénique. Il est intéressant de constater que des résultats similaires ont été obtenus avec un complexe métalla-carbénique H généré « in situ » (Schéma 22).



**Schéma 22.** *Complexe carbénique H généré « in situ ».*

### e) Un procédé original de ROMP en mini-émulsion par Claverie (2001)

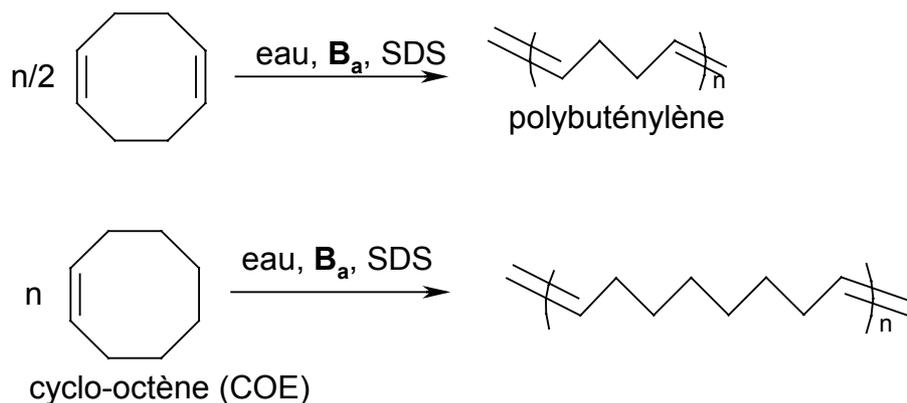
Les tentatives infructueuses de polymérisation en émulsion du 1,5-cyclo-octadiène (COD), cyclo-octène (COE) et cyclo-pentène qui sont des oléfines cycliques à plus faible énergie de tension de cycle que le norbornène montrent cependant les limites de réactivité des complexes amorceurs hydrosolubles F et G. Ces derniers apparaissent moins réactifs que  $A_a$  (R=Cy) et  $B_a$  (R=Cy) tout en restant plus performant que  $A_b$  (R=Ph) et  $B_b$  (R=Ph) (Schéma 17). Ces diverses considérations conduisent Claverie et al. [65] à opter pour un procédé de mini-émulsion leur permettant de bénéficier de la forte réactivité des complexes métallacarbéniques organosolubles de type  $B_a$  dotés de ligands tricyclohexyle phosphine.

Le catalyseur  $B_a$  est dans un premier temps solubilisé dans un mélange de toluène et de hétéradécane. La solution organique est ensuite finement dispersée dans l'eau (en présence de SDS) par ultrasonification. Une émulsion cinétiquement stable est obtenue et caractérisée ( $d=157 \text{ nm} \pm 86 \text{ nm}$ ). La ROMP est amorcée à 80°C après l'ajout du monomère (COD ou COE). Des latex stables ont été isolés à partir des deux variétés de monomère, le COD offrant l'avantage de conduire à des latex de polybuténylène exclusivement linéaire (Schéma 23). Des faibles conversions en monomère ainsi des vitesses de polymérisation limitées caractérisent ces deux systèmes. Il est à noter que le remplacement de ces cyclo-oléfinés par le norbornène a provoqué la floculation du mélange réactionnel.

Contrairement à un procédé classique de mini-émulsion, ce ne sont pas les gouttelettes de monomère qui serviront de sites préférentiels de réaction mais les gouttelettes de toluène chargées en catalyseur. En l'absence de tout phénomène de re-nucléation ou coagulation, la polymérisation doit avoir lieu uniquement au sein de ces dernières. Chacune d'elles devrait en principe être convertie en une particule de polymère par réaction du COD (ou COE) diffusant

## Chapitre I : Bibliographie

à travers la phase aqueuse depuis les gouttelettes de monomère jusqu'au site de polymérisation. Des tailles de latex ( $d \gg 200$  nm) bien supérieures à celles des gouttelettes montrent cependant que des phénomènes de coagulation/coalescence entre gouttelettes peuvent se produire. Les ROMP en mini-émulsion présentent par ailleurs des rendements faibles, seule l'augmentation de la concentration en toluène permet d'atteindre des conversions en monomère proche de 70%.



**Schéma 23.** ROMP en mini-émulsion du COE et COD (Claverie et al., 2001)

### **B-4) Conclusion sur l'état des connaissances en ROMP hétérogène**

A travers ce chapitre faisant état des principaux travaux et résultats ayant trait à la ROMP en milieu dispersé, notre intention était à la fois de restituer le contexte de recherche de cette thèse et de rendre compte de l'avancement des connaissances sur le sujet. Nous avons voulu dans cette perspective distinguer deux périodes.

- De 1965 au début des années 90, différentes équipes de recherche menées notamment par Rinehart, Booth ou Wache montrent que des complexes organométalliques à base de métaux de transition du groupe VIII (Ru, Ir, Os...) permettent la polymérisation de cyclo-oléfines tendues dans un milieu dispersé aqueux. La présence d'une période d'induction doublée d'une faible efficacité (à l'exception des amorceurs de Wache), leur structure mal définie nécessitant un co-catalyseur, les faibles rendements, l'incapacité d'identifier la véritable nature des centres actifs et de contrôler les polymérisations sont les principaux facteurs limitant la mise en œuvre de ces complexes amorceurs en milieu hétérogène.

## Chapitre I : Bibliographie

- Riche de la compréhension des mécanismes réactionnels régissant la métathèse, Grubbs et al. mettent au point au début des années 90 une gamme de complexes amorceurs à base de ruthénium porteurs d'une double liaison carbone-métal. Les premières études ont eu pour première finalité de permettre le contrôle de la polymérisation en milieu aqueux, elles prennent une nouvelle orientation avec un intérêt purement colloïdal au début des années 2000. Parfaitement définis, stables en milieu protique et à réactivité contrôlée, les complexes carbéniques sont ainsi employés par Grubbs, Héroguez et Claverie dans des procédés de ROMP en milieu dispersé (micro-émulsion, émulsion, dispersion, mini-émulsion) pour l'élaboration de particules de latex.

### C) INTÉRÊT ET ENJEUX DU TRAVAIL DE THÈSE

#### *C-1) La ROMP en milieu dispersé : un potentiel à exploiter*

Les complexes carbéniques développés par Grubbs et al. au début des années 90 ont ouvert tout un nouveau champ de recherche en polymérisation par métathèse des cyclo-oléfines. Leurs potentialités ont d'ores et déjà été exploitées dans certains domaines tels la synthèse de polymères de structure contrôlée (copolymères à blocs) [66], la polymérisation de monomères hydrophiles ou fonctionnalisés (porteurs de sucres, d'acides aminés...) [67]. Leur tolérance à l'eau et vis-à-vis des fonctions protiques ainsi que leur forte réactivité sont deux atouts qui rendent possibles une valorisation de cette réaction en milieu dispersé.

- Si l'on dispose à l'heure actuelle d'une multitude de données sur la polymérisation radicalaire en milieu dispersé, ses nombreux procédés (émulsion, suspension, micro- et mini-émulsion, etc...), les mécanismes de formation des particules dans chacun des cas. Il n'en n'est rien de la ROMP en milieu dispersé qui n'en n'est qu'à ses début comme thème de recherche. A ce stade, on est amené à se poser la question suivante qui conditionne l'existence même de cette étude : l'acquis des connaissances propres aux procédés radicalaires en milieu dispersé est-il directement transposable à la ROMP ? La réponse est négative et c'est dans ce sens que notre étude se justifie : dans un processus radicalaire quelconque, les espèces réactives sont créés tout au long de la polymérisation, tandis que dans la ROMP des amorceurs/catalyseurs parfaitement définis, les espèces métalla-carbéniques existent dès l'instant initial. En outre, la ROMP est encline à provoquer des réactions de redistribution de chaîne (coupure et recomposition de chaînes). Voilà des

## Chapitre I : Bibliographie

différences fondamentales, qui auront des implications mécanistiques certaines quant au mode de formation des particules, qui justifie donc qu'une étude sur la ROMP en milieu dispersé soit mise en place. A cet égard, on peut établir le parallèle avec la polymérisation radicalaire contrôlée en milieu dispersée où la aussi les mécanismes de formation des particules diffèrent de ceux de la polymérisation radicalaire classique, car toutes les chaînes sont créées au tout début de la polymérisation.

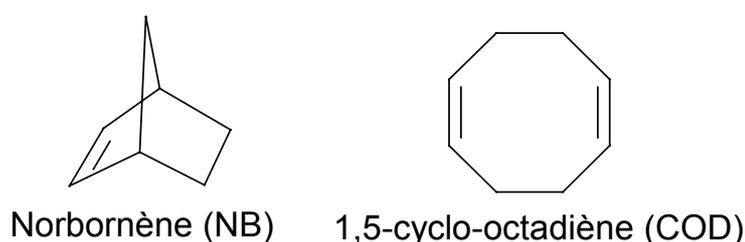
- D'autres arguments plaident en faveur d'une étude, telle celle qui fait l'objet de ce mémoire. Les processus radicalaires mis en œuvre en milieu dispersé servent à la fabrication d'élastomères synthétiques (pneumatiques, caoutchoucs, revêtements plastiques...). La polymérisation radicalaire en émulsion des diènes représente aujourd'hui le procédé majeur permettant de produire des latex d'élastomère stables aux propriétés spécifiques (SBR, polybutényle, NBR...) [68,69,70]. La polymérisation métalla-carbénique des cyclo-oléfines conduit elle aussi à la formation de polymères insaturés -désignés sous le nom de polyalcénamères-, et nombre d'entre eux cumulent à la fois une température de transition vitreuse basse ainsi qu'une linéarité des chaînes leur conférant des propriétés élastomères. Le polybutényle peut ainsi être obtenu par polymérisation radicalaire du butadiène ou par ROMP du 1,5-cyclo-octadiène. Le processus de ROMP présente l'avantage supplémentaire d'être à l'origine d'une variété d'élastomères originaux impossibles à élaborer à partir de processus classiques de polymérisation. Citons à titre d'exemple, le poly(1-pentényle) dont les propriétés se rapprochent fortement de celles des latex naturels, le poly(1-octényle) figure aussi comme un élastomère nouveau et performant. On comprend dès lors mieux les intérêts et enjeux qui présenteraient la mise au point de procédés permettant d'obtenir ces élastomères sous forme de latex. Des procédés aqueux à faible coût possédant de bon rendement concurrenceraient non seulement les procédés classiques mais valoriseraient toute une nouvelle gamme de latex synthétiques. Les nouveaux complexes carbéniques rendent aujourd'hui ces projets envisageables. Interrogé sur ce sujet, Richard Fisher, président de la société Materia, en charge de la valorisation industrielle des catalyseurs de Grubbs explique que « ces complexes autorisent pour la première fois des ROMP en présence d'additifs, de stabilisants, de charges et de toutes sortes d'ingrédients ... » [71]. Autrement dit, les amorceurs de Grubbs se prêtent également à la « formulation » des matériaux formés, ce qui est un indéniable avantage.

## Chapitre I : Bibliographie

Dans la partie qui suit, nous discuterons des différents critères qui ont dicté le choix des monomères, du stabilisant, du complexe amorceur et des procédés.

### *C-2) Le choix des monomères*

Le choix des cyclo-oléfines entrant dans cette étude est le résultat d'un compromis entre le potentiel d'applications des polymères formés et le souci d'utiliser des monomères connus pour leur polymérisabilité en ROMP. Deux types de monomères ont été étudiés dans le cadre de ces travaux de thèse (Schéma 24):



**Schéma 24.**      *Norbornène et 1,5-cyclo-octadiène.*

- **Le norbornène.** Cette bicyclo-oléfine polymérisable à la fois par ROMP et par voie radicalaire est unanimement considérée comme le monomère de référence en polymérisation métalla-carbénique par ouverture de cycle. Cela s'explique par diverses raisons. La faible réactivité des premiers complexes amorceurs a obligé les chercheurs à sélectionner des monomères facilement polymérisables. La capacité des cyclo-oléfines à se polymériser dépend principalement de leur énergie de tension de cycle. Le norbornène présente en particulier une forte propension à réagir avec une espèce active métalla-carbénique en raison d'un effet de pontage qui a pour résultat d'accroître sa tension de cycle. Organisé autour d'un cycle oléfinique à 5 chaînons « ponté » par un éthylène, le norbornène offre une polymérisabilité nettement plus élevée ( $\Delta G^\circ = -47 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) que celle de son homologue monocyclique: le cyclopentène ( $\Delta G^\circ = -2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Si la polymérisabilité de cette cyclo-oléfine est son meilleur atout, le polynorbornène résultant d'un processus de ROMP est aussi un thermoplastique commercial (NORSOREX®) aux applications intéressantes dans le domaine de l'amortissement sonore et mécanique. Ses propriétés d'absorption de solvant organique en font également un très bon agent de

## Chapitre I : Bibliographie

dépollution. Sa production sous forme de particules stables offrirait en conséquence tous les avantages inhérents aux procédés hétérogènes.

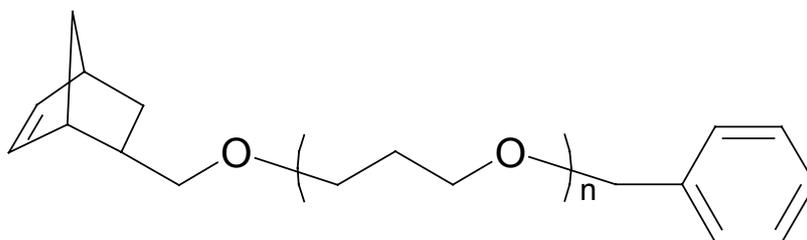
- **Le 1,5-cyclo-octadiène (COD).** Cette monocyclo-oléfine est le second monomère que nous avons retenu pour cette étude. Sa polymérisation par métathèse permet l'obtention de chaînes de polybuténylène strictement linéaires, à la différence des polymères « anioniques » ou « radicalaires » issus du butadiène qui sont constitués d'un mélange variable d'enchaînements « linéaires » de type 1,4 (polybuténylène) et « ramifiées » de type 1,2 (polyvinyléthylène) de plus haute  $T_g$  que celle d'un polybuténylène. La synthèse de latex à base de polybuténylène est en conséquence d'un intérêt industriel certain. L'aboutissement d'une telle étude permettrait l'obtention de latex de polybuténylène stéréorégulier en configuration cis, isomérisation la plus souvent recherchée en raison des excellentes caractéristiques mécaniques qu'elle engendre. A l'heure actuelle, seules des polymérisations coordinatives en solution, au moyen de système d'amorçage de type « Ziegler-Natta » permettent d'obtenir des élastomères d'excellente qualité à haute teneur en unités buténylène cis (>95%). Il est à noter que l'hydrogénation de ces latex représenterait une seconde application intéressante puisqu'elle serait une voie permettant d'accéder à des dispersions stables de polyéthylène. Certaines difficultés sont inhérentes à ce monomère: la moindre tension de cycle que celle du norbornène peut être ainsi responsable de conversions incomplètes et la structure du polymère propice aux réactions de redistribution.

### ***C-3) Nature de la stabilisation***

La stabilité d'un système colloïdal repose sur l'aptitude des particules le constituant à se maintenir dispersées, c'est-à-dire sous la forme d'entités bien individualisées et stables pendant un temps suffisamment long. Cette stabilité n'est en réalité effective que dans la mesure où une barrière d'énergie répulsive est créée autour de la particule pour contrebalancer les forces attractives de Van der Waals qui provoqueraient leur coagulation [72]. Cette protection est souvent assurée par un agent de stabilisation (ou stabilisant) employé en plus du monomère et de l'amorceur. Celui-ci possède la faculté de s'organiser à la surface des particules pour former dans un premier cas de figure une double couche électronique et exercer alors une **stabilisation** qualifiée d'**électrostatique**. Il peut également former une

## Chapitre I : Bibliographie

couche de polymère greffé ou adsorbé à la périphérie des particules, on parlera alors d'une **stabilisation** d'ordre **stérique** [73]. Le stabilisant de base utilisé dans le cadre de cette étude est un macromonomère. Il est constitué d'une chaîne polymère hydrophile à base de poly(oxyde d'éthylène) de dimension variable possédant une entité réactive de type norbornène à l'une de ces extrémités (Schéma 25) [74].



Poly(oxyde d'éthylène) à terminaison norbornényle: **NB-PEO**

**Schéma 25.** *Structure du stabilisant macromonomère utilisé dans nos procédés de ROMP en milieu dispersé*

Le choix de cet agent de stabilisation est motivé tout à la fois par sa capacité à exercer une protection stérique du latex (**C-3-1**) et par son aptitude à établir une liaison chimique avec le matériau polymère (**C-3-2**), ce stabilisant sera dit « réactif » ou « polymérisable ». Cette double caractéristique est la promesse de multiples avantages pour nos systèmes colloïdaux.

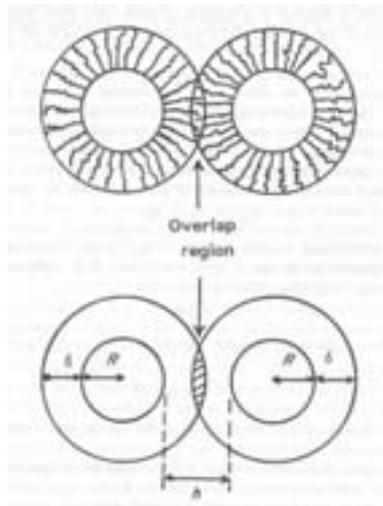
### ***C-3-1) Stabilisation stérique***

Débutons par quelques explications, deux phénomènes physiques gouvernent ce mode de stabilisation [75] (Schéma 26):

- **Un effet entropique.** Lorsque deux particules s'approchent, l'interpénétration des couches de polymère constituant la barrière stérique induit une rétention de configuration de ces chaînes de polymère entraînant localement une perte d'entropie. Afin de pallier cette perte, le système tendra à distancier les deux particules.
- **Un effet osmotique.** Lors de l'interpénétration des couches polymères de deux particules, l'augmentation dans la zone d'interaction de la concentration en chaînes polymères

## Chapitre I : Bibliographie

provoque une augmentation de la pression osmotique. Celle-ci a pour corollaire une diffusion de solvant dans la région à forte concentration en stabilisant générant une force répulsive qui tend à séparer les particules rentrées en contact.



**Schéma 26.** Représentation schématique d'une stabilisation stérique

La stabilisation stérique est apportée par des tensioactifs non ioniques, des polymères hydrosolubles ou mieux des copolymères amphiphiles (blocs ou greffés). Contrairement à son homologue électrostatique, elle présente l'avantage d'être insensible aux modifications électroniques que peut subir le milieu telles qu'une variation de pH ou un cycle gel-dégel. En effet, l'ajout d'électrolytes dans la phase aqueuse augmente la conductivité du milieu provoquant une contraction de la double couche électronique et dès lors une diminution du champ d'action de la force répulsive électrostatique. De même lors de la cristallisation de l'eau, les électrolytes sont exclues de la phase cristalline en formation, il s'en suit une nette fragilisation du système colloïdal.

### ***C-3-2) Stabilisation réactive***

L'utilisation de stabilisant polymère peut s'avérer problématique en raison des éventuels risques de désorption à la surface du latex [76,77]. Soumis à un cisaillement, la désorption d'une partie du stabilisant peut occasionner une perte substantielle de la stabilité entraînant des phénomènes de floculation du latex. Lorsque le latex est exploité pour la filmification, la migration des chaînes de stabilisant vers la surface du film peut altérer à la fois ses propriétés et sa stabilité, suite à la formation de micro-domaines riches en stabilisants.

## Chapitre I : Bibliographie

Enfin, un autre inconvénient significatif est à mentionner, lors de la récupération du latex par coagulation, le milieu dispersant reste pollué par une quantité souvent non négligeable de tensioactif. Parmi les différentes approches proposées pour limiter les problèmes liés à la désorption du stabilisant, l'emploi de stabilisant réactif représente la stratégie la plus efficace [78,79,80,81]. Disposant d'une entité réactive, celui-ci se comporte comme un comonomère et se lie dès lors de façon covalente au polymère constituant le latex. En conséquence, le stabilisant se trouve immobilisé de manière irréversible à la surface de la particule.

### *C-3-3) Le choix des macromonomères*

Polymère fonctionnel possédant un groupe réactif terminal capable de se copolymériser, le macromonomère est à lui seul un excellent stabilisant stérique en raison de sa nature polymère ainsi qu'un véritable stabilisant polymérisable grâce à son entité réactive lui assurant un ancrage covalent sur les particules de latex [82,83]. Outre ces avantages les macromonomères sont efficaces à des concentrations bien plus basses que leurs homologues non réactifs. Ils offrent de plus l'opportunité de fonctionnaliser la surface des latex de polymères (principe actif, médicament...). C'est la conjonction de tous ces atouts qui nous a guidés vers des macromonomères comme stabilisant dans cette étude.

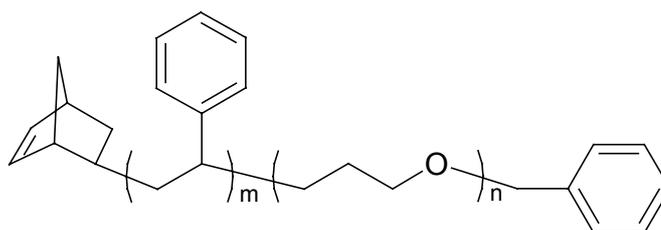
Si un gain de stabilité consécutif à leur mise en œuvre a été clairement mis en évidence en polymérisation radicalaire, aucune étude ne fait état de leur utilisation en ROMP. Cette étude est donc la première à s'intéresser aux propriétés stabilisantes conférées par un macromonomère au cours d'une réaction de ROMP en milieu dispersé. Sans chercher à transposer les résultats établis en voie radicalaire à la ROMP, on peut tirer profit de 15 années d'utilisation de macromonomère, comme stabilisant dans des processus radicalaires en milieu dispersé. On discutera ainsi brièvement deux des critères qui font l'intérêt de ces espèces en tant qu'agents de stabilisation:

- Une incorporation à la surface des particules de latex,
  - L'intérêt d'un bloc hydrophobe additionnel,
- 
- L'efficacité d'un macromonomère implique nécessairement un taux d'incorporation élevé. Une insaturation de type norbornényle a en conséquence été choisie pour fonctionnaliser la chaîne hydrophile de poly(oxyde d'éthylène). Très réactive, l'entité terminale de type

## Chapitre I : Bibliographie

norbornène apparaît à juste titre comme un excellent candidat en vue d'atteindre des taux de conversion élevés. Des études menées en polymérisation radicalaire ont récemment montré que plutôt qu'un taux de conversion élevé, c'est une incorporation préférentielle des chaînes de macromonomère à la surface du latex qui est déterminante. Autrement dit, la minimisation de la fraction de macromonomère enterrée au cœur du latex représente le critère fondamental gouvernant leur efficacité. A cette fin, un contrôle de l'insertion du macromonomère est préconisé par différents auteurs afin que ce dernier réagisse en fin de polymérisation lorsque la taille des particules n'évolue plus. La transposition de ces divers raisonnements en polymérisation par métathèse reste toutefois sujette à caution tant le domaine est différent et les mécanismes réactionnels sont distincts [84,85,86].

- La nature majoritairement hydrophile du macromonomère (l'hydrophilie pouvant être nuancée par le caractère hydrophobe de l'entité réactive) peut être un handicap rendant improbable sa rencontre avec un oligo-centre actif hydrophobe. En suspension par exemple, un macromonomère de PEO fortement hydrosoluble sera peu enclin à pénétrer à l'intérieur de gouttelettes hydrophobes de monomère chargées en amorceur. L'incorporation insuffisante en macromonomère aura pour effet la formation de coagulum. Une solution attrayante peut résider dans l'adjonction d'un bloc hydrophobe à la partie hydrophile, c'est-à-dire dans un copolymère à bloc amphiphile qui peut faciliter l'adsorption du stabilisant à la surface du latex [87,88]. Des copolymères amphiphiles réactifs, appelés surfmères, à base de polystyrène (PS) et de PEO ont été utilisés dans cette étude pour leurs propriétés stabilisantes (Schéma 28) [89].



norbornényl polystyrène-b-poly(oxyde d'éthylène): **NB-PS-PEO**

**Schéma 28.** *Surfmère à base d'un copolymère à bloc PS-PEO utilisé comme stabilisant dans des processus de ROMP en milieu dispersé.*

### **C-4) Les complexes amorceurs**

## Chapitre I : Bibliographie

Des complexes à base de ruthénium et porteurs d'une double liaison carbone-métal préformée ont été choisis pour l'amorçage des réactions de ROMP en milieu dispersé. En particulier, le complexe carbénique organosoluble  $(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh$  [90], désormais commercial, a été utilisé dans les procédés de ROMP menés en dispersion et en suspension.

### *C-5) Procédés en milieu dispersé*

Deux procédés ont fait l'objet d'investigations approfondies : la ROMP en dispersion de NB et de COD et celle en suspension de COD. L'un et l'autre mettant en jeu un amorçage en phase organique, ces procédés nous ont permis en conséquence d'exploiter les potentialités du catalyseur organosoluble de type  $(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh$ . Ils constituent d'autre part les seuls procédés hétérogènes n'ayant fait l'objet à l'heure actuelle d'aucune étude en ROMP.

- Réalisée dans un milieu aqueux exclusivement, la suspension est facile à mettre en œuvre, elle permet d'atteindre des taux de conversion élevés ainsi qu'un bon contrôle de la polymérisation. L'attrait de la suspension est dans notre cas accru par le fait qu'aucune étude n'a reporté l'utilisation de macromonomère comme stabilisant ou associé à un agent de suspension lors d'une polymérisation radicalaire. Les principaux traits de la polymérisation en suspension seront commentés dans le chapitre III.
- Le procédé de polymérisation en dispersion est moins répandue industriellement que celui en suspension. Il dispose cependant de diverses singularités qui le rendent avantageux sous certains égards. Il permet d'une part de couvrir une gamme de tailles de particules (de 500 nm à 10  $\mu$ m) non accessibles *via* d'autres processus de polymérisation en milieu dispersé. L'homogénéité du mélange de départ représente d'autre part une intéressante simplification par rapport à d'autres procédés nécessitant la présence de stabilisant sous forme micellaire et celle du monomère sous forme dispersé (émulsion,...). La polymérisation en dispersion débute ainsi comme une polymérisation en solution, la précipitation du polymère intervenant dans un second temps. Ce procédé constitue donc une technique « simple » de polymérisation en milieu dispersé pouvant servir dans ce sens de point de départ pour nos premières investigations en ROMP. Il semble par ailleurs pertinent d'ajouter que des macromonomères hydrophiles à base de PEO, comme ceux mis en œuvre dans cette étude, sont utilisés depuis plus de dix ans comme agents de stabilisation des polymérisations radicalaires en dispersion. Ils s'y sont révélés comme

## **Chapitre I : Bibliographie**

étant plus efficaces que leurs homologues non réactifs. Ces diverses études serviront à la fois de base et de repère à nos travaux en polymérisation par métathèse en dispersion. Les caractéristiques de la polymérisation en dispersion seront plus largement commentées au chapitre II.

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :**

- 
- <sup>1</sup> Ivin K J, Mol J C dans “*Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*”, Academic Press, London, **1997**.
- <sup>2</sup> Calderon N, *Chem. Eng. News.* **1967**, 45, 51.
- <sup>3</sup> Calderon N, Chen H Y, Scott K W, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3327.
- <sup>4</sup> Calderon N, Ofstead E A, Ward J P, Judy W A, Scott K W, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4133.
- <sup>5</sup> Feast W J dans “*Comprehensive Polymer Science*”, Allen G and Bevington J C Ed, pergamon Press, Oxford, **1988**, vol 4, 135.
- <sup>6</sup> Sundararajan G, *J. Sci. and Indus. Res.* **1994**, 53, 418.
- <sup>7</sup> Gibson V C, *Adv. Mat.* **1994**, 6(1), 37.
- <sup>8</sup> Rouhi M, *C & EN*, december 23, **2002**, 29.
- <sup>9</sup> Wagener K B, Boncella J M, Nel J G, *Macromolecules* **1991**, 24, 2649.
- <sup>10</sup> Fürstner A “*Ruthenium-catalyzed metathesis reactions in organic synthesis*” dans *Alkene metathesis in organic synthesis*, **1998**, Berlin, 37.
- <sup>11</sup> Lefebvre F dans “*Ring-Opening Metathesis Polymerization and Applications*” **2000**, NATO ed, Koshravi and Symankza-Bukzar.
- <sup>12</sup> Anderson A W, Merckling N G *US Patent*, 2,721,189. *Chem. Abstract*, **1955**, 50, 3008.
- <sup>13</sup> Peters E F, Evering B L, *US Patent* 2,963,447.
- <sup>14</sup> Herisson J L, Chauvin Y, *Makromol. Chem*, **1971**, 141, 161.
- <sup>15</sup> Katz T J, Lee S J, Acton N, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4247.
- <sup>16</sup> Feldman J, Schrock R R, dans “*Progress in organic Chemistry*” **1991**, vol.39, John Wiley and sons Inc.
- <sup>17</sup> France M B, Palaciello R A, Grubbs R H, *Macromolecules*, **1993**, 26, 4739.
- <sup>18</sup> Demonceau A, Stumpf A W, Saive E, Noels A F, *Macromolecules*, **1992**, 30, 3127.
- <sup>19</sup> Folga E, Ziegler T, *Organometallics*, **1993**, 12, 325.
- <sup>20</sup> Wallace K C, Schrock R R, *Macromolecules*, **1987**, 20, 448.
- <sup>21</sup> Dainton F S, Ivin K J, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1958**, 12, 61.
- <sup>22</sup> Hocks L, Berck D, Hubert A J, Teyssié P, *J. Polym. Sci., Polym Lett.* **1975**, 13, 391.
- <sup>23</sup> Amass A J dans “*Comprehensive Polymer Science*” **1988**, Allen G and Bevington J C Ed, Pergamon Press, Oxford, , vol 4, 109
- <sup>24</sup> Ivin K J “*Enc. Polym. Sci. Tech.*” **1987**, Wiley Interscience, New York, vol. 9, 635.
- <sup>25</sup> Ivin K J, Mol J C dans “*Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*”, Academic Press, London, **1997**.
- <sup>26</sup> Thorn-Csanyi E, Timm H, *J. Mol. Catal.* **1985**, 28, 37.
- <sup>27</sup> Ivin J K, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1987**, 8, 263.
- <sup>28</sup> Lee J B, Gajda G J, Schaefer W P, Howard T R, Ikariya T, Strauss D A, Grubbs R H, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7358.
- <sup>29</sup> Bochmann M dans “*Organometallics I complexes with transition metal-carbon sigma-bonds*” **1994**, Oxford Science Publication.
- <sup>30</sup> Fischer E O, Maasbøl A, *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580.
- <sup>31</sup> Casey C P, Tuinstra H E, Saeman M C, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 608

## Chapitre I : Bibliographie

---

- <sup>32</sup> Fox H H, Yap K B, Robbins J, Cai S, Schrock R R, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2287.
- <sup>33</sup> Schrock R R, DePue R T, Feldman J, Schaverien C J, Dewan J C, Liu A H, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1423.
- <sup>34</sup> Schrock R R, Murdzek J S, Bazan G C, Robbins J, DiMare M, O'Regan M B, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875.
- <sup>35</sup> Murdzek J S, Schrock R R, *Organometallics*, **1987**, 6, 1373.
- <sup>36</sup> Novak B M, Grubbs R H, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7542.
- <sup>37</sup> Zenkl E, Stelzer F, *J. Mol. Cat.* **1992**, 76, 1.
- <sup>38</sup> Schwab P, Grubbs R H, Ziller J W, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100.
- <sup>39</sup> Lynn, D, Kanaoka, S, Grubbs R H, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 784.
- <sup>40</sup> Demonceau A, Noels A F, Saive E, Hubert A J, *J. Mol. Catal.* **1992**, 76, 123.
- <sup>41</sup> Demonceau A, Stumpf A W, Saive E, Noels A F, *Macromolecules* **1997**, 30, 3127.
- <sup>42</sup> Daniel J C, *Pour la science*, **Mars 1988**, 54.
- <sup>43</sup> Odian G, "*Principles of polymerisation*" **1989**, Willey Interscience, New York.
- <sup>44</sup> Clavierie J P, Soula R, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 619.
- <sup>45</sup> Thèse de Cazalis C, université Bordeaux I.
- <sup>46</sup> Rinehart R E, Smith H P., *Polym. Lett. J. Polym. Sci.* **1965**, B3, 1049.
- <sup>47</sup> Rinehart R E, *US patent* 3,367,924.
- <sup>48</sup> Michelotti F W, Keaveney W P, *J. Polym. Sci.* **1965**, A3, 895.
- <sup>49</sup> Lu S, Quayle P, Booth C, Yeattes H, Padget C, *J. Polymer International*, **1993**, 32, 1.
- <sup>50</sup> Sommerer S O, Palenik G J, *Organometallics* **1991**, 10, 1223.
- <sup>51</sup> Wache S, Herrmann W A, Artus G, Nuyken O, Wolf D, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 491, 181
- <sup>52</sup> Wache S, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 494, 235.
- <sup>53</sup> Fraser C, Grubbs R H, *Macromolecules* **1995**, 28, 7248.
- <sup>54</sup> Kanaoka S, Grubbs R H, *Macromolecules* **1995**, 28, 4707.
- <sup>55</sup> Schwab P, Grubbs R H, Ziller J W, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100.
- <sup>56</sup> Lynn D, Kanaoka S, Grubbs R H, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 784.
- <sup>57</sup> Lynn D, Mohr B, Grubbs R H, Henling L, Day M, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6601.
- <sup>58</sup> Héroguez V, Fontanille M, Gnanou Y, *Macromol. Symp.* **2000**, 150, 269.
- <sup>59</sup> Mohr B, Lynn D M, Grubbs R H, *Organometallics*, 1996, 15, 4317.
- <sup>60</sup> Mohr B, Lynn D M, Grubbs R H, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 1627.
- <sup>61</sup> Lynn D, Mohr B, Grubbs R H, Henling L, Day M, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6601.
- <sup>62</sup> Clavierie J, Viala S, Maurel V, Novat C, *Macromolecules* **2001**, 34, 382.
- <sup>63</sup> Fitch R M, *Br. Polym. J.* **1973**, 5, 467
- <sup>64</sup> Hansen F K, Ugelstad J, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1978**, 16, 1953 et **1979**, 17, 3047.
- <sup>65</sup> Clavierie J, Viala S, Maurel V, Novat C, *Macromolecules* **2001**, 34, 382.
- <sup>66</sup> Maughon B R, Weck M, Mohr B, Grubbs R H, *Macromolecules* **1997**, 30, 257.
- <sup>67</sup> Fraser C, Grubbs R H, *Macromolecules* **1995**, 28, 7248.
- <sup>68</sup> Weerts, P A, German A L, Gilbert R G, *Macromolecules* **1991**, 24, 1622.

## **Chapitre I : Bibliographie**

---

- <sup>69</sup> Bovey F, Kolthof I, Medalia A, Meeham E, dans “*Emulsion Polymerization*” **1954** Interscience Publishers: New York.
- <sup>70</sup> Saltman W M, dans “*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*” **1965**, Wiley-Interscience: New York, vol.2, pp 678-754.
- <sup>71</sup> Rouhi M, *C & EN*, december 23, **2002**, 29.
- <sup>72</sup> Napper D H, dans “*Polymeric stabilization of colloidal dispersions*” **1983**, Academic Press, London.
- <sup>73</sup> Heller W, Pugh T L, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1778.
- <sup>74</sup> Héroguez V, Breunig S, Gnanou Y, Fontanille M, *Macromolecules* **1996**, 29, 4459.
- <sup>75</sup> Ottewill R H, dans “*Emulsion Polymerization and Emulsion polymers*” **1997**, Ed Lovell P A, El Asser, 59.
- <sup>76</sup> Napper D H, Netschey A, *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, 37, 528.
- <sup>77</sup> Lam S, Hellgren A C, Sjöberg M, Holmberg K, Schoonbrood H A, Unzué M J, Asua J M, Tauer K, Sherrington D C, Montoya-Goni A, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 187.
- <sup>78</sup> Tauer K, dans Asua J M (Ed) “*Polymeric dispersions :Principles and Applications*” **1994**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 463.
- <sup>79</sup> Guyot A, Tauer K, *Adv. Polym. Sci.* **1994**, 111, 43.
- <sup>80</sup> Guyot A, *Current Opinion in Colloid & Interface science*, **1996**, 1, 580.
- <sup>81</sup> Tauer K, *Polym. News* **1995**, 20, 342.
- <sup>82</sup> Ottewill R H, Satgurunathan R, *Colloid polym. Sci.* **1987**, 265, 845.
- <sup>83</sup> Ottewill R H, Satgurunathan R, *Colloid polym. Sci.* **1988**, 266, 547.
- <sup>84</sup> Asua J M, Schoonbrood H A S, *Acta Polym.* **1998**, 49(12), 671.
- <sup>85</sup> Schoonbrood H A S, Asua J M, *Macromolecules* **1997**, 30, 6034.
- <sup>86</sup> Schoonbrood H A S, Unzué M J, Beck O J, Asua J M, Montoya Goni A, Sherrington D C, *Macromolecules* **1997**, 30, 6024.
- <sup>87</sup> Filet A, Guillot J, Hamaide T, Guyot A, *Polym. Adv. Technol.* **1995**, 6, 465.
- <sup>88</sup> Schechtman L A, *Polym. Solutions, Blends and Interfaces* **1992**, 23.
- <sup>89</sup> Héroguez V, Gnanou Y, Fontanille M, *Macromolecules* **1997**, 30, 4791.
- <sup>90</sup> Schwab P, France M, Grubbs R, Ziller J, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2039.

**Chapitre II :**  
**ROMP EN**  
**DISPERSION**

<b>A) <u>POLYMÉRISATION EN DISPERSION</u></b> .....	55
<i>A-1) Introduction historique</i> .....	55
<i>A-2) Principe de la polymérisation en dispersion</i> .....	56
<i>A-3) Efficacité de la stabilisation stérique</i> .....	56
<i>A-4) Mécanismes de formation/croissance des particules</i> .....	58
<i>A-5) ROMP en dispersion</i> .....	59
<b>B) <u>ROMP EN DISPERSION DU NORBORNÈNE (NB)</u></b> .....	61
<i>B-1) Introduction et plan de l'étude</i> .....	61
<i>B-2) ROMP en dispersion du norbornène en présence d'un macromonomère de PEO</i> .....	62
<i>B-2-1) Stabilisation par un macromonomère de poly(oxyde d'éthylène) porteur d'une entité norbornényle (NB-PEO, 1)</i> .....	63
a) Etude cinétique.....	64
b) Caractérisation colloïdale du latex.....	66
<i>B-2-2) Influence des conditions expérimentales sur la taille et la distribution en taille des particules</i> .....	67
a) Effet de la masse molaire du macromonomère de PEO (1).....	67
b) Effet de la concentration en macromonomère 1.....	68
c) Effet de la concentration en amorceur.....	69
d) Effet de la concentration en monomère.....	70
e) Effet de la polarité du milieu réactionnel.....	70
f) Conclusion .....	73
<i>B-2-3) Stabilisation par un macromonomère de polystyrène-b-poly(oxyde d'éthylène) porteur d'une entité norbornényle (NB-PS-PEO, 7)</i> .....	73
a) Résultats cinétiques.....	74
b) Caractérisation colloïdale du latex.....	75
<i>B-3) Procédé de ROMP du norbornène en semi-continu ( procédé « semi-batch »)</i> .....	76
<i>B-3-1) Résultats cinétiques</i> .....	77
<i>B-3-2) Analyse Mécanique Dynamique (DMA)</i> .....	78
<i>B-3-3) Caractérisation colloïdale du latex</i> .....	79

## Chapitre II : ROMP en dispersion

<i>B-4) Polymérisation en dispersion de NB en présence de stabilisants non réactifs</i> .....	80
<i>B-4-1) Utilisation d'un stabilisant homopolymère à base de PEO (2)</i> .....	80
<i>B-4-2) Utilisation de stabilisants copolymères amphiphiles non réactifs (3, 4, 5, 6)</i> .....	81
<i>B-5) Polymérisation en dispersion ensemencée</i> .....	82
<i>B-6) Conclusion sur la ROMP en dispersion de NB</i> .....	83
<b>C) <u>ROMP EN DISPERSION DU 1,5-CYCLO-OCTADIÈNE (COD)</u></b> .....	84
<i>C-1) Introduction et plan de l'étude</i> .....	84
<i>C-1-1) Le polybutényle : le défi du contrôle de la microstructure</i> .....	84
<i>C-1-2) Plan de l'étude</i> .....	86
<i>C-2) Polymérisation en dispersion du 1,5-cyclo-octadiène (COD)</i> .....	87
<i>C-2-1) Résultats cinétiques</i> .....	88
<i>C-2-2) Conséquences liées aux réactions de redistribution</i> .....	90
<i>C-3) Caractérisation des latex</i> .....	92
<i>C-3-1) Description</i> .....	92
<i>C-3-2) Etude de la première nucléation</i> .....	95
a) Taille du latex.....	95
b) Distribution en taille du latex.....	95
<i>C-3-3) Caractérisation de la seconde population de particules</i> .....	96
<i>C-3-4) Conclusion sur la distribution en taille de particules</i> .....	98
<i>C-4) Synthèse de particules à morphologie coeur-écorce</i> .....	98
<i>C-4-1) Procédé semi-continu (S<sub>1</sub>)</i> .....	100
<i>C-4-2) Procédé de « croissance après équilibre » (S<sub>2</sub>)</i> .....	100
<i>C-5) Hydrogénation de latex de polybutényle</i> .....	102
<i>C-5-1) Hydrogénation des polydiènes : une nouvelle approche</i> .....	102
<i>C-5-2) Description du procédé</i> .....	103
<i>C-5-3) Caractérisation du PB-g-PEO hydrogéné (HPB-g-PEO)</i> .....	103
<i>C-5-4) Caractérisation du latex HPB-g-PEO</i> .....	106
<i>C-6) Conclusion</i> .....	107

**D) ÉTUDE DE LA STABILITÉ COLLOÏDALE RELATIVE DES LATEX A BASE POLYNORBORNÈNE ET POLYBUTENYLENE**.....108

<i>D-1) Avant-propos</i> .....	108
<i>D-2) Etude comparative des latex à base de polynorbornène et polybuténylène</i> .....	108
<i>D-2-1) Résultats cinétiques</i> .....	109
<i>D-2-2) Processus de nucléation et caractérisation des latex</i> .....	109
a) Avènement de la turbidité.....	111
b) Taille de particule et distribution en taille.....	111
<i>D-2-3) Morphologie des particules</i> .....	113
<i>D-2-4) Caractérisation des copolymères greffés</i> .....	115
a) Masse molaire.....	115
b) Indice de polymolécularité.....	115
<i>D-2-5) Analyse du milieu réactionnel: Taux de particule (% en masse) et Taux d'incorporation en macromonomère (% en masse)</i> .....	115
<i>D-3) Etude de la stabilité des latex à base de polynorbornène (N2) et polybuténylène (B2)</i> .....	117
<i>D-3-1) Mise en place de l'étude</i> .....	117
<i>D-3-2) Résultats des tests de stabilité</i> .....	119
<i>D-3-3) Discussion des résultats</i> .....	123
a) Couverture superficielle en PEO.....	123
b) Température de transition vitreuse du cœur polymère.....	124
c) Compatibilité thermodynamique.....	125
<i>D-4) Conclusion</i> .....	125

**E) ROMP EN DISPERSION DU NORBORNÈNE (NB) ET DU 1,5-CYCLO-OCTADIÈNE(COD) AMORCÉES PAR LE COMPLEXE MÉTALLA-CARBENIQUE DE GRUBBS DE SECONDE GÉNÉRATION**.....127

<i>E-1) Introduction: vers une nouvelle génération de complexes amorceurs</i> .....	127
<i>E-2) ROMP en dispersion du norbornène (NB) amorcée par le complexe métalla-carbénique de Grubbs de seconde génération</i> .....	129
<i>E-2-1) Etude cinétique</i> .....	129
<i>E-2-2) Caractérisation des copolymères</i> .....	129

## Chapitre II : ROMP en dispersion

<i>E-2-3) Caractérisation du latex <math>\phi_{1PN}</math></i> .....	132
<i>E-3) Polymérisation du 1,5-cyclo-octadiène amorcée par le complexe métallacarbénique de Grubbs de seconde génération</i> .....	132
<i>E-3-1) Etude cinétique</i> .....	132
<i>E-3-2) Vers l'obtention de latex stables</i> .....	133
<i>E-3-3) Caractérisation des latex PB1 et PB2</i> .....	134
<i>E-4) Conclusion</i> .....	135
<b><u>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u></b> .....	137

**A) POLYMÉRISATION EN DISPERSION**

***A-1) Introduction historique***

La polymérisation en dispersion est l'exemple même d'une réponse aux besoins spécifiques exprimées par les industriels des peintures et des revêtements de surface [1,2,3]. Jusqu'au début des années 50, la production des peintures s'appuyait sur deux stratégies:

- La première consistait à recourir à une **polymérisation en émulsion**. La propriété recherchée était, en premier lieu, l'aptitude des latex formés à la filmification. La formation du film polymère qu'on désirait la plus prompte possible exigeait une évaporation rapide de la phase continue afin de permettre la coalescence des particules : une telle exigence s'est avérée difficile à satisfaire avec un procédé en émulsion constitué d'une phase continue aqueuse. Ce même procédé se révéla également impuissant à répondre aux nouveaux besoins de l'industrie des peintures à la recherche de particules isométriques et de plus grosse dimension [1-100  $\mu\text{m}$ ] que celles couramment obtenues en émulsion [0.1-0.7  $\mu\text{m}$ ].
- La seconde technique supposait le **dépôt d'une solution organique diluée en polymère** [4,5]. Malgré la faiblesse des masses molaires engendrées et la faible teneur en matière nécessitant l'application de plusieurs couches, cette méthode rendit pour la première fois accessible un large éventail de diluants organiques volatils, permettant ainsi de réduire considérablement l'étape décisive de séchage.

En vogue depuis la fin des années 50, la **polymérisation en dispersion** était a priori apte à combiner les avantages de chacun des deux précédents procédés (un milieu dispersé, le contrôle de la viscosité, une forte concentration en polymère propres au procédé en émulsion, une réaction en une étape, une phase continue organique pour le dépôt en solution), tout en évitant leurs principaux inconvénients (particules trop petite, phase aqueuse,...) [6]. Des sociétés comme ICI, DuPont, Hercules ou Rhom & Hass ont trouvé de l'intérêt à ce nouveau procédé et leurs investissements ont permis d'importants progrès dans la compréhension des mécanismes de formation des particules ainsi que dans le contrôle des propriétés colloïdales des particules formées. De l'industrie des peintures, la polymérisation en dispersion a gagné

## **Chapitre II : ROMP en dispersion**

celle des encres, des adhésifs, des mousses ou des renforts polymères [7]. Toutefois, les difficultés de « formulation » du latex et de mise en œuvre des films ont empêché son développement industriel à grande échelle.

Nous considérerons dans le cadre de cette partie introductive consacrée à la *ROMP en dispersion*, le principe général de la polymérisation en dispersion (A.2), les mécanismes de formation et de stabilisation des particules (A.3) ainsi qu'une description précise du système mis en jeu dans cette étude (A.4).

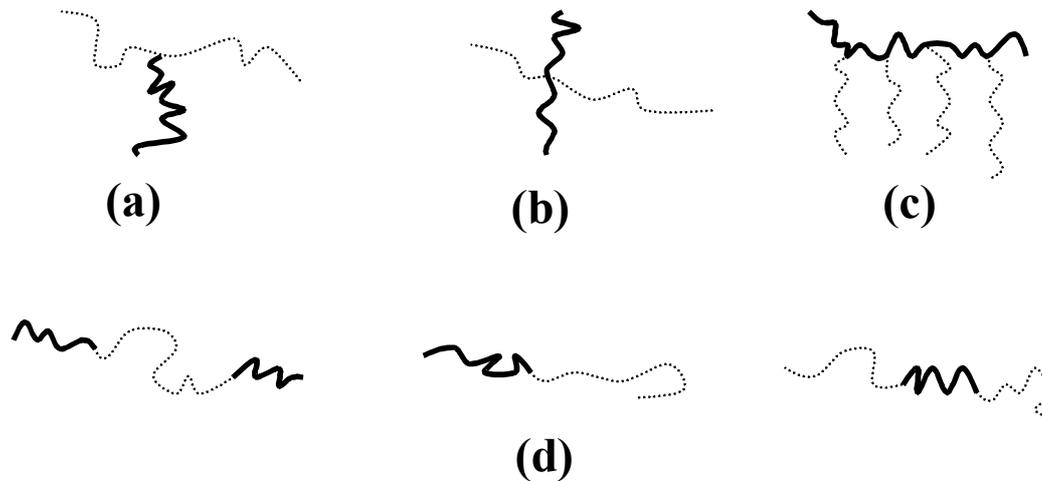
### ***A-2) Principe de la polymérisation en dispersion***

A la différence de l'émulsion, la polymérisation en dispersion est un procédé intervenant dans une phase continue le plus souvent de nature organique. Celle-ci assure l'homogénéité du mélange initial (formé du monomère, du stabilisant et de l'amorceur) tout en étant un non-solvant du polymère formé. L'apparition de la turbidité (de l'inhomogénéité) résulte de l'insolubilité des chaînes en croissance. Le maintien du latex nouvellement formé sous forme d'entités bien individualisées et dispersées dans une phase continue requiert donc une stabilisation des particules. De nature préférentiellement stérique, la stabilisation électrostatique est en effet peu préconisée en raison de la faible constante diélectrique du milieu organique de synthèse.

Si ce procédé a surtout été appliqué à la polymérisation radicalaire, il a également été utilisé en polymérisation anionique ou en polycondensation. Quant à la ROMP, l'étude de Booth et al. [8] sur les dérivés hydrophiles de l'oxanorbornène reste le seul exemple connu d'une polymérisation par métathèse en dispersion. Largement commentée dans notre partie bibliographique (chap I, § B-3-1-b, p 28-29), celle-ci présente toute une série de particularités, telles une phase continue aqueuse ou encore la présence d'émulsifiant sous forme micellaire qui la différencie, très nettement de la stricte définition de polymérisations en dispersion. A cet égard, il apparaît donc pertinent et novateur d'élaborer des particules en phase organique par la ROMP en dispersion.

### ***A-3) Efficacité de la stabilisation stérique***

Les stabilisants utilisés au cours d'une polymérisation en dispersion sont du type copolymères greffés ou à blocs [9] et d'architectures plus complexes (Figure A1).



**Figure A1.** *Structure de copolymères utilisés comme stabilisant stérique lors de polymérisation en dispersion*

Une première partie insoluble dans la phase continue et le plus souvent compatible avec le polymère a pour fonction de développer des interactions physiques attractives (phénomène d'adsorption) avec la surface des latex ou mieux d'établir une liaison chimique avec cette dernière (on parle alors de greffage ou d'incorporation covalente). Le second segment caractérisé par sa solubilité dans le milieu dispersant assure la stabilisation directe des particules en formant une barrière stérique répulsive à leur surface.

- Les copolymères à blocs (d) et greffés (a, b, c) forment ainsi une première famille de stabilisants, particulièrement adaptée à la polymérisation en dispersion. En présence de solvants polaires (tels l'éthanol, l'acétone...) ou d'eau, des greffons ou blocs à base de PEO ont démontré en particulier des potentialités stabilisantes intéressantes [10,11].
- Bien que ne satisfaisant pas aux critères de structure précédemment décrits, les macromonomères et homopolymères constituent une seconde famille de stabilisant. S'ils ne peuvent assurer directement (ou dans une faible mesure) la stabilisation des particules, ils jouent plutôt le rôle de précurseur de stabilisation.

(1) Au moyen de son entité réactive, le macromonomère se copolymérise avec le monomère générant « in situ » un copolymère greffé, responsable de la stabilisation. Dans cette étude, la stabilisation des latex de polynorbornène et de polybuténylène

## Chapitre II : ROMP en dispersion

sera assurée par des macromonomères de PEO porteur d'une insaturation réactive norbornényle [12,13].

(2) Quant au cas de l'homopolymère, son efficacité en matière de stabilisation est dépendante de son aptitude à réagir au cours de réactions de transfert [14]. De ces dernières naissent des chaînes de copolymères greffés, dotées de propriétés stabilisantes.

### *A-4) Mécanismes de formation/croissance des particules*

Les mécanismes de formation des particules propres à la ROMP en dispersion ne sont pas vraiment compris faute de travaux détaillés. Si on se réfère aux théories des procédés radicalaires en dispersion [5], plusieurs voies de nucléation peuvent être citées:

- **Nucléation homogène (ou spontanée).** Les chaînes croissent dans un premier temps en solution jusqu'à atteindre une « longueur critique » :  $l_c$ . Lors d'une copolymérisation avec des stabilisants macromonomères, on parlera préférentiellement de « structure critique » : la solubilité du copolymère greffé généré « in situ » étant fonction non seulement de sa longueur mais aussi de sa composition chimique. Au-delà de  $l_c$ , une insolubilité se manifeste: des « noyaux » ou particules « primaires » -non stables colloïdalement- ainsi que des particules « matures » -stables colloïdalement- peuvent être ainsi formées.
- **Nucléation par agrégation.** Les chaînes polymères encore solubles dans le milieu réactionnel sont susceptibles de s'associer les unes aux autres pour former des « agrégats insolubles » à l'origine de particules « primaires » ou « matures ». Une forte concentration en chaînes solubles au sein de la phase continue tend à privilégier ce mode de nucléation qualifié d'agrégatif.
- **Nucléation par coagulation.** Les particules « primaires » n'ayant pu atteindre leur maturité colloïdale en raison d'une surface de stabilisation insuffisante peuvent coaguler et donner naissance à une nouvelle particule plus volumineuse (pouvant être elle même stable ou instable).

## **Chapitre II : ROMP en dispersion**

- **Nucléation micellaire.** Bien que peu désirée et rarement observée en dispersion, une polymérisation au sein d'agrégats micellaires se transformant progressivement en particules polymères reste possible. En effet, les stabilisants copolymères à blocs ou greffés mis en œuvre lors de ce procédé peuvent sous certaines conditions (composition particulière du milieu organique, structure appropriée du copolymère, etc.) se « micelliser » et ainsi engendrer des sites de nucléation.

La nucléation est considérée comme active tant que le nombre de particules croît. La croissance des particules peut se poursuivre :

- Par incorporation/agglomération de chaînes polymères solubles au cœur des particules,
- Par polymérisation de molécules de monomère captées au cœur des particules.

### ***A-5) ROMP en dispersion***

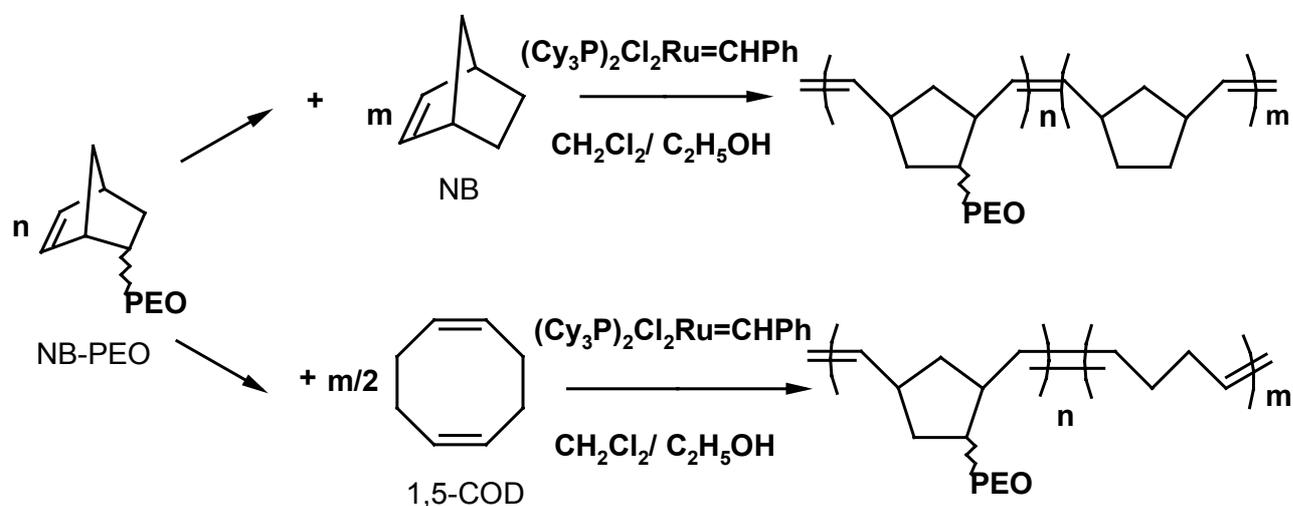
Ainsi qu'il a été mentionné précédemment à diverses reprises, le recours au procédé de *ROMP en dispersion* représente pour notre équipe de recherche une manière intéressante d'aborder le thème de la polymérisation par métathèse en milieu dispersé. La présence d'une phase organique autorise l'utilisation des complexes carbéniques de Grubbs de type  $(PCy_3)Cl_2Ru=CHPh$  organosolubles et stables en présence de fonctions polaires ou protiques. Ce procédé offre par ailleurs l'opportunité d'utiliser certains des macromonomères à base de PEO (NB-PEO) préparés au laboratoire. Suivant le monomère mis en œuvre: norbornène (NB) ou 1,5-cyclo-octadiène (COD), les latex sont respectivement constitués de polynorbornène-g-PEO (PNB-g-PEO) ou de polybuténylène-g-PEO (PB-g-PEO) et stabilisés stériquement par les greffons PEO (Schéma A1).

- Dans le cas du norbornène, l'idée directrice a été de rechercher les principaux paramètres expérimentaux contrôlant les propriétés colloïdales des particules de PNB, aussi bien que la nanoarchitecture du latex. L'élucidation des liens unissant à la fois la structure du polymère formé, les caractéristiques colloïdales des particules ainsi que le protocole de synthèse [15,16] constitue le prolongement naturel (*Partie B*).
- La synthèse d'un latex de polybuténylène par ROMP du COD en dispersion a donné lieu à une étude axée sur la compréhension de ses caractéristiques colloïdales originales. Au delà des particules d'élastomères exclusivement linéaires ainsi obtenues, nous avons, dans un

## Chapitre II : ROMP en dispersion

second temps, réaliser l'hydrogénation de ces dispersions en vue d'obtenir en une seule étape des latex de polyéthylène [17] (*Partie C*).

- Ayant réussi à mettre au point des procédés de ROMP en dispersion viables pour la production de latex à base de PNB et PB, il nous a semblé pertinent de comparer leur stabilité relative (*Partie D*).
- Dans une dernière partie, l'amorceur  $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  utilisé jusqu'alors est remplacé par un complexe métalla-carbénique de Grubbs de seconde génération doté d'une réactivité accrue. L'impact sur les caractéristiques colloïdales des particules et le déroulement de la polymérisation est discuté. (*Partie E*).



**Schéma A1.** Réactions de ROMP en dispersion du 1,5-cyclo-octadiène (COD) et du norbornène (NB) en présence d'un macromonomère  $\alpha$ -norbornényle à base de PEO (NB-PEO).

**B) ROMP EN DISPERSION DU NORBORNÈNE (NB)**

***B-1) Introduction et plan de l'étude***

La polymérisation en dispersion de NB en présence de macromonomère est réalisée dans un mélange éthanol/dichlorométhane. Si l'agent de stabilisation est soluble dans chacun des deux solvants, le complexe amorceur métalla-carbénique, le monomère ainsi que le polynorbornène ne sont quant à eux solubles que dans le dichlorométhane. La fraction volumique en éthanol de la phase continue est choisie suffisamment faible de manière à maintenir l'homogénéité du mélange initial et assez élevée à la fois pour provoquer la précipitation du copolymère résultant. La solubilité des branches de PEO dans l'alcool lui confère ses propriétés stabilisantes. La copolymérisation du norbornène en présence d'un stabilisant réactif NB-PEO (**1**, Tableau B1) a permis l'obtention de particules de quelques centaines de nanomètres présentant un faible indice de polymétrie.

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés tout particulièrement à l'effet de différents paramètres de réaction sur les propriétés colloïdales (taille, distribution en taille,...) des dispersions obtenues. A été considérée parallèlement l'influence des conditions suivantes sur la structure du copolymère formé.

- La polarité du milieu dispersant, les concentrations en amorceur et en monomère, le type de macromonomère, sa masse molaire et sa concentration sont les principaux paramètres expérimentaux examinés. Leurs impacts sur les caractéristiques colloïdales des particules formées seront discutés en détail.
- Le mode d'addition du monomère –soit solubilisé dans la phase continue avant réaction, soit ajouté de façon continue au cours de la polymérisation- est un autre paramètre qui a été ajusté. Son influence sur les caractéristiques des latex a fait l'objet d'investigations approfondies.

Dans une seconde partie, différents essais de synthèse de latex à base de PNB pur sont exposés. A cet effet, des stabilisants non réactifs à base de PEO ont été testés (**2,3,4,5,6**, Tableau B1). Devant le peu d'efficacité de ces agents dans leur rôle de stabilisant stérique, nous avons tenté la polymérisation du norbornène en présence d'une semence de PNB-g-PEO.

## Chapitre II : ROMP en dispersion

Les propriétés colloïdales des particules obtenues *via* cette ultime stratégie seront finalement commentées.

STABILISANTS	NUMÉRO	STRUCTURE
<b>NB-PEO</b> $n=107, \bar{M}_{nSEC} = 4800g / mol$ $n=170, \bar{M}_{nSEC} = 7500g / mol$	<b>1</b>	
<b>PEO</b> $n=107, \bar{M}_{nSEC} = 4800g / mol$	<b>2</b>	
<b>PS-PEO</b> $n=107, \bar{M}_{nSEC} = 4800g / mol$ $m=120, \bar{M}_{nSEC} = 12500g / mol$ $\%(PS) = 72,5$	<b>3</b>	
<b>BRIJ</b>	<b>4</b>	$C_{17}H_{38}-(CH_2-CH_2-O)_{100}-OH$
<b>PEO polymacromonomère</b> $\bar{M}_{nSEC} = 52000g / mol$	<b>5</b>	
<b>PNB-g-PEO</b> $\bar{M}_{nSEC} = 120000g / mol$	<b>6</b>	
<b>NB-PS-b-PEO</b> $n=116, \bar{M}_{nSEC} = 5100g / mol$ $m=16, \bar{M}_{nSEC} = 1700g / mol$ $\%(PS) = 25$	<b>7</b>	

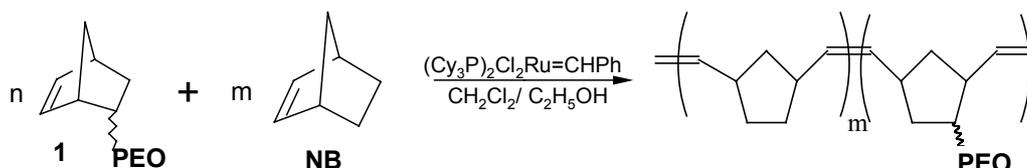
**Tableau B1.** *Récapitulatif des stabilisants stériques à base de PEO utilisés lors de la ROMP en dispersion du norbornène*

### ***B-2) ROMP en dispersion du norbornène en présence d'un macromonomère de PEO***

## Chapitre II : ROMP en dispersion

### ***B-2-1) Stabilisation par un macromonomère de poly(oxyde d'éthylène) porteur d'une entité norbornényle (NB-PEO, 1)***

Le procédé de ROMP en dispersion du norbornène a été réalisé en discontinu dans un mélange dichlorométhane/éthanol, le macromonomère de type **1**, jouant le rôle de stabilisant stérique (Tableau B1, Schéma B1)



**Schéma B1.** Réaction de ROMP en dispersion du NB dans un mélange éthanol/dichlorométhane en présence d'un macromonomère NB-PEO (**1**)

Le milieu réactionnel évolue dès les premiers instants de la polymérisation vers une turbidité marquée, signe visible d'une nucléation effective. Le macromonomère **1** se révèle particulièrement approprié pour la stabilisation des particules de polynorbornène nouvellement formées. La copolymérisation du macromonomère **1** avec des unités norbornène conduit à la formation de copolymères greffés PNB-g-PEO caractérisés par leur insolubilité dans le mélange dichlorométhane/éthanol et s'organisant sous forme de particules stables de quelques centaines de nanomètres. De nombreuses études font état de copolymérisation en dispersion de macromonomère à base de PEO [18], ces dernières se distinguant toutefois très nettement de celle-ci en raison de la nature radicalaire des espèces actives. Bien que *ROMP* et *polymérisation radicalaire* puissent présenter certaines similitudes- notamment en termes de paramètres de réaction régissant les mécanismes de formation/croissance des particules ainsi qu'il a été évoqué précédemment- une différence fondamentale entraînant une conséquence logique mérite d'être soulignée afin d'être à bon escient d'éventuels comparaisons et parallèles entre ces deux modes de polymérisation.

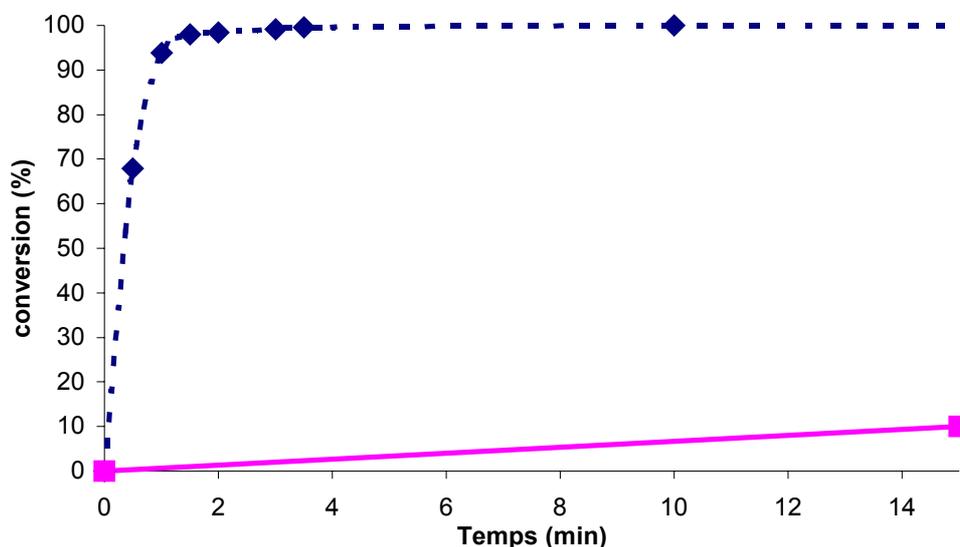
A la différence de la polymérisation radicalaire qui implique une création continue des chaînes, la ROMP suppose la génération rapide –si ce n'est pas instantanée dans certains cas- de chaînes actives au sein du milieu réactionnel. Une fois créées, celles-ci croîtront simultanément pour aboutir à des chaînes de copolymère greffé présentant en théorie une

structure unique alors qu'un éventail plus large de tailles et de compositions chimiques est au contraire attendu par voie radicalaire.

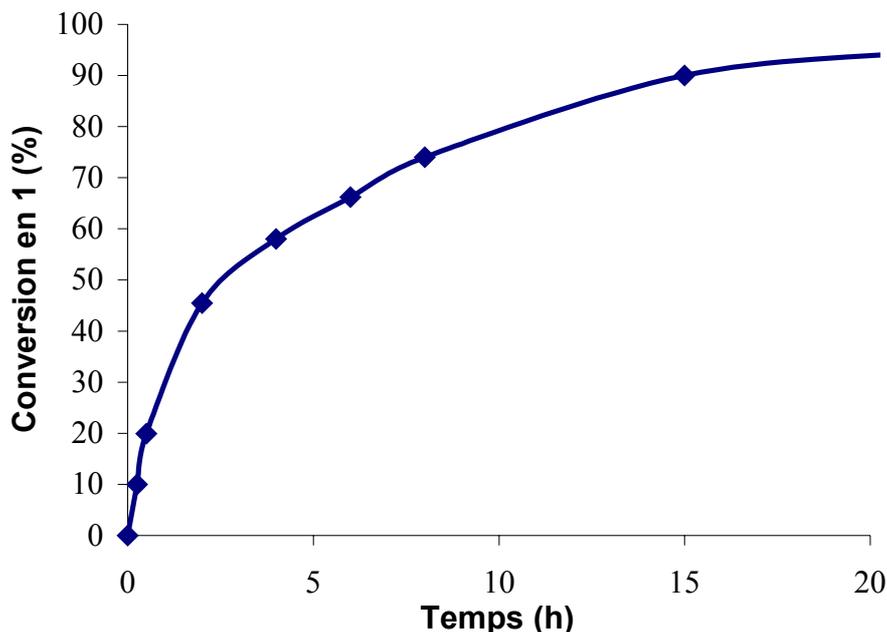
La conséquence de cet état de fait, c'est-à-dire la croissance simultanée des chaînes polymères en ROMP, est leur précipitation simultanée. Au delà d'un « point critique » marquant la fin de la nucléation, les particules ne pourront en conséquence croître que par polymérisation du monomère piégé ou diffusant en leur cœur. Le mode alternatif de croissance par capture de chaînes oligomères (en théorie absentes du milieu réactionnel à ce stade de la réaction) dans le temps demeure impossible.

### **a) Etude cinétique**

Les figures B1 et B2 montrent respectivement les taux de conversion de NB et **1** au cours du temps de réaction. La vitesse d'incorporation en unités monomères se révèle bien plus rapide que celle du macromonomère. Une conversion complète du norbornène est atteinte en l'espace de 5 minutes alors qu'à ce stade moins de 10% du stabilisant polymérisable a réagi.



**Figure B1.** Conversion du norbornène (◆, NB) et du macromonomère **1** (■, **1**) au cours du temps lors de la ROMP du norbornène dans un mélange  $CH_2Cl_2/EtOH$  (10/14 v/v) (A1, Tableau B2).



**Figure B2.** Conversion du macromonomère 1 lors de la réaction de ROMP en dispersion du norbornène dans un mélange  $CH_2Cl_2/EtOH$  (10/14 v/v) (A1, Tableau B2).

Un tel écart de réactivité entre le norbornène et son homologue macromonomère peut trouver sa sources dans au moins deux phénomènes physiques [19]:

- Le difficile accès à l'insaturation terminale du macromonomère en raison de sa nature polymère,
- L'incompatibilité entre les chaînes (de copolymère) en croissance (riches en polynorbornène) et celles de macromonomère hydrophile.

Contrairement au cas du norbornène, la conversion complète du macromonomère illustrée en figure B2, nécessite un temps de réaction bien plus long. L'examen de ces profils cinétiques permet de conduire à la formation d'une structure à « gradient de concentration » en greffons PEO pour le copolymère final. En ce sens, les chaînes polymères formées présenteraient à l'une de leur extrémité une structure quasiment linéaire à faible densité en branches PEO pour n'inclure progressivement que des greffons PEO à mesure que l'on approcherait de l'autre extrémité de la chaîne avec une structure exclusivement en « peigne ».

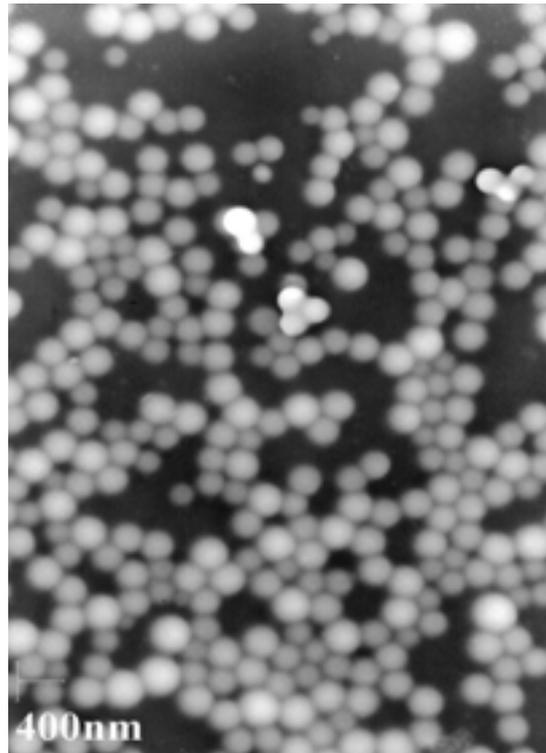
**b) Caractérisation colloïdale du latex**

La taille des particules de latex a été caractérisée par Diffusion Dynamique de Lumière (DDL) et par Microscopie Electronique à Transmission (MET) (Tableau B2).

Entrées	$\overline{M}_n(\text{Stabilisant})$ g/mol	Stabilisant g	A mg	[Stabilisant] /[A]	NB g	[NB] /[A]	EtOH mL	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> mL	D <sub>n</sub> (MET) nm	D <sub>n</sub> (DDL) nm	PDI (MET) D <sub>w</sub> /D <sub>n</sub>
<b>A1</b>	4800 (1)	0,658	20	5,8	0,763	337,5	14	10	420	440	1,07
<b>A2</b>	6800 (7)	0,658	20	5,8	0,763	337,5	14	10	318	387	1,10
<b>B</b>	7500 (1)	0,658	20	5,8	0,763	337,5	14	10	323	350	1,04
<b>C</b>	400 (1)	0,329	20	2,9	0,763	337,5	14	10	515	586	1,10
<b>D</b>	4800 (1)	1,316	20	11,7	0,763	337,5	14	10	202	240	>1,10
<b>E</b>	4800 (1)	0,658	10	5,8	0,763	337,5	14	10	340	387	1,05
<b>F</b>	4800 (1)	0,658	20	5,8	0,3815	169	14	10	240	260	1,17
<b>G</b>	4800 (1)	0,658	20	5,8	0,763	337,5	10	14	409	470	1,02
<b>H</b>	4800 (1)	0,658	20	5,8	0,763	337,5	18	6	248	345	1,08

**Tableau B2.** Influence de divers paramètres de réaction sur la taille et la distribution en taille du latex à base de PNB (procédé discontinu)

La figure B3 montre un cliché MET d'un latex de PNB-g-PEO après 18h de réaction. Celui-ci révèle des particules plutôt isométriques, présentant un contour sphérique et régulier sans signe visible d'aggrégation. Des photos d'échantillons prélevés au cours des premiers instants de la polymérisation ont, par opposition, présenté des signes patents d'aggrégation, des particules à l'aspect déformé étant, par ailleurs, visibles. Cette instabilité s'explique du moins en partie par la faible vitesse d'incorporation du macromonomère. La faible épaisseur de la couche superficielle de PEO et le faible contraste inhérent à l'appareillage ne permettent pas, par ailleurs, de différencier les branches stabilisantes du cœur polynorbornène. Un diamètre moyen de l'ordre de 400nm a été obtenu par les deux techniques de caractérisation, les valeurs de taille déterminées par microscopie (420nm) et par diffusion de lumière (440nm) étant en effet tout à fait concordantes (entrée A1, Tableau B2).



**Figure B3.** Photographie prise par Microscopie Electronique à Transmission (MET) représentant des particules de latex après 18 heures de réaction (~90% de conversion en macromonomère 1) (A1, Tableau B2).

***B-2-2) Influence des conditions expérimentales sur la taille et la distribution en taille des particules***

Au cours d'une polymérisation en milieu dispersé, la taille des latex, leur distribution en taille ou encore leur stabilité relèvent dans bien des cas de paramètres expérimentaux tels la masse molaire du macromonomère, sa concentration, la composition de la phase continue, etc... Très nombreuses pour les procédés radicalaires, ces études sur l'interdépendance entre paramètres de réactions et caractéristiques colloïdales sont quasi-inexistantes en ROMP. Afin de pallier ce manque, une première étude exhaustive sur ce sujet est donc proposée. L'ensemble des résultats colloïdaux obtenus par MET et DDL ont été regroupés au tableau B2.

**a) Effet de la masse molaire du macromonomère de PEO (1)**

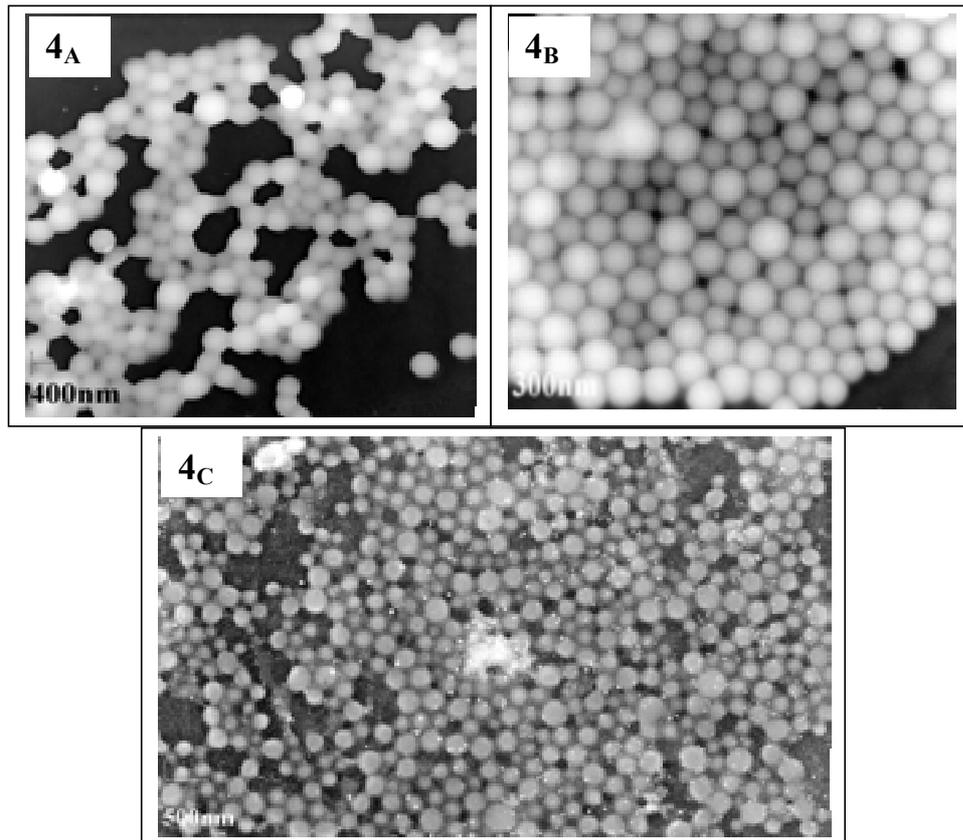
## **Chapitre II : ROMP en dispersion**

Deux types de macromonomère de longueurs de chaîne de PEO différentes ont été mis en œuvre:  $\overline{M}_n=4800\text{g/mol}$  (entrée A1, Tableau B2) et  $7500\text{ g/mol}$  (entrée B, Tableau B2). Conformément aux résultats obtenus lors de copolymérisations radicalaires en dispersion en présence de macromonomère de PEO, des stabilisants réactifs de plus forte masse molaire ont conféré une meilleure stabilisation aux particules, induisant la nucléation de particules de moindre taille [20,21]. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que dans l'expérience B l'utilisation d'une plus faible quantité molaire en stabilisant n'a en rien altéré la stabilisation, soulignant ainsi le rôle majeur joué par la longueur des chaînes de PEO dans l'efficacité de la stabilisation. L'augmentation de la masse molaire a permis également de renforcer très légèrement l'isométrie en taille du latex.

### **b) Effet de la concentration en macromonomère 1**

Les concentrations en complexe amorceur ainsi qu'en monomère étant maintenues constantes, l'influence de la concentration en **1** sur les caractéristiques colloïdales du latex a pu être étudiée en détail (entrées A1, C, D, Tableau B2). Ainsi, des concentrations accrues (entrée D) en stabilisant ont, comme attendu, favorisé la formation de particules plus petites en taille. L'amélioration de la stabilisation stérique est dans ce cas attribuée à l'augmentation de la surface spécifique en chaînes de PEO.

Une série de clichés pris par MET (Figure B4) pour chacune des concentrations en macromonomère considérée montre clairement que les variations de ce dernier paramètre influence très largement la distribution en taille du latex. Trois essais ont été conduits, chacun d'eux mettant en jeu une quantité différente de macromonomère (entrées A1, C, D, Tableau B2). En employant une faible quantité de macromonomère (entrée C), on réussit dans une certaine mesure à conserver la sphéricité des particules sans empêcher pour autant la manifestation d'importants phénomènes de coalescence (Figure B4<sub>A</sub>). Cette perte de stabilité s'explique par l'insuffisance de la couverture stérique à la surface des particules. En présence d'une plus forte concentration en stabilisant (entrée D), on observe un net renforcement de la disparité en taille de particule, celui-ci peut être attribué à une nucléation secondaire induite par l'excès de stabilisant (Figure B4<sub>C</sub>). En ajustant la concentration du macromonomère à une valeur intermédiaire (entrée A1), on élimine tout problème d'agrégation tout en évitant les phénomènes indésirables de renucléation (Figure B4<sub>B</sub>).



**Figure B4.** Série de photos prises par MET pour des latex présentant des concentrations variables en macromonomère 1 :

4<sub>A</sub>)  $m(1) = 0.329\text{g}$  (C, Tableau B2)

4<sub>B</sub>)  $m(1) = 0.658\text{g}$  (A1, Tableau B2)

4<sub>C</sub>)  $m(1) = 1.316\text{g}$  (D, Tableau B2)

### **c) Effet de la concentration en amorceur**

Nous avons également cherché à évaluer l'impact d'un paramètre tel la concentration en complexe amorceur (de 10 à 20 mg). Si l'on se réfère aux principales tendances dégagées dans des systèmes analogues lors de polymérisations radicalaires, une augmentation de la concentration en amorceur a le plus souvent pour effet de produire des particules de plus grosses tailles (entrées A1, E, Tableau B2). L'explication avancée pour rendre compte de cette tendance repose sur l'observation suivante: une augmentation de la concentration en centres actifs produit des chaînes macromoléculaires plus courtes et plus nombreuses. En raison de leur plus forte solubilité dans la phase continue, la formation de particules colloïdalement stables nécessite par conséquent l'assemblage/agglomération d'un plus grand

## **Chapitre II : ROMP en dispersion**

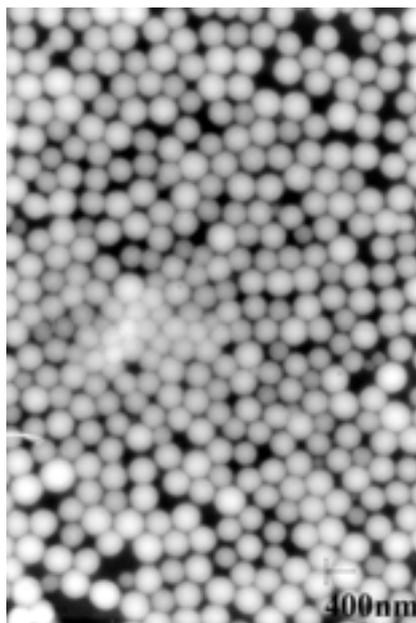
nombre de chaînes. Il s'en suit une sensible diminution du nombre de particules qui se traduit par une logique augmentation de leur taille. Une évolution similaire du couple « Concentration en amorceur - Taille du latex » a ainsi été observée au cours des expériences de *ROMP en dispersion*.

### **d) Effet de la concentration en monomère**

En engageant une plus faible concentration en monomère, on peut espérer la formation de particules de moindre taille (entrées A1, F, Tableau B2). Dans notre cas, une diminution par deux de la quantité de norbornène présent dans le mélange initial a induit une chute notable de la taille des particules, de 420nm à 240nm, ces dernières devenant également plus polymétriques. La quantité de monomère qu'on désire polymériser s'avère être un paramètre-clé gouvernant la dimension des nanoparticules formées.

### **e) Effet de la polarité du milieu réactionnel**

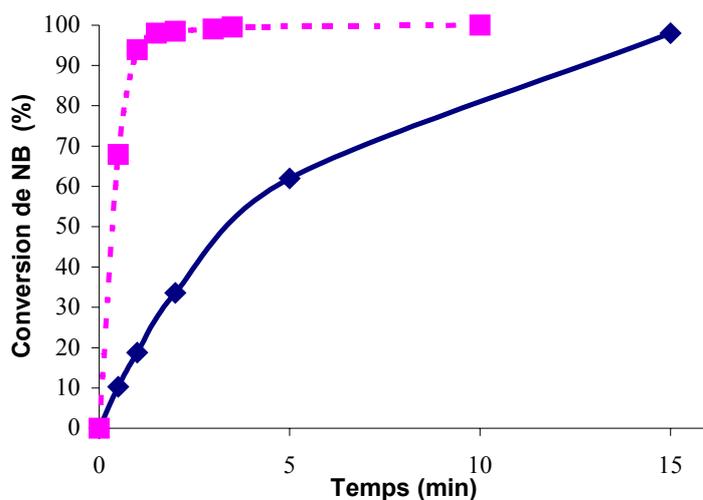
Dans une polymérisation en dispersion, la polarité du milieu réactionnel est susceptible d'avoir un impact significatif sur la taille du latex. En général, l'augmentation de la polarité de la phase continue induit une nucléation plus rapide à l'origine de particules de plus faible dimension. Dans notre système, l'augmentation de la fraction volumique en éthanol (entrée H, Tableau B2) a eu pour corollaire une réduction significative de la longueur critique de chaîne au delà de laquelle se manifeste la précipitation, il s'en est suivi la génération de particules plus petites. L'expérience réalisée dans un milieu moins polaire (entrée G, Tableau B2) a permis d'établir les conditions favorables à la synthèse d'un latex isométrique (photo MET, Figure B5). Au regard de ces résultats, la polarité du milieu réactionnel se révèle comme le paramètre prépondérant contrôlant la distribution en taille des particules.



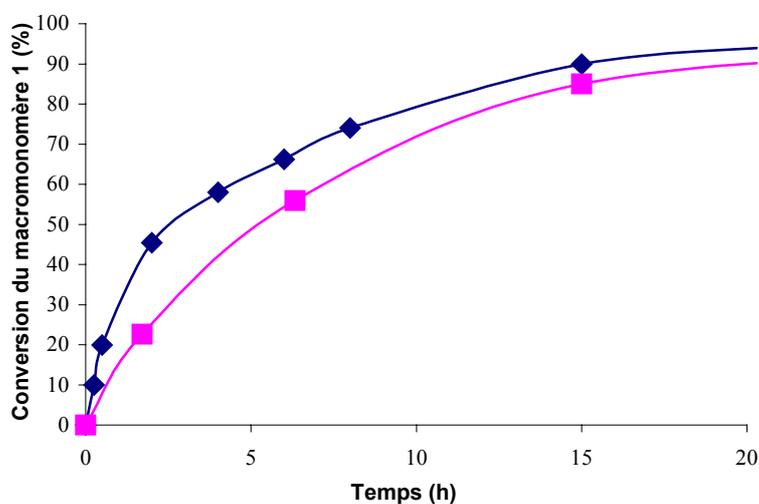
**Figure B5.** Photographie MET de particules de latex synthétisées par ROMP en dispersion du norbornène dans un mélange dispersant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  (14/10 v/v) moins polaire (entrée G, Tableau B2), caractérisées par une distribution en taille étroite:  $D_{n(\text{MET})}=409 \text{ nm}$ ;  $\text{PDI}=1,02$ .

Cette polarité du milieu réactionnel n'affecte pas seulement les caractéristiques colloïdales mais aussi les cinétiques de réaction. On note pour le norbornène une diminution de vitesse d'incorporation dans un milieu peu polaire (Figure B6). Il apparaît ainsi qu'après 2 minutes de réaction moins de 40% du norbornène a réagi dans un milieu riche en dichlorométhane alors que sa conversion atteignait 95% dans un milieu à forte teneur en éthanol au cours de la même période. La composition du milieu réactionnel n'a au contraire que peu d'impact sur la cinétique de copolymérisation du macromonomère (Figure B7).

Dans un milieu riche en éthanol, la précipitation survient plus rapidement. On assiste alors à un transfert plus rapide du siège de la polymérisation de la phase continue vers les particules qui sont des sites plus réactifs [22]. L'organophilie du complexe amorceur favorise par ailleurs sa localisation préférentielle au sein des particules et explique aussi qu'un milieu plus alcoolique conduise à une augmentation de la vitesse d'incorporation en monomère.



**Figure B6.** Conversion du norbornène au cours du temps lors de la réaction de ROMP en dispersion réalisée dans une phase continue  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  (■, 10/14 v/v) et (◆, 14/10 v/v). Effet de la composition du milieu réactionnel sur les cinétiques de réaction (A1, G, Tableau B2).



**Figure B7.** Conversion du macromonomère 1 au cours du temps lors de la ROMP en dispersion du norbornène dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  (◆, 10/14 v/v) et (■, 14/10 v/v) (A1, G, Tableau B2).

Ces résultats ont permis de démontrer la portée décisive de la polarité du milieu réactionnel sur des notions aussi fondamentales que le « point critique » ou la période de

## **Chapitre II : ROMP en dispersion**

nucléation, tous deux gouvernant à la fois la structure du copolymère ainsi que les caractéristiques colloïdales des particules de latex formées (taille de particule et distribution en taille).

### **f) Conclusion**

Cette partie a permis d'établir le fort lien de dépendance entre les conditions de réaction à la taille du latex. La dimension du latex ainsi que sa distribution en taille ont ainsi pu être modulées en fonction de la composition chimique du milieu réactionnel, de la masse molaire du macromonomère, de sa concentration et de celles du complexe amorceur et du monomère.

- Des conditions favorables à une nucléation précoce (phase continue polaire, faible concentration en catalyseur, etc...) ont privilégié la génération de petites particules qui se sont révélées par ailleurs plus polymétriques. Cette dernière caractéristique peut être attribuée à une période de nucléation prolongée. Il paraît utile de différencier la période de nucléation régissant généralement la **distribution en taille du latex** de l'apparition plus ou moins rapide des premières particules dans le milieu qui elle contrôle la **dimension des objets formés**. Dans notre système, cette étape de nucléation peut être rallongée en raison de l'existence de réactions de redistribution provoquée par la forte réactivité du complexe amorceur qui peuvent ainsi libérer des chaînes polymères. Après incorporation de nouvelles unités monomères, ces dernières sont alors susceptibles de nucléer plus tardivement, provoquant ainsi un élargissement de la distribution en taille de particules. Peuvent également contribuer à allonger la phase de nucléation, d'éventuels phénomènes de coalescence impliquant des particules « primaires » immatures, appelés « nucléation par coagulation ».
- Réciproquement, des conditions de réaction favorisant une nucléation tardive ( milieu peu polaire, forte concentration en monomère et en amorceur) ont contribué à générer, comme prévu, des particules plus grosses se révélant aussi plus isométriques, résultat d'une nucléation tardive mais courte.

***B-2-3) Stabilisation par un macromonomère de polystyrène-b-poly(oxyde d'éthylène) porteur d'une entité norbornényle (NB-PS-PEO, 7)***

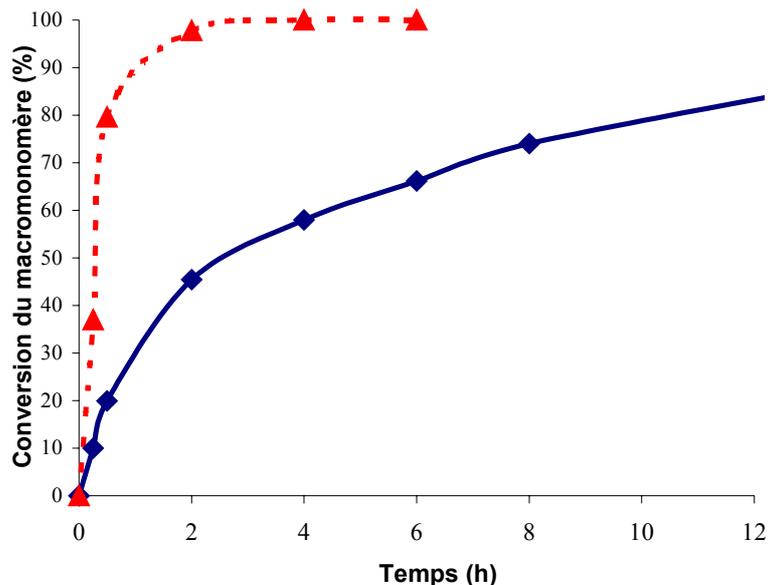
## Chapitre II : ROMP en dispersion

Le macromonomère utilisé pour stabiliser les particules a fait l'objet d'une modification de sa structure afin d'évaluer les effets de son caractère amphiphile sur les cinétiques de polymérisation ainsi que sur les propriétés colloïdales des latex. Comparer l'efficacité stabilisante de macromonomères hydrophiles avec celle de leurs homologues amphiphiles, appelés **surfmères**, reste un sujet très controversé. Des résultats contradictoires prônant, dans certaines conditions, l'avantage de l'une ou l'autre structure ont été proposés en polymérisation radicalaire [23,24].

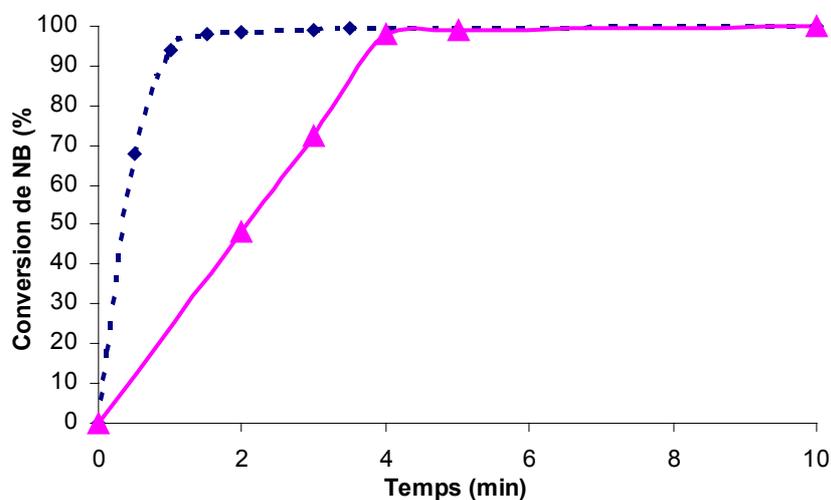
Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié le potentiel stabilisant d'un macromonomère de type NB-PS-b-PEO (**7**) possédant un bloc PEO environ de même longueur que celui du macromonomère **1** ( $\overline{M}_n=5100g/mol$ ) et un segment additionnel de PS de faible masse molaire ( $\overline{M}_n = 1700g/mol$ ). Les conditions opératoires de la ROMP en dispersion sont restées inchangées pour cette nouvelle expérience (entrée A2, Tableau B2). Effectuées dans un mélange dichlorométhane/éthanol de composition équivalente à celle utilisée lors de la polymérisation en dispersion, des analyses DDL et de mesures de tension de surface en fonction de la concentration (ainsi que des observations en microscopie) ont confirmé que ces nouveaux stabilisants réactifs ne formaient pas de micelles dans les conditions de l'expérience.

### **a) Résultats cinétiques**

Les figures B8 et B9 traduisent graphiquement les taux de conversion en NB et **7** au cours de la polymérisation. La comparaison avec la ROMP en dispersion du norbornène en présence de **1** indique clairement une nette diminution de la vitesse d'incorporation de la cyclo-oléfine: sa consommation est proche de 40% après 2 minutes de réaction alors qu'elle atteignait 95% en présence de **1**. En revanche **7** est consommé bien plus rapidement que **1**: on notera ainsi que 95% du macromonomère **7** est consommé après 2 heures de réaction contre seulement 45% de son homologue hydrophile. Une telle différence de réactivité entre les stabilisants polymérisables **1** et **7** ne peut trouver son origine que dans la nature amphiphile de ce dernier. En comparaison avec **1**, le bloc PS confère au surfmère **7** un « supplément d'hydrophobie » qui favorise sa localisation (son « ancrage ») à la surface des particules. Cette affinité renforcée pour le latex permet d'augmenter sa vitesse d'incorporation et d'améliorer consécutivement la stabilité du système colloïdal résultant.



**Figure B8.** Conversion au cours du temps des stabilisants réactifs 1 et 7 pendant la polymérisation en dispersion du norbornène dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (10/14 v/v) en présence de 1 (◆, 1) et 7 (▲, 7). Effet de la nature du stabilisant sur les profils cinétiques (A1, A2, Tableau B2).

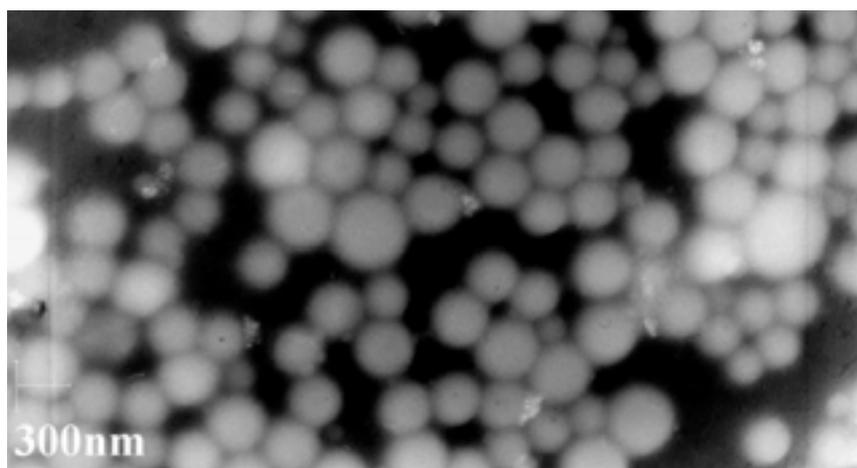


**Figure B9.** Cinétiques de réaction du norbornène en utilisant différents types de stabilisants réactifs : un macromonomère de PEO (◆, 1) et un macromonomère amphiphile à base de PS-b-PEO r (▲, 7). Effet de la nature du stabilisant sur les cinétiques de polymérisation (A1, A2, Tableau B2).

## **b) Caractérisation colloïdale du latex**

## Chapitre II : ROMP en dispersion

La figure B10 permet de visualiser des particules de latex stabilisées par le surfmère **7**. Le passage d'une structure hydrophile (**1**) à une structure amphiphile (**7**) s'est traduit par la formation d'un latex plus petit en taille (entrées A1, A2, Tableau B2) en raison d'une stabilisation plus précoce du latex résultant de l'incorporation plus rapide du macromonomère **7**. Cette expérience a par ailleurs offert une nouvelle confirmation du rôle crucial joué par le groupe réactif terminal des macromonomères NB-PEO ou NB-PS-PEO dans l'efficacité de la stabilisation.



**Figure B10.** Photographie MET de particules à base de polynorbornène préparées par ROMP en dispersion en présence d'un stabilisant macromonomère amphiphile **7**:  $D_{n(MET)}=318\text{nm}$ ;  $PDI=1,10$  (entrée A2, Tableau B2).

En termes de distribution en taille, ces nouvelles particules se sont révélées légèrement plus polymétriques ( $PDI=1.10$ ) qu'en présence de **1** ( $PDI=1.07$ ), ceci vraisemblablement en raison d'un allongement de la période de nucléation.

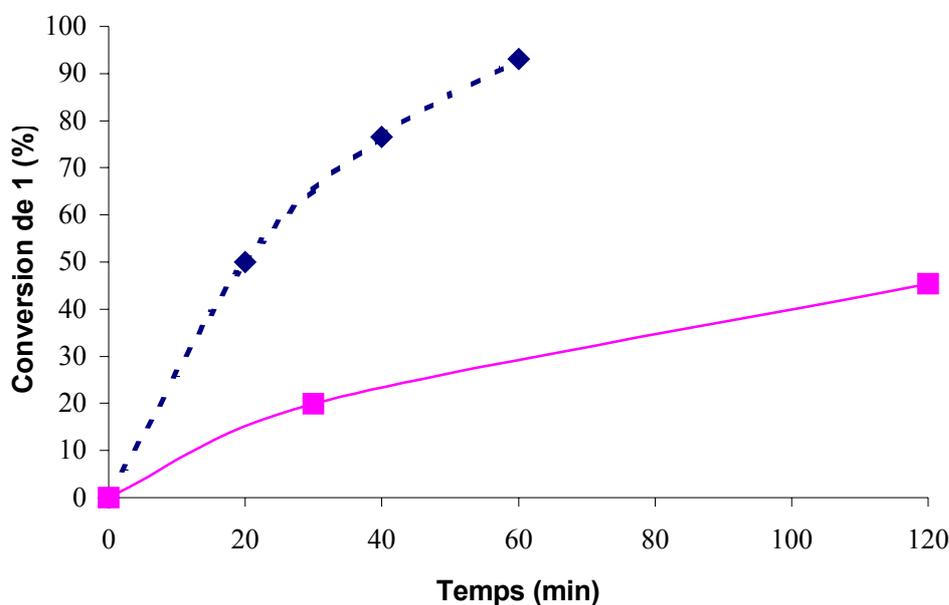
### ***B-3) Procédé de ROMP du norbornène en semi-continu (procédé « semi-batch »)***

Dans une seconde série d'expériences (Tableau B3), l'impact du mode d'addition du monomère sur les caractéristiques colloïdales des particules formées a été examiné. Au cours d'un procédé semi-continu (entrée I, Tableau B3), le norbornène a été ajouté au goutte à goutte pendant 1 heure à un mélange réactionnel contenant le complexe amorceur de Grubbs ainsi que le macromonomère **1**. Les concentrations en réactif ont bien évidemment été prises

identiques à celles utilisées au cours des précédentes polymérisations réalisées en discontinu (entrée A1, Tableau B2).

***B-3-1) Résultats cinétiques***

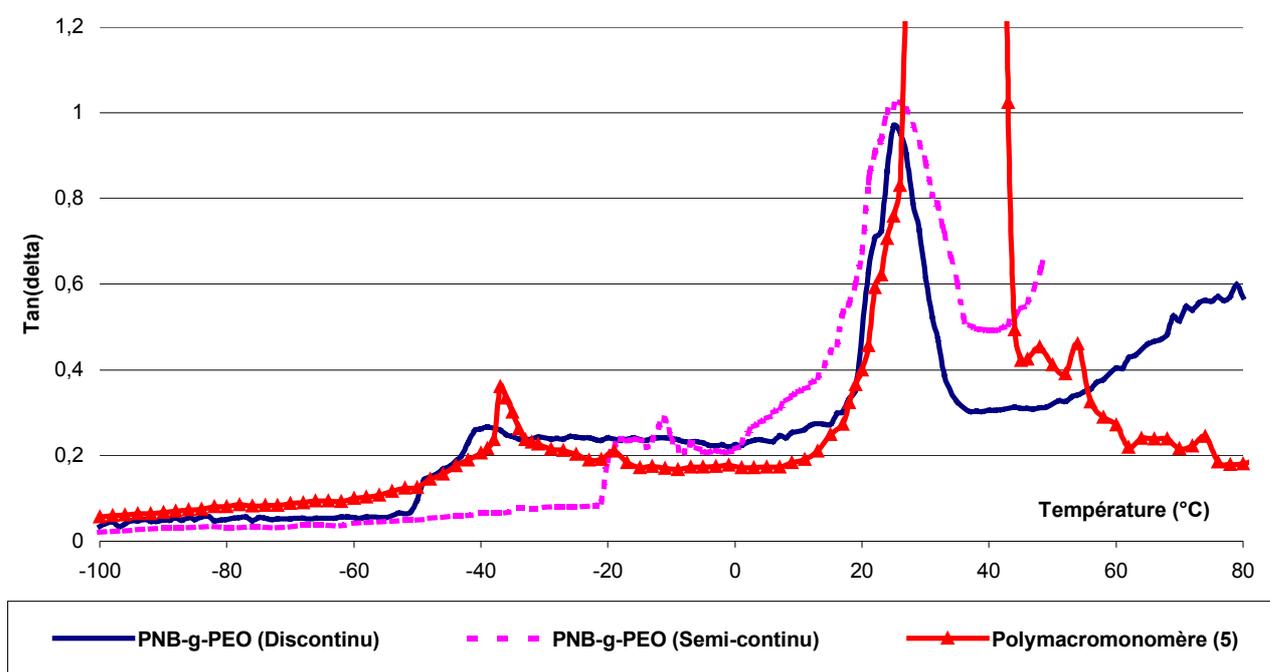
Le profil cinétique de consommation du macromonomère (**1**) à base de PEO est donné en figure B11 : comme le révèle cette courbe, elle est fortement perturbée par l'addition en continu du monomère. Sa vitesse de consommation s'en trouve sensiblement augmentée : une heure de réaction suffit à présent pour voir le macromonomère entièrement consommé contre plusieurs heures dans un système discontinu. Dans des nouvelles conditions de réaction que nous qualifierons « d'affamé », le norbornène est instantanément consommé dès son introduction dans le milieu réactionnel. Nous pouvons en conséquence conclure qu'au cours d'un procédé semi-continu un copolymère greffé à tendance statistique est formé, ce dernier présentant une répartition plus uniforme des branches PEO le long de la chaîne principale de polynorbornène. Rappelons que le procédé discontinu favorise au contraire une structure à blocs progressive.



**Figure B11.** *Cinétique de conversion du macromonomère 1 lors de la ROMP en dispersion de NB dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (10/14 v/v) en fonction du mode d'addition du monomère: (◆, procédé semi-continu; ■, procédé discontinu).*

**B-3-2) Analyse Mécanique Dynamique (DMA)**

La différence de distribution des branches PEO au sein des copolymères greffés discontinu et continu a pu être mise en évidence par analyse DMA. Les spectres dynamiques des latex produits suivant les deux procédés de polymérisation sont présentés en figure B12. Dans un but de comparaison, le spectre d'un polymacromonomère de PEO (5) est également fourni.



**Figure B12.** Spectres DMA montrant les variations de la tangente de delta en fonction de la température: ● Pour les copolymères préparés par ROMP en dispersion du norbornène lors de procédés discontinu (—) et semi-continu (- - -).  
● Pour le polymacromonomère 5 à base de PEO (▲, 5).

Quel que soit le mode d'addition de NB, deux températures de transition vitreuse bien distinctes ont été identifiées correspondant chacune aux deux phases constitutives du copolymère PNB-g-PEO : le polynorbornène (à T=25°C) et le PEO (dans un domaine de température compris entre -40 et -20°C).

## **Chapitre II : ROMP en dispersion**

- Les copolymères émanant des procédés continu et discontinu montrent indifféremment un pic à 25°C, attribuable à la transition vitreuse du polynorbornène. Autant la forme que la position du pic ne semblent affectées par la variation de la distribution des greffons de PEO le long de la chaîne principale.
- Selon le copolymère considéré, la température de transition vitreuse associée aux branches PEO apparaît au contraire sensiblement modifiée. Pour le copolymère résultant d'un processus discontinu, le pic de transition vitreuse du PEO apparaît à T=-37°C contre -21°C pour le copolymère « semi-continu ». Par conséquent, la température de transition vitreuse correspondante des branches PEO semble évoluer en fonction de leur distribution au sein de la structure copolymère greffé. Finalement, une valeur similaire de Tg (-37°C) a pu être mesurée pour le polymacromonomère (5) à base de PEO confirmant la structure à tendance progressive à blocs pour le copolymère obtenu par un procédé discontinu.

### ***B-3-3) Caractérisation colloïdale du latex***

Les profondes modifications de structure induites par une addition du monomère en continu ont aussi de sérieuses conséquences sur la taille des particules formées (Tableau B3). Des particules sphériques bien plus petites (de 155 à 300nm) que celles produites en discontinu sont ainsi obtenues.

En augmentant la polarité du mélange réactionnel, nous avons à nouveau réussi à diminuer le diamètre moyen de ces nouvelles particules (entrée J, Tableau B3), ce qui est en parfait accord avec les observations faites dans la partie précédente. L'influence d'un paramètre de réaction tel que la concentration en macromonomère (1) a montré qu'une diminution par quatre ou dix de la quantité de stabilisant utilisée affectait la taille des particules formées (entrées K, L, Tableau B3). La majorité des expériences mises en oeuvre ont toutefois révélé des distributions en taille de particule très larges attribuables à une nucléation prolongée. Ce procédé est pour finir moins intéressant que celui discontinu car une répartition statistique des chaînes de PEO présente le désagrément d'accroître fortement la proportion de chaînes copolymères solubles, ce qui représente une perte substantielle de matière.

## Chapitre II : ROMP en dispersion

Entrée	Procédé	$\overline{M}_n(NB-PEO)$	NB-PEO	NB	A	EtOH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dn(MET)	Dn(DDL)	PDI(MET)
		g/mol	g	g	mg	mL	mL	nm	nm	D <sub>w</sub> /D <sub>n</sub>
A1	Discontinu	4800	0.66	0.76	20	14	10	420	440	1.07
I	Semi-continu	4800	0.66	0.76	20	14	10	230	100	>>1
J	Semi-continu	4800	0.66	0.76	20	18	6	155	70	1.12
K	Semi-continu	4800	0.165	0.76	20	14	10	265	185	1.10
L	Semi-continu	4800	0.066	0.76	20	14	10	498	320	1.4

**Tableau B3.** *Influence de divers paramètres de réaction sur les caractéristiques colloïdales du latex formé au cours d'un procédé semi-continu.*

### ***B-4) Polymérisation en dispersion de NB en présence de stabilisants non réactifs***

A la différence d'une stabilisation par des macromonomères, l'utilisation de stabilisants non réactifs au cours de la ROMP en dispersion du norbornène présenterait l'avantage évident de conduire à des latex constitués exclusivement de polynorbornène. La finalité des expériences suivantes est de tenter la synthèse de particules de polynorbornène pur moyennant l'emploi de stabilisants stériques non réactifs appropriés.

#### ***B-4-1) Utilisation d'un stabilisant homopolymère à base de PEO (2)***

Dans des conditions expérimentales similaires, nous avons substitué le macromonomère **1** par un stabilisant homopolymère de PEO (**2**) doté d'une masse molaire équivalente et se différenciant de ce premier par une extrémité de chaîne ne portant aucune fonction réactive. Dès les premiers instants de la polymérisation, on observe une coagulation des chaînes de polynorbornène. La conversion trop rapide de NB ainsi que l'incompatibilité du stabilisant **2** pour le polynorbornène sont les deux facteurs pouvant être avancés pour rendre compte de l'insuffisante adsorption des chaînes de PEO à la surface des particules naissantes. Cette première expérience a permis de démontrer le rôle décisif joué par la fonction réactive du macromonomère dans la stabilisation colloïdale. En effet, le greffage covalent des chaînes de PEO par copolymérisation avec le norbornène s'avère être une étape essentielle permettant d'empêcher la coalescence des particules.

## Chapitre II : ROMP en dispersion

### ***B-4-2) Utilisation de stabilisants copolymères amphiphiles non réactifs (3, 4, 5, 6)***

L'aptitude de divers copolymères amphiphiles non réactifs à base de PEO à jouer le rôle de stabilisant (Tableau B1) a été testée dans un second temps. Aucune de ces structures n'a permis de maintenir l'intégrité colloïdale des particules de polynorbornène.

Des copolymères à blocs amphiphiles contenant aussi bien un segment PS (3) ou hydrocarboné (4) n'ont pu empêcher la précipitation presque immédiate des chaînes de polynorbornène. Leur adsorption insuffisante à la surface des particules en formation s'explique par la trop faible affinité de leur bloc hydrophobe pour le polynorbornène.

Nous avons constaté, avec étonnement, l'inefficacité de structures copolymère de type PNB-g-PEO (6) ou polymacromonomère (5) (issu de l'homopolymérisation de 1) à stabiliser la ROMP en dispersion du norbornène.

- La conjonction d'une structure en peigne tendant à masquer la chaîne principale hydrophobe et d'une forte solubilité liée à la densité des branches PEO peut expliquer l'échec du stabilisant polymacromonomère (5) dans son rôle de stabilisant.
- De façon analogue, une proportion élevée en chaînes PEO solubles permet de rendre compte de l'inaptitude de 6 à empêcher la précipitation des chaînes formées. Sachant qu'une polymérisation en dispersion suppose l'homogénéité du mélange initial, nous n'avons pas d'autre choix que d'opter pour des compositions en copolymère PNB-g-PEO suffisamment riches en PEO. Cette précaution aura eu pour premier effet d'atténuer considérablement les propriétés stabilisantes des copolymères greffés. D'autre part, les espèces stabilisantes préformées PNB-g-PEO présentent une composition chimique totalement différente de celle du polymère formé « in situ » dans les premiers instants lors de la copolymérisation en dispersion de 1 avec NB. Un autre effet altérant l'efficacité des stabilisants non réactifs est la conversion très rapide du norbornène: la taille critique de chaîne semble être atteinte dans les tous premiers instants ne laissant pas le temps nécessaire à l'adsorption des chaînes de stabilisant.

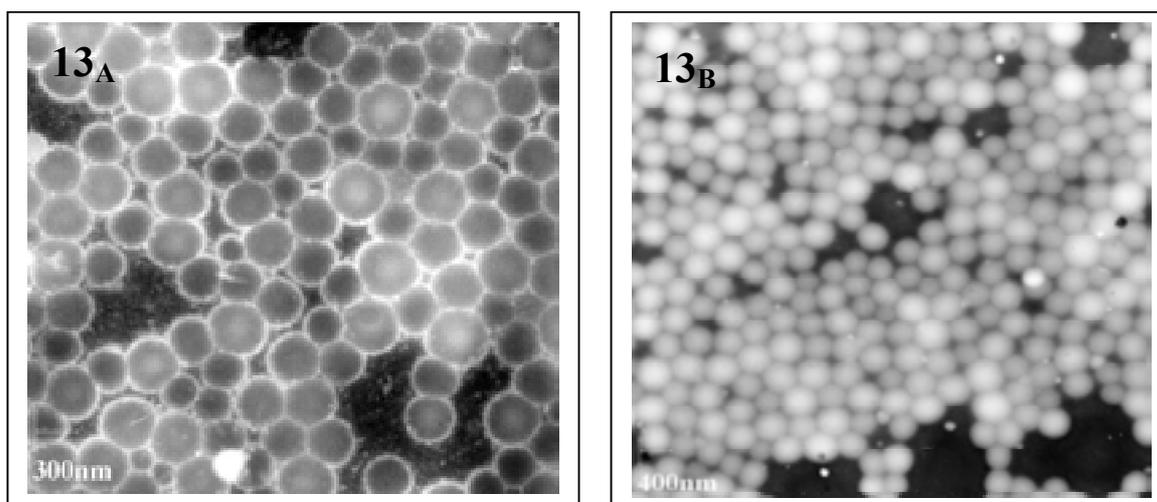
Au regard de ces derniers essais, les macromonomères 1 et 7 à base de PEO et porteurs d'un fonction polymérisable ont été reconnus comme les seuls stabilisants efficaces pour la

## Chapitre II : ROMP en dispersion

ROMP en dispersion de NB. Tout porte donc à conclure sur le rôle essentiel rempli par l'insaturation dans le mécanisme de stabilisation.

### *B-5) Polymérisation en dispersionensemencée*

Une dernière expérience a consisté à faire croître une semence préformée de latex à base de PNB-g-PEO. Cette dernière ( $D_n=365\text{nm}$ ) a été synthétisée suivant la procédure habituellement décrite, c'est-à-dire par ROMP en dispersion du norbornène en présence du macromonomère **1**. Une dose de monomère et d'amorceur sont ensuite ajoutées à la semence successivement. Les nouvelles chaînes de PNB générées sont incorporées au sein des particules de semence préformées, participant dès lors à leur croissance sans induire la nucléation de nouvelles particules. Des observations en MET (Figure B13) prouvent bien que les particules de semences (365nm) ont grossi par capture/agglomération de chaînes PNB en croissance pour atteindre un diamètre de 437 nm.



**Figure B13.** Photographie MET représentant une semence de PNB-g-PEO préformée (13<sub>A</sub>):  $D_{n(MET)}=365\text{nm}$ . Les effets consécutifs à l'ajout d'une nouvelle charge de monomère et d'amorceur sur la taille de particule sont dévoilées sur la photographie 13<sub>B</sub>:  $D_{n(TEM)}=437\text{nm}$ .

Consécutivement à l'ajout d'une nouvelle charge de monomère, une diminution significative du nombre de particules est également reportée, leur concentration passant de  $2.2 \cdot 10^{12}$  à  $1.3 \cdot 10^{12}$  particules par mL de latex. L'addition d'une quantité supplémentaire de

## **Chapitre II : ROMP en dispersion**

monomère non compensée par l'ajout de macromonomère pouvant déstabiliser certaines particules présentant à leur surface une quantité insuffisante en stabilisant, nous en sommes restés là.

### ***B-6) Conclusion sur la ROMP en dispersion de NB***

Dans cette première étude, deux types de particules à base de polynorbornène ont été synthétisées par ROMP du norbornène en dispersion. Tout d'abord, des latex à base de PNB-g-PEO ont été obtenus au moyen d'un stabilisant macromonomère de PEO porteur d'une fonction réactive norbornényle (NB-PEO, **1**). Un stabilisant polymérisable NB-PS-PEO comportant un bloc intermédiaire PS a également prouvé son efficacité.

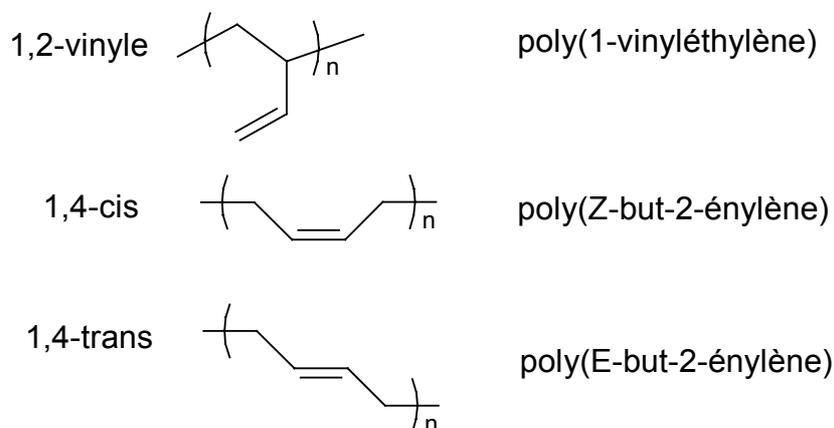
Des latex assez isométriques de tailles comprises entre 300 et 400 nm ont été formés. Une analyse des paramètres de réaction agissant sur la structure du copolymère greffé résultant et sur les propriétés colloïdales des latex a été proposée. La structure du copolymère greffé PNB-g-PEO a pu être modulée par le mode d'addition du monomère : le procédé discontinu a favorisé la formation de copolymère à blocs progressif tandis que celui semi-continu est propice à une distribution statistique des greffons PEO le long de la chaîne PNB. Nous avons également réalisé la croissance d'une semence préformée de PNB-g-PEO. Quant à la synthèse d'un latex de PNB pur au moyen de stabilisants non réactifs, celle-ci s'est révélée autrement plus délicate.

**C) ROMP EN DISPERSION DU 1,5-CYCLO-OCTADIÈNE (COD)**

*C-1) Introduction et plan de l'étude*

*C-1-1) Le polybuténylène : le défi du contrôle de la microstructure*

Cette partie dévolue à la ROMP en dispersion du 1,5-cyclo-octadiène (COD) revêt une importance toute particulière quand on sait que le matériau « polybutadiène » qui en résulte est constitutif des principaux élastomères synthétiques produits aujourd'hui dans le monde (PS-choc, SBR, ABS ou NBR). Conscients des nombreux bénéfices qui découleraient d'une production en milieu dispersé, les chercheurs ont très tôt opté pour un tel procédé par voie radicalaire. Dès 1920, des latex de polybutadiène ont en effet été produits grâce à la polymérisation radicalaire en émulsion du 1,3-butadiène [25,26]. Ce procédé est toujours utilisé aujourd'hui et sert à la fabrication des principaux copolymères commerciaux à base de polybutadiène. Une caractéristique inhérente à la polymérisation du butadiène est la formation systématique de trois types de microstructure: 1,4-cis, 1,4-trans ou 1,2-vinyle pour le polymère final (Figure C1).



**Figure C1.** *A l'exception de la ROMP du COD, la polymérisation du butadiène conduit à trois microstructures aux proportions variables : 1,4-cis, 1,4-trans ou 1,2-vinyle*

Les propriétés chimiques et physico-chimiques du polymère demeurant étroitement liées à sa microstructure, le contrôle précis de la répartition et proportion de chacune des configurations a rapidement pris une importance considérable. La voie radicalaire classique produisant des polymères riches en enchaînements de type 1,2, les chercheurs ont exploré

## Chapitre II : ROMP en dispersion

d'autres voies, en particulier anionique et de type Ziegler. L'objectif ultime était une polymérisation permettant **le contrôle de l'isomérisation** tout en restant **transposable dans des procédés en milieu dispersé**.

- **Les complexes amorceurs anioniques** [27,28].

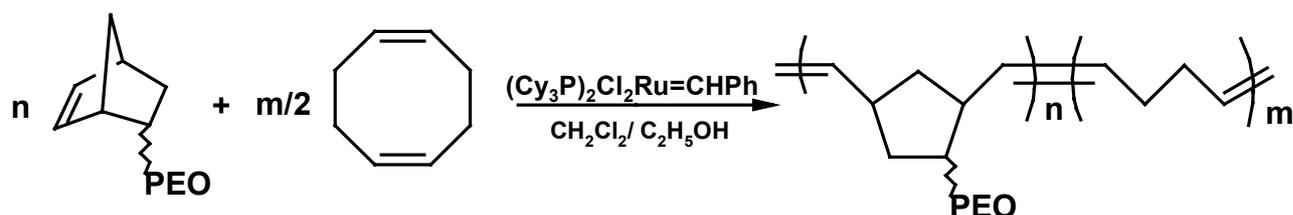
La polymérisation anionique offre l'avantage d'un bon contrôle de l'isomérisation mais le bénéfice des milieux dispersés ne peut être exploité. Son utilisation se cantonne en effet strictement aux procédés homogènes (en solution ou en masse) en raison de la sensibilité des espèces actives.

- **Des complexes organométalliques de type Ziegler-Natta** [29,30].

La polymérisation coordinative au moyen de systèmes Ziegler-Natta, permet également un bon contrôle de la stéréochimie des chaînes. Les premières générations de complexes amorceurs ( $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ ) se heurtèrent néanmoins à une forte intolérance vis-à-vis de toute fonction polaire présente dans le milieu réactionnel, interdisant dès lors tout procédé en milieu dispersé. En 1961, Rinehart et al. démontrèrent cependant que cette chimie à la différence de la polymérisation anionique n'excluait pas tout processus aqueux ou polaire sous réserve d'une sélection rigoureuse des complexes amorceurs mis en jeu [31]. Son équipe a en effet réussi ainsi à obtenir, dans des conditions de polymérisation en émulsion, des particules à base de polybuténylène en configuration trans exclusivement en utilisant un amorçage à base de sels de ruthénium et de rhodium. De multiples difficultés d'ordre pratique ainsi que des rendements plafonnés à des valeurs très faibles ont été les principales barrières techniques qui ont bloqué la valorisation industrielle de cette découverte. Plus récemment, l'équipe dirigée par Henderson exploita l'activité catalytique en milieu aqueux d'un mélange à base de cobalt, d'alkyle lithium et de disulfide de carbone pour produire au cours d'une polymérisation en suspension des particules de poly(vinyléthylène) syndiotactique [32]. Dans une première étape, des microcapsules de polyène étaient synthétisées afin de servir de coque protectrice au mélange amorceur. Le complexe organométallique ainsi microencapsulé était dans une dernière étape utilisé pour amorcer efficacement la polymérisation en suspension du butadiène dans l'eau. En tirant parti de l'activité catalytique de ce même mélange amorceur, Ono et al. proposa un procédé de polymérisation en émulsion du butadiène [33].

## Chapitre II : ROMP en dispersion

Depuis quelques années, la communauté scientifique a pris conscience des potentialités offertes par la polymérisation par métathèse en tant que méthode alternative et prometteuse permettant de produire du polybuténylène, un « polybutadiène » exclusivement linéaire [34]. La ROMP du 1,5-cyclo-octadiène conduit en effet à la formation d'une chaîne linéaire de polybuténylène. Sans permettre pour l'instant le contrôle de l'isomérie (1,4-cis ou 1,4-trans), la ROMP garantit à la différence de la polymérisation radicalaire une microstructure linéaire exempte de toute ramification. Depuis la découverte récente de complexes carbéniques à base de ruthénium actifs en milieu protique [35,36], on dispose également d'outils catalytiques performants qui ouvrent désormais le vaste champ d'application des milieux dispersés. Nous avons mentionné dans notre partie bibliographique les travaux préalables de Claverie et al. en 2001 décrivant la synthèse de latex de polybuténylène dans l'eau par ROMP de COD en émulsion et en mini-émulsion [37]. Des particules à base de polybuténylène ont été préparées dès 1999 par notre équipe à partir d'un protocole de ROMP en dispersion du COD dans un mélange éthanol/dichlorométhane en présence d'un macromonomère de PEO porteur d'une fonction réactive de type norbornène (**1**) (Schéma C1) [38].



**Schéma C1.** Réaction de ROMP en dispersion de COD dans un mélange éthanol/dichlorométhane en présence d'un macromonomère NB-PEO (**1**)

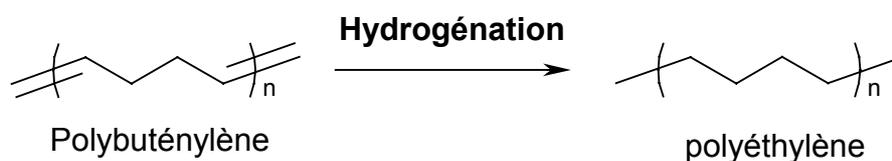
En 2001, ces travaux préliminaires ont été revisités et approfondis dans le cadre de cette thèse, aboutissant à l'élaboration et la caractérisation complètes de ces latex à base de copolymère greffé polybuténylène-g-PEO (PB-g-PEO).

### **C-1-2) Plan de l'étude**

L'étude de la polymérisation en dispersion de COD s'organise autour de trois axes :

## Chapitre II : ROMP en dispersion

- En partant des cinétiques de copolymérisation de COD avec **1**, nous avons exploré dans quelle mesure celles-ci pouvaient tour à tour influencer la structure du copolymère formé, l'apparition de la turbidité et finalement les propriétés colloïdales particulières du latex à base de polybuténylène.
- Les difficultés rencontrées pour l'obtention de latex isométriques à base de PB nous ont ensuite conduits à polymériser le COD en présence d'une semence préformée et isométrique de polynorbornène. Les caractéristiques colloïdales des particules cœur-écorce ainsi obtenues ont fait l'objet d'investigations poussées.
- Les enjeux commerciaux liés à la production de polyéthylène sont d'une importance cruciale. L'intérêt porté à ce polymère couplé à l'attrait qui résulterait de sa production sous forme dispersée ont motivé la mise au point d'un procédé d'hydrogénation des dispersions de polybuténylène linéaire obtenues en première partie d'étude. Des latex de PE ont pu être synthétisés par cette nouvelle stratégie ; leurs caractéristiques et la description du protocole expérimental d'hydrogénation seront ainsi largement commentées (Schéma C2).



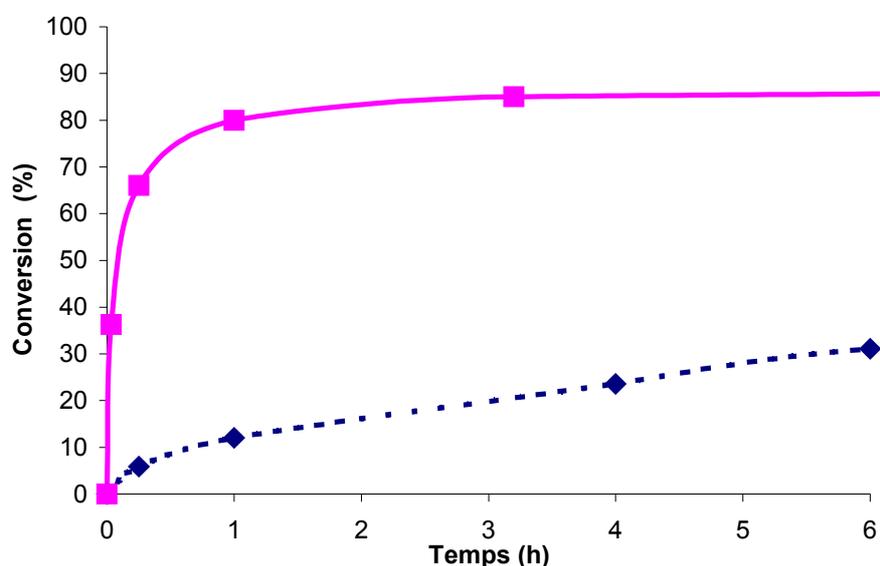
**Schéma C2.** *Un moyen original et performant d'obtenir en une étape un latex de PE : hydrogéner un latex de PB linéaire.*

### ***C-2) Polymérisation en dispersion du 1,5-cyclo-octadiène (COD)***

La réaction de ROMP en dispersion de COD en présence de **1** a été effectuée dans un mélange organique dichlorométhane/éthanol à une composition appropriée (42/58% en volume) en choisissant le métalla-carbène  $(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh$  comme complexe amorceur de la polymérisation. Des copolymères greffés PB-g-PEO sont alors formés dont la solubilité/précipitation dans le mélange réactionnel est gouvernée par la masse molaire et la composition chimique. Des particules colloïdalement stables et à base de polybuténylène ont ainsi pu être obtenues. Leurs tailles qui s'échelonnent entre 50 nm et 10  $\mu m$ , s'avèrent particulièrement variées pour un procédé de polymérisation en dispersion.

***C-2-1) Résultats cinétiques***

Comme le montre clairement la figure C2, la conversion du macromonomère est bien plus rapide que celle du monomère : 80% de **1** est consommé après 1 heure contre seulement 10% de COD après un temps identique de réaction. La forte réactivité du complexe carbénique de Grubbs envers l'entité norbornényle permet d'expliquer l'incorporation rapide du macromonomère. La différence de réactivité avec le monomère est attribuée à la moindre tension de cycle de la structure 1,5-cyclo-octadiène. Bien que sensiblement différents en termes de réactivité, les profils cinétiques du monomère et du macromonomère se caractérisent tous deux par leur conversion incomplète : l'incorporation de **1** atteint 85% et celle de COD 65% après deux jours de réaction.

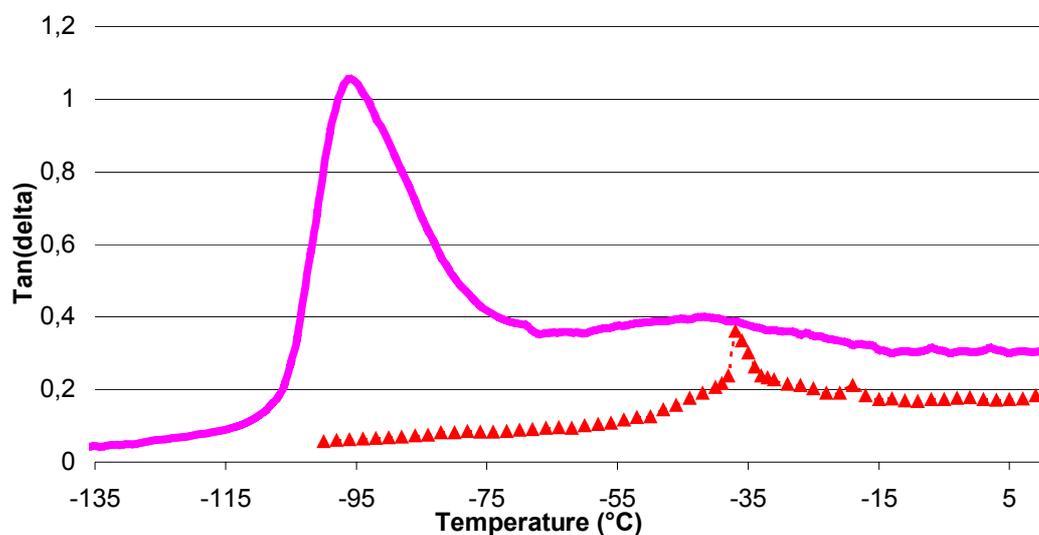


**Figure C2.** Conversion du 1,5-cyclooctadiène (◆, COD) et du macromonomère de PEO (■, **1**) au cours du temps lors de la ROMP en dispersion de COD dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  (42/58% en volume) (A, Tableaux C1 et C2).

Les vitesses d'incorporation respective du macromonomère et du COD sont susceptibles d'avoir un impact sur la structure du copolymère greffé PB-g-PEO ainsi que sur le début de la nucléation. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés en particulier aux liens de dépendance entre caractéristiques colloïdales et propriétés de structure.

- Il ressort clairement des cinétiques de réaction que les chaînes copolymères formées correspondent à une structure à gradient de concentration en branches PEO : après une

première partie à forte densité en greffons PEO succède un second bloc « linéaire » constitué presque exclusivement de polybuténylène. La DMA est, comme dans le cas du polynorbornène, un outil adapté pour mettre en évidence ce type de structure à tendance « blocs ». Les spectres dynamiques, du copolymère ainsi que celui d'un polymacromonomère à base de PEO, sont représentés en figure C3. Il est aisé d'attribuer le pic à très basse température ( $T = -94^{\circ}\text{C}$ ) à la transition vitreuse du 1,4-PB. Un pic plus large et moins intense apparaît ensuite à  $-37^{\circ}\text{C}$  : ce dernier peut naturellement être associé à la température de transition vitreuse du PEO. Une valeur de  $T_g$  similaire a été mesurée pour un polymacromonomère de PEO. Ce dernier résultat apporte un argument décisif en faveur d'une structure à gradients à « diblocs » pour le copolymère greffé PB-g-PEO formé, l'analyse du macromonomère seul n'ayant révélé la présence d'aucune zone amorphe en raison du caractère cristallin. La différence d'intensité entre les pics de transition du polymacromonomère et celui du copolymère greffé s'explique par la faible teneur en PEO contenue dans les particules de latex, celle-ci représentant moins de 17% en masse contre 98% dans le polymacromonomère.



**Figure C3.** Spectre d'Analyse Mécanique Différentielle traduisant les variations de  $\tan(\delta)$  du matériau en fonction de la température d'expérimentation:

- Pour le copolymère PB-g-PEO préparé par ROMP en dispersion du COD en présence de **1** (—)
- Pour le polymacromonomère de PEO (**▲**) synthétisé par homopolymérisation du macromonomère **1**.

## **Chapitre II : ROMP en dispersion**

- L'incorporation rapide des chaînes de PEO à laquelle succède la lente addition des motifs hydrophobes butadiène induit une solubilité prolongée des chaînes actives au sein du milieu dispersant. En accord avec ce constat, la turbidité qui est indicative de la formation des premières particules, ne se manifeste que très tardivement, après plus de deux heures de réaction. A ce stade, les chaînes actives sont porteuses d'un bloc linéaire en polybuténylène de longueur et hydrophobie suffisante, pour subir une précipitation et induire la naissance des premières particules (après 15 à 20% de conversion en COD).

### ***C-2-2) Conséquences liées aux réactions de redistribution***

Les caractéristiques relatives au copolymère PB-g-PEO formé par ROMP en dispersion ont été reportées dans le Tableau C1.

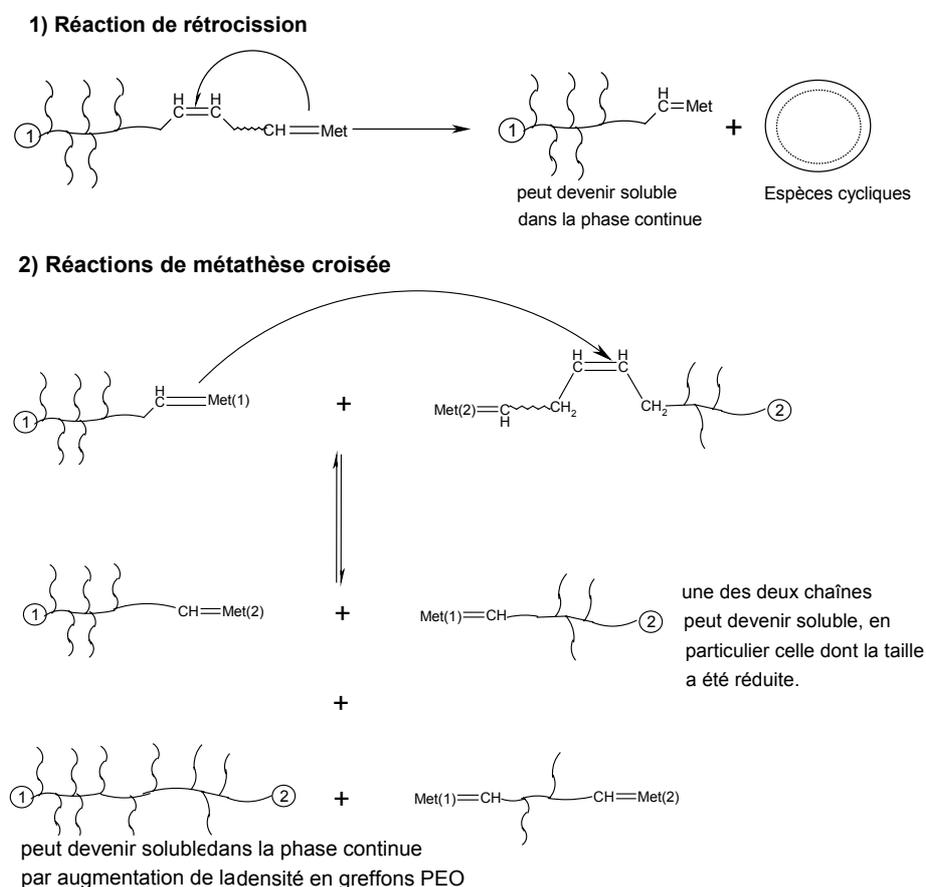
<b>Expérience de référence</b>	A
<b>V(COD), mL</b>	2.5
<b>m(Macromonomère 1), g</b>	0.329
<b>m(Amorceur de Grubbs), mg</b>	10
<b>V(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), mL</b>	5
<b>V(EtOH), mL</b>	7
<b>Masse molaire, g/mol (Valeur expérimentale donnée par SEC)</b>	43 000
<b>Masse molaire, g/mol (valeur théorique)</b>	211 000
<b>Indice de polymolécularité (IP)</b>	3.3

**Tableau C1.** ROMP en dispersion de COD en présence du macromonomère 1 dans un milieu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH. Caractéristiques du copolymère PB-g-PEO formé.

Notre attention s'est portée sur deux valeurs singulières : un indice de polymolécularité (IP=3.3) particulièrement élevé ainsi que des valeurs expérimentales de masse molaire ( $\bar{M}_n=43000\text{g/mol}$ ) bien plus faibles que celles attendues théoriquement (211000 g/mol). S'il est vrai que le calibrage PS de la SEC et la structure ramifiée du copolymère faussent les valeurs expérimentales de masse molaire, la différence d'ordre de grandeur semble cependant suffisamment significative. Un tel élargissement de la distribution des masses molaires s'explique très certainement par l'importance des réactions de recombinaison/redistribution se produisant fréquemment en présence de COD [39]. Ce sont

## Chapitre II : ROMP en dispersion

principalement les réactions intra-moléculaire de rétrocession (ou « backbiting ») et de métathèse croisée (ou « cross-métathésis ») qui constituent ces réactions secondaires (Figure C4). Dans notre système, la conversion du monomère est concurrencée par ses réactions de redistribution dès que les chaînes atteignent une certaine taille. Ainsi, entre 2 heures (16% COD conversion) et 7 heures (33% COD conversion) de réaction,  $\bar{M}_n$  n'a que très peu progressé, passant de 21000 à 26000 g/mol alors que la valeur de IP a brusquement augmenté, passant de 1.6 à 2.2. L'élargissement de la distribution des longueurs de chaîne peut aussi résulter d'une polymérisation ayant lieu non seulement en solution mais aussi au cœur des particules, deux sites au sein desquels la vitesse de propagation est très certainement différente [40].



**Figure C4.** Bilan des réactions de redistribution/recombinaison pouvant se produire en solution ou au sein des particules de latex.

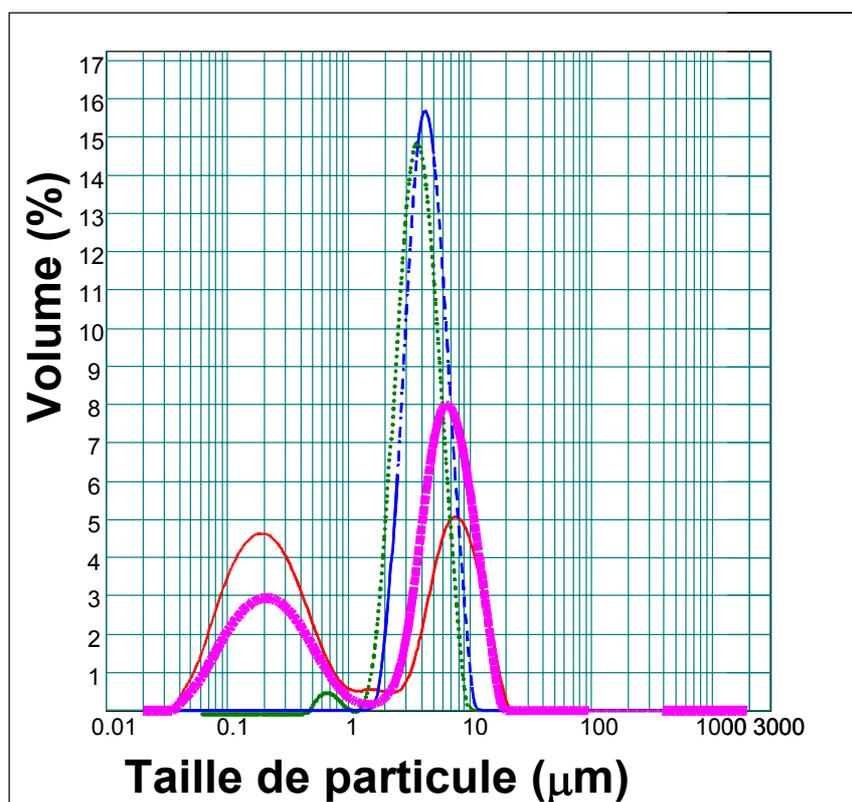
Une seconde conséquence découlant de ces réactions de dégradation est la formation d'une large gamme de chaînes polymères différant par leur longueur ainsi que par leur

composition chimique. Cet état de fait aura sans aucun doute un fort impact sur le mode de formation des particules.

***C-3) Caractérisation des latex***

***C-3-1) Description***

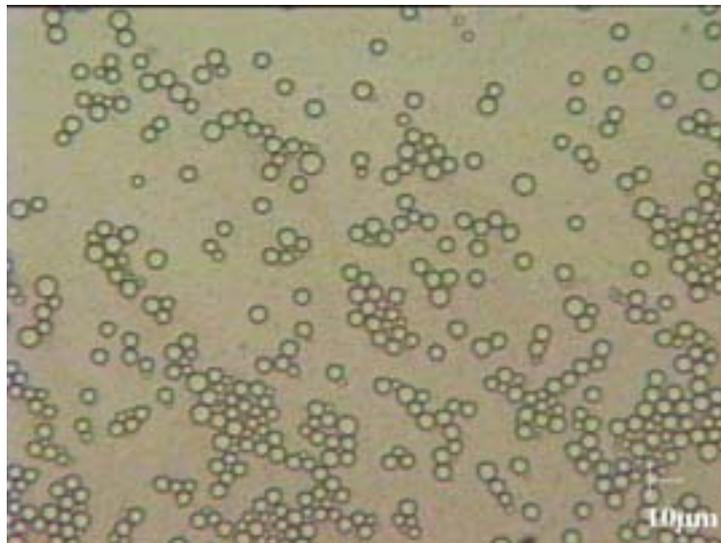
Les latex ont été caractérisés par : diffusion dynamique et statique de la lumière (DDL et DSL), microscopie optique (MO) et microscopie électronique à transmission (MET). Est ainsi représentée sur la figure C5, l'évolution du profil de taille des particules de PB en fonction du temps de réaction lors de la ROMP en dispersion du COD en présence de **1**.



**Figure C5.** Evolution de la taille de particule à différents temps de réaction lors de la ROMP en dispersion de COD dans un mélange  $CH_2Cl_2/EtOH$  (42/58% en volume) : ( $t=2h$ , ●●●●), ( $t=4h$ , ■■■■), ( $t=7h$ , ■■■■), ( $t=20h$ , —). Les distributions en taille ont été déterminées par DSL.

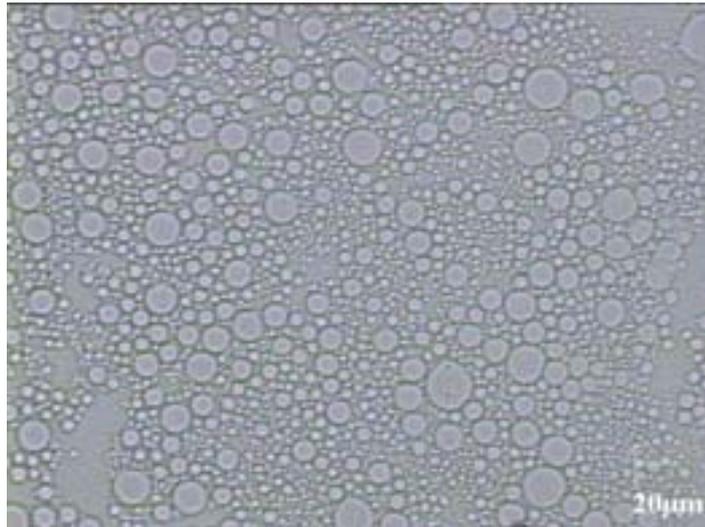
## Chapitre II : ROMP en dispersion

Les mesures DSL indiquent que les premières particules n'apparaissent qu'à partir de deux heures de réaction, ce qui est du reste en bon accord avec la manifestation tardive de la turbidité. Une population de particules large en distribution de taille ( $2\mu\text{m}$  à  $10\mu\text{m}$ ) est ainsi formée. Une augmentation significative du diamètre moyen des particules est visible après 4 h de réaction, celle-ci étant probablement la traduction directe de phénomènes de croissance de chaînes et de particules. Une photographie du latex prise par MO révèle des particules à l'allure sphérique et à la surface régulière, bien que sensiblement disparates en taille (Figure C6). Il faut mentionner par ailleurs l'excellente concordance entre les valeurs de taille apportées par l'observation microscopique :  $D_n(\text{MO})=3\mu\text{m}$  et celles obtenues par diffusion de lumière :  $D_n(\text{DSL})=3,2\mu\text{m}$ .



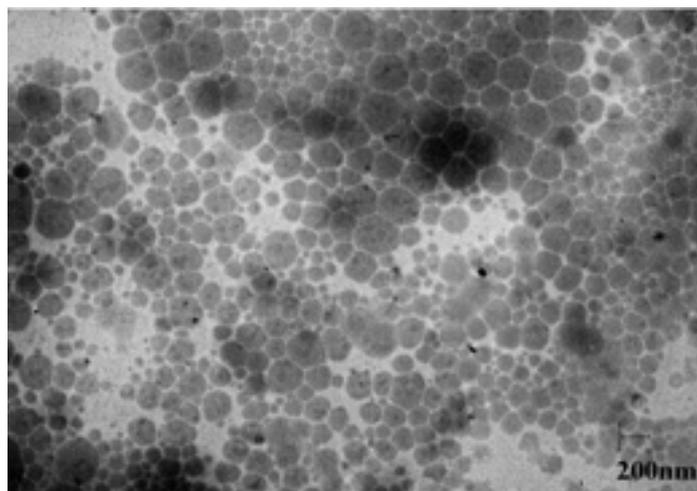
**Figure C6.** Photographie obtenue par microscopie optique (MO) représentant des particules de latex à base de polybutényle après 4h de réaction (~30% conversion en COD).

Une seconde famille de particules, plus petite en taille et non isométrique, apparaît après 7h de réaction (figure C5) : résultant d'un mécanisme de nucléation secondaire ainsi qu'il a été démontré à l'aide de la MET et de la DDL. Des diamètres équivalents ont ainsi pu être mesurés au moyen de ces deux techniques :  $D_n(\text{MET}) = 220\text{nm}$  et  $D_n(\text{DDL}) = 240\text{nm}$ . Malgré la faible résolution de notre appareillage optique, la photographie présentée en figure C7 témoigne de cet élargissement de la distribution en taille consécutive au phénomène de renucléation.



**Figure C7.** Photographie (MO) d'un latex à base de polybutényle préparé par ROMP en dispersion après 20h de réaction (~50% conversion en COD).

La TEM se révèle particulièrement adaptée à la caractérisation de cette nouvelle population de moindre taille. Une image de particules issues du processus de nucléation secondaire après 20h de réaction est représentée en figure C8. A la différence de la première population formée dans les premières heures de la réaction, celle-ci comporte des particules à l'aspect irrégulier et peu sphérique. La différence de morphologie liée à une couverture superficielle insuffisante en chaînes stabilisantes de PEO fera l'objet d'une étude à part entière dans la partie D de ce chapitre.



**Figure C8.** Visualisation par MET de particules de latex issues de la seconde nucléation  $t=20h$

## **Chapitre II : ROMP en dispersion**

Dans la continuité de ces résultats pour l'instant descriptifs, nous avons cherché à analyser les conditions et raisons de cette nucléation secondaire d'une part et de la constitution de deux populations de particules aux caractéristiques colloïdales bien distinctes d'autre part. La première famille englobe en effet des particules très inégales en dimension mais appartenant dans leur ensemble au domaine micrométrique : [2-15 $\mu$ m]. Quand à la seconde nucléation, elle est à l'origine de particules tout aussi large en distribution de taille, mais de dimension nanométrique : [50-800nm].

### ***C-3-2) Etude de la première nucléation***

#### **a) Taille du latex.**

La solubilité dans la phase continue des chaînes polymères formées ou plus précisément la persistance de cette solubilité au cours de la réaction est le critère le plus souvent avancé pour rendre compte des différences de dimension d'un latex. En ce sens, une solubilité prolongée des chaînes précédant la phase de nucléation génèrera des latex de forte taille alors qu'une précipitation immédiate induira des particules plus petites. Dans notre système, les chaînes de copolymère greffé PB-g-PEO formées se caractérisent par leur solubilité persistante dans le mélange réactionnel :

- La forte concentration initiale en COD favorise également un retard de nucléation [41,42]. En effet, les bonnes propriétés de solvation du monomère (COD) pour son polymère (PB) et la forte concentration utilisée favorisent un effet « co-solvant », prolongeant la solubilité des chaînes polymères dans la phase dispersante.
- Le second facteur explicatif qui peut être avancé est l'existence de réactions de redistribution qui par les coupures et dégradations de chaînes qu'elles occasionnent entraînent la solubilisation de certaines d'entre elles.

La nucléation retardée qui en découle a pour effet de générer des particules de taille micrométrique située entre 2 et 15 $\mu$ m [43].

#### **b) Distribution en taille du latex.**

## **Chapitre II : ROMP en dispersion**

A la différence de la notion de taille, celle relative à la disparité ou l'homogénéité en taille d'un latex n'est que dans une moindre mesure affectée par la solubilité des chaînes polymères. La largeur de la distribution en taille du latex reste plus spécifiquement contrôlée par l'étendue de la période de nucléation : une nucléation prolongée au cours du temps induira très certainement la formation de particules aux tailles très disparates alors qu'une période de nucléation plus limitée dans le temps donnera naissance à un latex plus isométrique. Dans notre système, l'importance des réactions de redistribution (Figure C4) contribuent à hétérogénéiser le milieu réactionnel : des chaînes différant par leur structure et leur composition sont ainsi générées, avec des comportements/aptitudes à la nucléation bien distincts/es. Celles-ci précipiteront à des périodes différentes et dans des conditions différentes, conduisant à des particules polymétriques.

### ***C-3-3) Caractérisation de la seconde population de particules***

L'existence d'une nucléation secondaire implique la présence d'une fraction non négligeable en chaînes restées solubles dans la phase continue, ayant échappé aux phénomènes de capture par des particules préformées et donc aptes à nucléer de manière indépendante dans une seconde étape.

Un première question concerne **l'origine des chaînes capables de former une seconde génération de particules**. Les différences notables observées entre les deux populations de particule semblent indiquer que ces chaînes n'ont probablement pas la même « histoire » que celles ayant provoqué la première nucléation. Il semble que ces chaînes soient restées ou redevenues solubles en raison de réactions de redistribution. Une analyse du sérum par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), c'est-à-dire de la phase continue incluant notamment la fraction en polymère restée soluble, met en évidence la présence d'une proportion non négligeable en chaînes solubles même après plusieurs heures de réaction, celles-ci pouvant très bien être impliquées dans un processus de nucléation secondaire. Les deux populations ont été également séparées par une série de filtrations sur micropores. Leur analyse par SEC a révélé que les premières particules de forte taille étaient constituées de chaînes copolymères de plus forte masse molaire ( $\bar{M}_n=60000\text{g/mol}$ ) présentant une composition moyenne de 2400 unités butadiène par branche de PEO. Les particules issues de la seconde nucléation au contraire montrent des masses molaires plus faibles

## **Chapitre II : ROMP en dispersion**

( $\overline{M}_n=30000\text{g/mol}$ ) avec des teneurs en PEO plus élevés puisque à une unité macromonomère incorporée correspond 670 unités butadiène. Un tel résultat suggère d'une part que chaque nucléation résulte de l'agrégation de chaînes copolymères bien distinctes (composition, longueur) et que d'autre part la renucléation est en particulier induite par des chaînes possédant individuellement une solubilité plus forte. L'hypothèse la plus probable quant à leur provenance fait envisager **leur expulsion des particules consécutivement aux réactions de redistribution.**

On peut également s'interroger, dans un second temps, sur **les phénomènes suscitant la précipitation des chaînes restées solubles.** Trois hypothèses peuvent être émises à ce sujet :

- Au moment où se manifeste la seconde nucléation ( $t=7\text{h}$ ), il reste une quantité importante de COD n'ayant pas encore réagi. La précipitation secondaire peut donc simplement être induite par la croissance des chaînes actives passées en solution.
- Les espèces riches en PEO et relarguées hors des particules peuvent présenter, pour certaines, des propriétés surfactantes. Celles-ci peuvent dès lors induire la création d'un second lieu de polymérisation, susceptible de générer de nouvelles particules par nucléation micellaire.
- Cette dernière hypothèse fondée sur l'effet « co-solvant » du monomère est née de l'observation suivante : ce n'est qu'en doublant ou triplant le volume de la phase dispersante ( $\text{EtOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) que la formation d'une nouvelle population a pu être évitée (entrées C, D, Tableau C2). Ces expériences ont mis clairement en avant qu'en minimisant l'influence de la concentration en monomère, on peut obtenir des conditions favorables à une distribution monomodale en particule. En effet, le COD qui est un bon solvant de son polymère peut jouer au même titre que l'éthanol ou le dichlorométhane un rôle de solvant et dès lors influencer la précipitation des chaînes de polybutényle. A mesure que sa conversion croît, la solubilité du polymère pour le milieu réactionnel ne pourra que décroître. Dans les expériences A ou B où le COD représente plus de 17% (%massique) du milieu réactionnel, sa consommation a provoqué une chute significative de la solubilité du mélange en cours de réaction, cela a pu être à l'origine de l'agrégation

## Chapitre II : ROMP en dispersion

tardive de certaines espèces polymères restées longtemps solubilisées. Dans les expériences C et D où le monomère ne représente plus que 9,4 et 6,5% du mélange, sa conversion n'aura en conséquence moins d'incidence sur la solubilité générale du mélange qui n'évoluera par ailleurs que très peu au cours de la réaction. Dans cette situation, une seule population de particules a été effectivement générée.

Entrées	NB-PEO G	COD mL	A mg	EtOH mL	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> mL	[COD] wt%	Distribution en taille de particule	Dn DDL µm	Taux de particules <sup>(a)</sup> wt%
A	0.329	2.5	10	7	5	17.2	Bimodale	7.5 et 0.2	75
B	0.329	5	10	7	5	29.5	Bimodale	17 et 0.5	-
C	0.329	2.5	10	14	10	9.4	Monomodale	4.5	-
D	0.329	2.5	10	21	15	6.5	Monomodale	1.5	40

a) déterminé par la formule  $m_p/(X.m_{COD}+Y.m_{MM})$  avec  $m_p$  = masse de la partie sèche récupérée après lavage des particules,  $(X, m_{COD})$  : (Conversion, masse de départ en COD),  $(Y, m_{MM})$  = (Conversion, masse de départ en macromonomère). Le taux de particules est défini comme étant le pourcentage massique en polymère formé sous forme de particule.

**Tableau C2.** *Influence de la concentration initiale en COD sur la taille des particules ainsi que sur la distribution en taille.*

### **C-3-4) Conclusion sur la distribution en taille de particules**

Il ressort de ce constat que la seule voie d'accès à un latex de polybutényle monomodal est l'emploi d'une concentration initiale en COD faible (entrées C, D, Tableau C2). Cependant, dans ce dernier cas, une large fraction du copolymère reste soluble dans la phase continue, ce qui représente incontestablement une perte substantielle de matière. Nous avons cherché des alternatives plus favorables à l'obtention d'un latex à base de polybutényle présentant une unique population de particules. Dans une nouvelle série d'expériences, nous avons adopté une stratégie de polymérisation du 1,5-cyclo-octadiène en partant d'une semence parfaitement définie et monomodale.

### **C-4) Synthèse de particules à morphologie coeur-écorce**

## Chapitre II : ROMP en dispersion

Dans l'objectif de préparer des particules monomodales de polybuténylène, nous nous sommes proposé de polymériser le COD en présence d'une semence isométrique de polynorbornène. Cette polymérisation ensemencée doit conduire à des particules de morphologie cœur-écorce disposant d'un cœur PNB et d'une couche externe à base de PB [44]. Dans ces expériences « core-shell », le COD a été copolymérisé avec le macromonomère **1** en présence de particules de semence à base de PNB (**S**) ; deux modes d'addition du monomère ont été choisis [45,46] :

- 1) Le COD et le macromonomère **1** sont ajoutés de façon continue (pendant deux heures) au milieu réactionnel contenant la semence **S** ainsi qu'un apport de complexe amorceur : procédé de type semi-continu (**S**<sub>1</sub>),
- 2) Le macromonomère **1** et le COD sont préalablement ajoutés à la semence de PNB (**S**) en vue de favoriser leur diffusion dans la semence. Après deux jours, le mélange de réactif qui ait supposé « gonfler » la semence est ensuite polymérisé après addition d'une charge de complexe amorceur : procédé de « croissance après équilibre » (**S**<sub>2</sub>) (« equilibrium swelling process »).

Les particules obtenues ont été caractérisées à l'aide d'appareils de diffusion de lumière (DDL, DSL). Les principaux résultats sont regroupés Tableau C3.

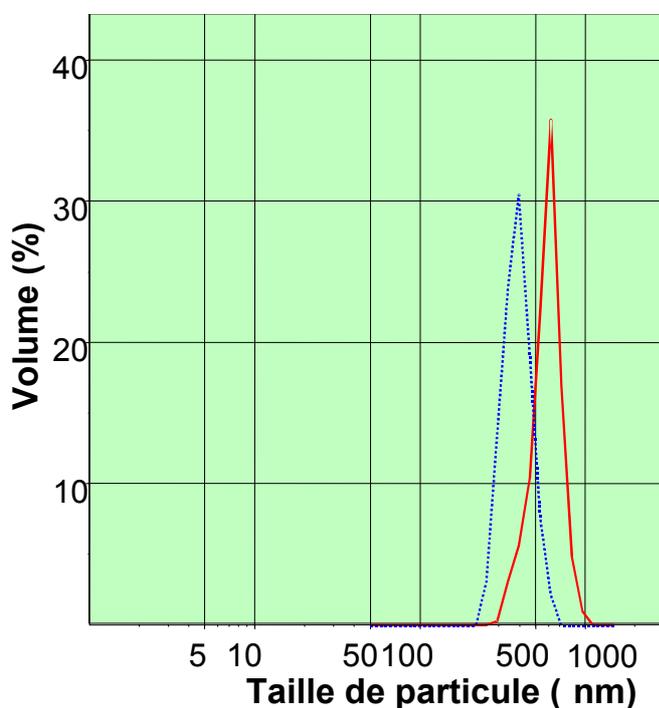
		<b>Dn(DSL)</b>	<b>Dn(DDL)</b>	<b>Conversion COD</b>
		<b>nm</b>	<b>nm</b>	<b>(%)</b>
<b>S (semence de PNB)</b>		390	401	-
<b>Procédé de croissance après équilibre</b>	<b>S</b> <sub>2</sub>	520	545	25
<b>Procédé semi-continu</b>	<b>S</b> <sub>1</sub>	390	401	20
	<b>E</b> <sub>1</sub>	soluble	soluble	25

**Tableau C3.** Evolution des tailles de particule après la réaction de ROMP du 1,5-cyclo-octadiène en présence d'une semence préformée à base de PNB.

**C-4-1) Procédé semi-continu (S<sub>1</sub>)**

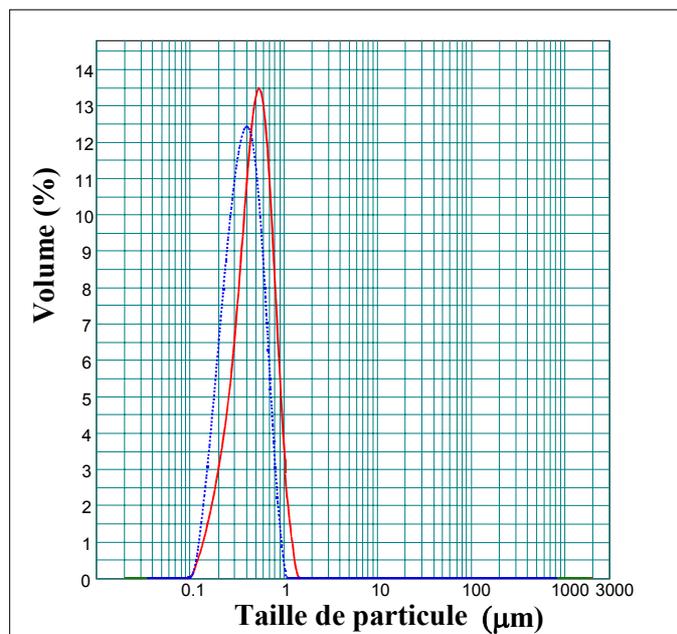
Dans une première expérience où le monomère et stabilisant sont ajoutés au goutte à goutte (entrée S<sub>1</sub>, Tableau C3), aucune évolution significative du profil de taille n'a pu être détectée par diffusion de lumière. Cela indique clairement que ce procédé n'a pas favorisé la formation de particules composites ni même, la génération de nouvelles particules à base de polybuténylène. Une expérience complémentaire (entrée E<sub>1</sub>, Tableau C3), a été réalisée dans des conditions identiques à la précédente (entrée S<sub>1</sub>, Tableau C3), en l'absence de toute semence. Le macromonomère et le monomère sont ainsi ajoutés continûment à une phase continue ne contenant cette fois que le complexe amorceur. Malgré des taux de conversion en COD significatifs, le milieu reste totalement soluble. Les chaînes de copolymère greffé générées lors de la réaction sont en réalité incapables de précipiter, probablement du fait de la distribution statistique des greffons PEO le long de la chaîne principale.

**C-4-2) Procédé de « croissance après équilibre » (S<sub>2</sub>)**



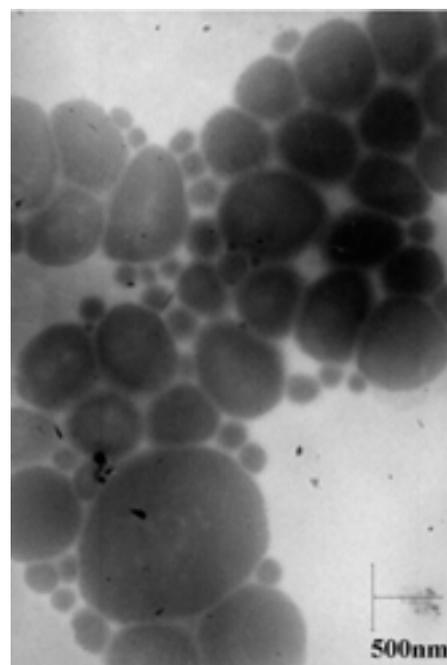
En appliquant ce second procédé (entrée S<sub>2</sub>, Tableau C3), nous avons observé une croissance des particules de semence (à base de polynorbornène, Dn(S)=390 nm) jusqu'à un diamètre moyen de 520 nm. Des résultats concordants en termes d'évolution de taille ont pu être obtenus par DDL (Figure C9) ainsi que par DSL (Figure C10), tendant à corroborer la création (du moins partielle) de particules composites.

**Figure C9.** Suivi de la taille des particules de semence par Diffusion Dynamique de Lumière (DDL) après l'ajout d'une charge de COD au cours d'un procédé de « croissance après équilibre » (S<sub>2</sub>, Tableau C3). (••••): Latex de PNB (semence), (—): Latex S<sub>2</sub>



**Figure C10.** Suivi de la taille des particules de semence par Diffusion Statique de Lumière (DSL) après l'ajout d'une charge de COD au cours d'un procédé de « croissance après équilibre » ( $S_2$ , Tableau C3). (■ ■ ■): Latex de PNB (semence), (—): Latex  $S_2$ .

En complément des techniques de diffusion de lumière, la microscopie MET a apporté des informations intéressantes sur les nouvelles particules  $S_2$ . La photographie C11 révèle ainsi l'existence de deux populations de particules : une première dont le diamètre moyen est assimilable à celui des particules de semence et qui correspond vraisemblablement à une fraction de  $S$  non touchée par la polymérisation du second monomère, ainsi que des particules plus grosses à l'aspect déformé. Ces indices de taille et de morphologie sont tous deux indicatifs de particules composites, disposant d'un cœur PNB entouré d'une couche molle de PB.



**Figure C11.** Photographie de particules à base de PB synthétisées par ROMP du COD en présence d'une semence à base de PNB suivant un procédé de croissance après équilibre ( $S_2$ , Tableau C3).

Par le biais d'une semence « monopulée » et relativement isométrique de polynorbornène, nous avons mis au point une approche prometteuse permettant de produire des particules isométriques à base de polybuténylène. Cette technique souffre toutefois de certaines lacunes en termes de caractérisation (une preuve complémentaire de la structure cœur-écorce pourrait être apportée par l'observation de coupes en MET) et exigerait certaines adaptations de façon à faire croître l'intégralité des particules de semence.

***C-5) Hydrogénation du latex de polybuténylène***

***C-5-1) Hydrogénation des polydiènes : une nouvelle approche.***

L'hydrogénation catalytique de polymères insaturés tels le polybuténylène constitue une transformation chimique des plus attrayantes. Les bénéfices escomptés de l'hydrogénation du PB en une **chaîne principale hydrocarbonée saturée** résident d'une part dans le renfort des propriétés mécaniques (résistance à l'oxydation, à l'ozonolyse, aux huiles, perméabilité aux gaz réduite, etc...) et d'autre part dans l'accès à une gamme de polymères difficilement accessibles par d'autres voies. Des dérivés hydrogénés d'élastomères commerciaux tels que le NBR (Nitrile Butadiene Rubber) ou SBR (Styrene Butadiene Rubber) trouvent ainsi des applications industrielles de tout premier plan. Des procédés d'hydrogénation sélectifs vis-à-vis des insaturations butadiènes ont été mis au point dès 1973 [47,48,49]. Ces derniers nécessitaient toutefois l'emploi de catalyseurs coûteux à base de métaux nobles (rhodium, palladium). De plus, ces procédés réalisés en solution impliquaient des étapes fastidieuses et préalables de précipitation du polydiène synthétisé en milieu dispersé, son séchage puis sa redissolution en milieu organique. Une adaptation récente qui intéresse plus particulièrement cette étude a rendu possible l'hydrogénation directe du polybuténylène sous forme de latex. La faisabilité d'une telle opération a été éprouvée par Wideman et al. en 1984 [50]. Par « réduction diimide » (au moyen d'un mélange d'hydrazine, oxydant et de sels métalliques), cette équipe réussit la première hydrogénation sélective des doubles liaisons d'un polydiène en milieu dispersé. Les avantages de cette technique (absence de solvant organique et de haute pression en dihydrogène) serviront ainsi de base aux études publiées sur l'hydrogénation des latex de polybuténylène [51,52,53]. Des procédés en phase aqueuse butant sur les difficultés de transfert du catalyseur vers les particules polymères ont également été proposés [54,55]. Des techniques d'hydrogénation en milieu organique utilisant des catalyseurs à base d'acétate de palladium [56] ou de complexe de ruthénium [57] ont également fait l'objet de recherches approfondies. Nous citerons enfin les travaux récents et innovants de Mecking qui obtient des latex de polyéthylène (PE) sans hydrogénation mais par polymérisation directe de l'éthylène en émulsion par catalyse Ziegler [58]

Dans cette dernière partie, nous nous proposons d'hydrogéner en une seule étape les latex à base de 1,4-PB synthétisés par ROMP en dispersion du COD. On utilisera pour ce faire un complexe à base de ruthénium de type  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ayant prouvé son efficacité pour

## Chapitre II : ROMP en dispersion

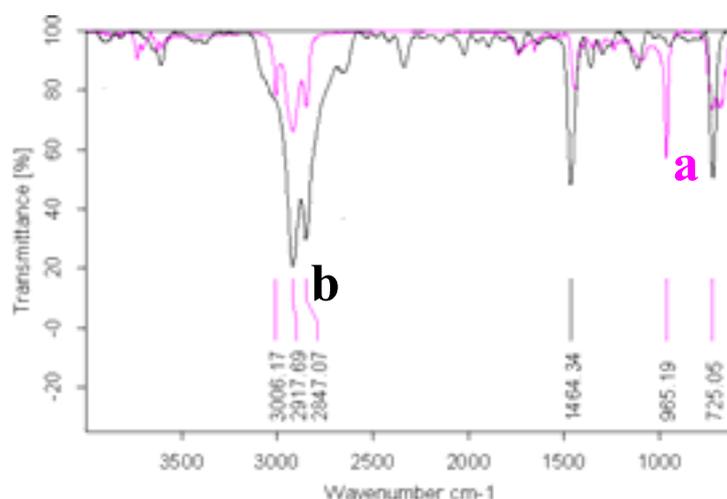
l'hydrogénation des polydiènes en solution [59] et en émulsion [60]. L'objectif d'une telle expérience est l'obtention d'un polymère reconnu et de grand intérêt commercial, à savoir le polyéthylène, par une voie originale et sous forme dispersée. Cela est en effet rendu possible par le caractère exclusivement linéaire des chaînes de polybuténylène produites par ROMP. L'originalité du procédé tient principalement dans la présentation du PE sous forme dispersée. Après une description succincte du procédé, nous considérerons en détail les techniques d'analyses mises en œuvre pour caractériser les latex de PE (microscopie optique : MO, diffusion statique de lumière : DSL) et le polymère résultant (RMN du proton, IRTF, DSC).

### *C-5-2) Description du procédé*

Un latex à base de PB-g-PEO a été dilué à 1% dans un mélange dispersant éthanol/dichlorométhane de même composition que la phase continue de synthèse. Placé dans une autoclave, le complexe de ruthénium ( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ) est ajouté ensuite au latex sous courant d'azote. Un premier dégazage est effectué au moyen d'une trompe à eau avant qu'une pression de 200 bars en dihydrogène ne soit imposée au sein de l'autoclave. La température est réglée à 130°C et l'autoclave mise sous agitation pendant 8 heures. Un retour à pression atmosphérique est finalement opéré pour analyse du latex obtenu.

### *C-5-3) Caractérisation du PB-g-PEO hydrogéné (HPB-g-PEO)*

#### Analyse IRTF.



**Figure C12.** Spectres IRTF du latex de PB-g-PEO avant (—<sup>a</sup>, a) et après hydrogénation (—<sup>b</sup>, b).

## Chapitre II : ROMP en dispersion

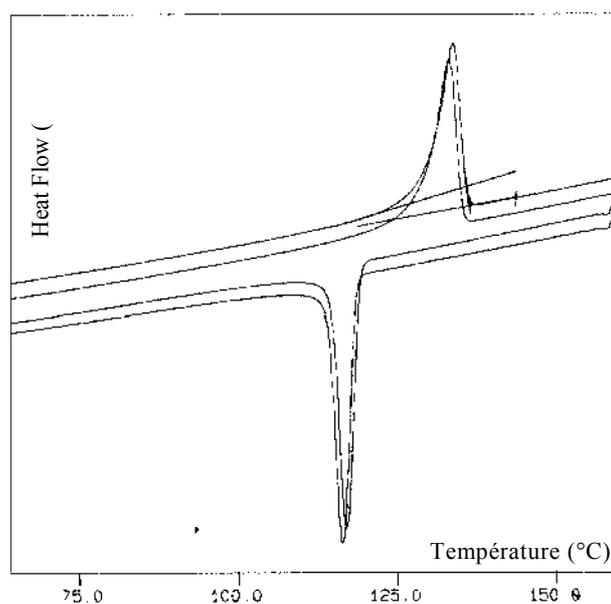
La figure C12 montre les spectres infra-rouge du latex PB-g-PEO avant (a) et après hydrogénation (b). Sur le spectre a, l'absence de bande d'absorption caractéristique des groupes vinyliques vers  $3085\text{cm}^{-1}$  est en soit un bon indice du caractère linéaire des chaînes de polybuténylène. On observe nettement les bandes d'absorption des doubles liaisons en configuration 1,4-trans ( $\nu = 965\text{cm}^{-1}$ ) et plus faiblement celles de type 1,4-cis ( $\sim 700\text{cm}^{-1}$ ). La disparition de ces pics caractéristiques des insaturations carbone-carbone en b suggère une hydrogénation quantitative du polybuténylène et la formation de liaisons simples. On constate de plus l'émergence d'une bande d'absorption caractéristique des segments de polyéthylène à  $725\text{cm}^{-1}$  (bande de balancement des groupes méthylènes). D'autres pics corroborent par ailleurs l'apparition d'une chaîne principale de PE :

- La bande de cisaillement des groupes méthylènes à  $\nu = 1464\text{cm}^{-1}$
- Les vibrations (C-H) d'élongation asymétriques et symétriques des groupes méthylènes à  $\nu = 2847\text{cm}^{-1}$  et  $2918\text{cm}^{-1}$

Il est à noter la difficile identification des bandes d'absorption des liaisons C-O (vibration d'élongation,  $\nu = 1000\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ ) correspondant aux chaînes de PEO greffées aussi bien en a qu'en b. Le maintien d'une bonne stabilité colloïdale après hydrogénation et l'analyse RMN de l'échantillon apportent cependant les preuves indéniables que ce traitement n'a pas altéré la nature des chaînes stabilisantes.

### Analyse DSC

Les propriétés thermiques du copolymère hydrogéné (HPB-g-PEO) ont été analysées par DSC (Figure C13). Deux cycles de montée/descente en température entre 0 et  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  ont révélé un pic de fusion à  $136\text{ }^{\circ}\text{C}$  ainsi qu'une recristallisation s'opérant à  $118\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ce profil de thermogramme apporte la preuve irréfutable de la présence de PE. La haute valeur de fusion et l'étroitesse des pics ( $\Delta C_p = 4,23\text{ J/g}^{\circ}\text{C}$ ) sont tous deux indicatifs d'une forte

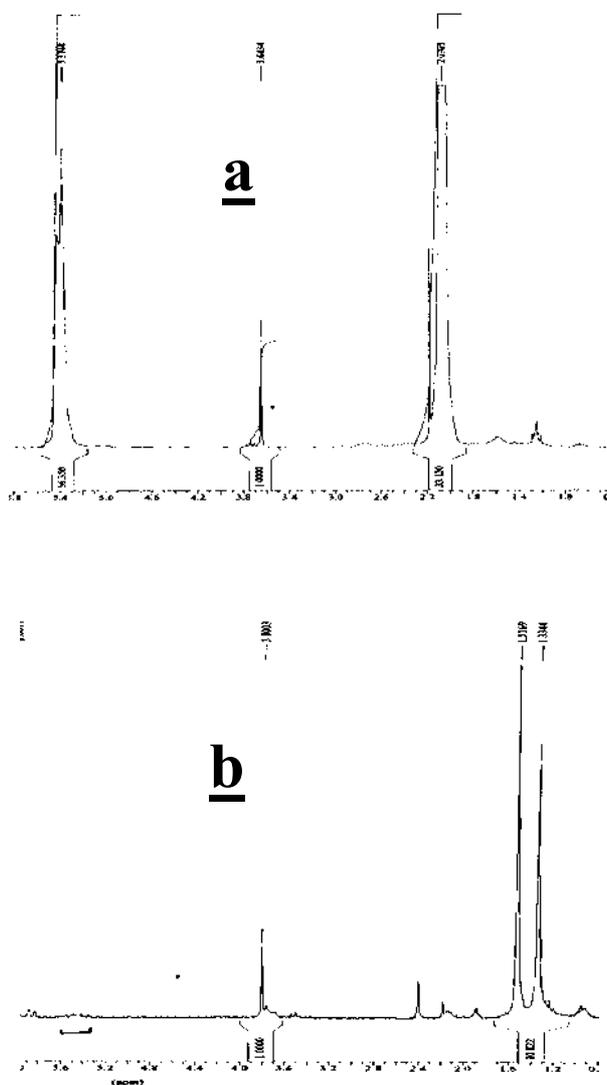


**Figure C13.** Thermogramme DSC du HPB-g-PEO :  $T_{\text{fusion}}=136\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{recrist}}=118\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

crystallinité et d'un haut degré de pureté. Un nouveau cycle démarré de  $-130^{\circ}\text{C}$  a par ailleurs confirmé l'absence de transition vitreuse du polybuténylène autour de  $-100^{\circ}\text{C}$ .

### Analyse RMN $^1\text{H}$

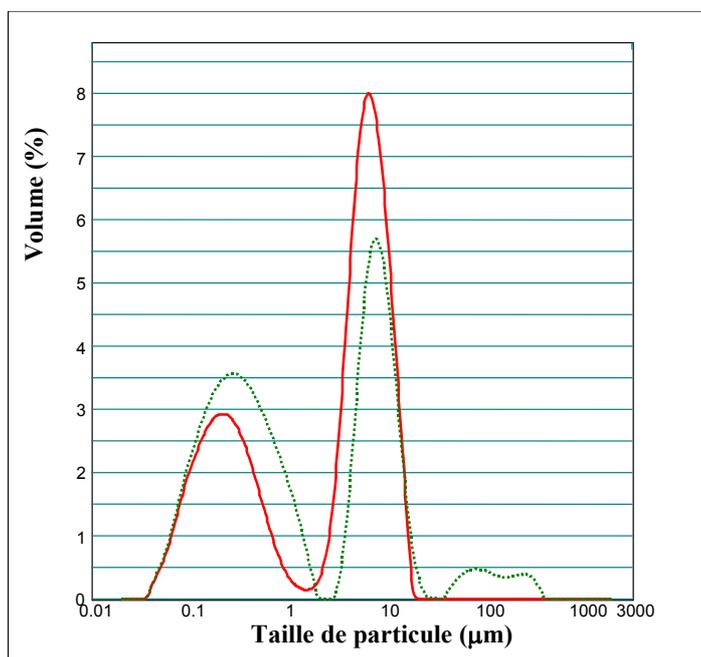
Les figures C14 (a, b) représentent respectivement les spectres RMN- $^1\text{H}$  du copolymère PB-g-PEO et de son homologue hydrogéné. Dans le spectre (a), les pics à 5,27 et 5,34ppm sont attribués aux protons éthyléniques du polybuténylène. Le spectre (b) se différencie très nettement de ce dernier par la disparition quasi totale des protons oléfiniques et par l'émergence de protons méthyléniques à 1,4ppm ( $-\text{CH}_2-$ ). Un taux d'hydrogénation supérieur à 99% a pu être ainsi calculé.



**Figure C14.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  des copolymères PB-g-PEO (a) et HPB-g-PEO (b).

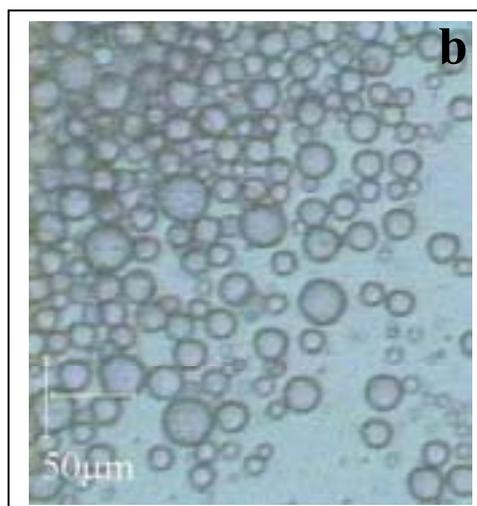
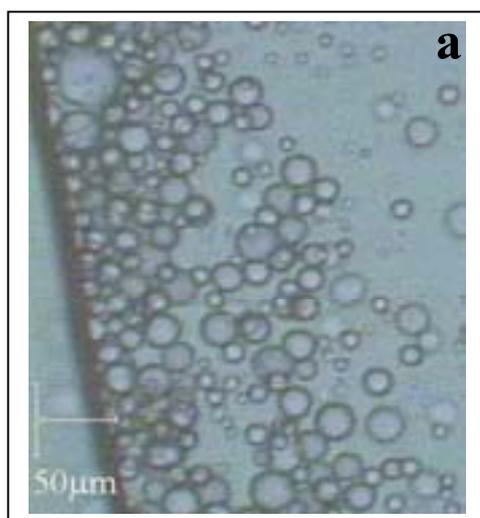
**C-5-4) Caractérisation du latex HPB-g-PEO**

La diffusion statique de lumière (Figure C15) permet de rendre compte de la bonne tenue colloïdale du latex à l'hydrogénation. On conserve la bimodalité de la distribution en taille tout en observant l'apparition d'agrégats ainsi qu'un relatif élargissement des deux populations. Une bonne concordance de taille est dans l'ensemble constatée. La faible évolution du diamètre moyen de la population de larges particules est confirmée également par microscopie optique (Figure 16C) :  $D_n(\text{PB-g-PEO}) = 16,2\mu\text{m}$  et  $D_n(\text{HPB-g-PEO}) = 16,2\mu\text{m}$ ).



**Figure C15.**

*Analyse en diffusion statique de lumière du latex du polybuténylène avant (—) et après hydrogénation (·····).*



**Figure C16.** Photographie MO des particules à base de PB-g-PEO avant (a) et après hydrogénation (b)

***C-6) Conclusion***

Dans cette partie, des latex à base de polybutényle ont été synthétisés *via* une réaction de ROMP en dispersion de COD en présence d'un macromonomère  $\alpha$ -norbornényle de PEO. La caractérisation des copolymères greffés PB-g-PEO formés « in situ » a révélé une incorporation précoce des branches PEO ainsi qu'une forte tendance à l'occurrence de réactions de redistribution. A la différence des procédés classiques de polymérisation en dispersion, une distribution en taille de particule particulièrement large [50 nm-15  $\mu$ m] a été reportée ainsi que des phénomènes de renucléation à l'origine de la formation d'une seconde population après 7h de réaction. Afin d'éviter une distribution bimodale, une stratégie de croissance à partir d'une semence isométrique de polynorbornène a été élaborée. Des particules composites ont pu être préparées et caractérisées, en laissant le monomère gonfler la semence pendant deux jours avant le déclenchement de la polymérisation. L'hydrogénation catalytiques des latex de polybutényle s'est révélée quantitative : l'intégralité des insaturations carbone-carbone disparaissant pour donner naissance à une chaîne de polyéthylène linéaire sans altérer pour autant la stabilité colloïdale des particules.

**D) ÉTUDE DE LA STABILITÉ COLLOÏDALE RELATIVE DES LATEX A BASE POLYNORBORNÈNE ET POLYBUTÉNYLÈNE**

***D-1) Avant-propos***

Cette quatrième partie se propose d'étudier et comparer la stabilité relative des latex à base de PNB et PB synthétisés suivant un même procédé de ROMP en dispersion. Ne se distinguant en réalité que par la nature de la cyclo-oléfine engagée en polymérisation, ces deux systèmes n'en montrent pas moins des différences fondamentales sur des aspects tels les cinétiques de réaction, le processus de nucléation, les caractéristiques colloïdales des latex (taille de particule et distribution en taille), l'analyse du milieu réactionnel, etc... Dans une première partie, nous avons voulu, autant par souci didactique que synthétique, clore ce chapitre sur la *ROMP en dispersion* en soulignant et explicitant ces divergences. Une analyse comparée des principaux résultats établis dans les parties B et C est ainsi proposée, des aspects non encore abordés comme l'étude de la morphologie des particules ou la détermination du taux d'incorporation en macromonomère au sein du latex le seront également. La mise en évidence des différences et spécificités propres aux deux systèmes (NB et COD) est utilisée ici comme un moyen d'éclairer le lecteur sur les mécanismes fondamentaux gouvernant la formation/la croissance/la stabilité de chacun des latex.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la stabilité des latex à base de PNB et PB en s'appuyant pour ce faire sur leur « résistance » respective à une série de tests: cycles « gel-dégel », centrifugations, redispersion dans l'eau, etc... Finalement nous avons cherché à identifier les principaux paramètres favorables à une présence effective du stabilisant macromonomère en surface du latex et pouvant dès lors rendre compte des différences de stabilité présentées par chacun d'eux

***D-2) Etude comparative des latex à base de polynorbornène et polybuténylène***

En vue de satisfaire aux exigences de cette nouvelle étude, des latex à base de polynorbornène (**N2**) et polybuténylène (**B2**) ont été préparés dans un mélange dichlorométhane/éthanol (42/58% en volume) en présence d'un macromonomère de PEO porteur d'une entité norbornényle. Dans un but de comparaison, les systèmes **N2** et **B2** présentent une concentration en solide identique ainsi qu'un rapport massique en polymère formé (PB pour **B2** et PNB pour **N2**) sur chaînes de macromonomère similaire. Quant aux

## Chapitre II : ROMP en dispersion

protocoles de synthèse, ces derniers resteront rigoureusement les mêmes quel que soit le monomère choisi.

Dans ces conditions, les cinétiques de polymérisation ainsi que les caractéristiques des particules formées diffèrent fortement selon le monomère considéré. Les données ayant trait aux synthèses des latex **N2** et **B2** ainsi qu'à leur caractérisation ont été reportées tableau D1.

Latex	Population	Taille de particule <sup>a)</sup>	PDI (MET) D <sub>w</sub> /D <sub>n</sub>	Morphologie	Indice de circularité <sup>b)</sup>	Masse molaire <sup>c)</sup> g/mol	IP <sup>c)</sup>	Monomère		NB-PEO		A mg	EtOH/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> mL/mL
								m g	conv %	m g	conv %		
<b>B2</b>	bimodale	50-800 nm	>>1	Irrégulière	0.55	40 000	3.29	4.41	60 COD	0.66	85	20	14/10
		2-15 μm	>>1	Régulière sphérique	0.94								
<b>N2</b>	Monomodale	700-800 nm	1.1	Régulière sphérique	>0.95	240 000	1.66	2.65	100 NB	0.66	100	20	14/10

a) Déterminé par MET, DSL et DDL.

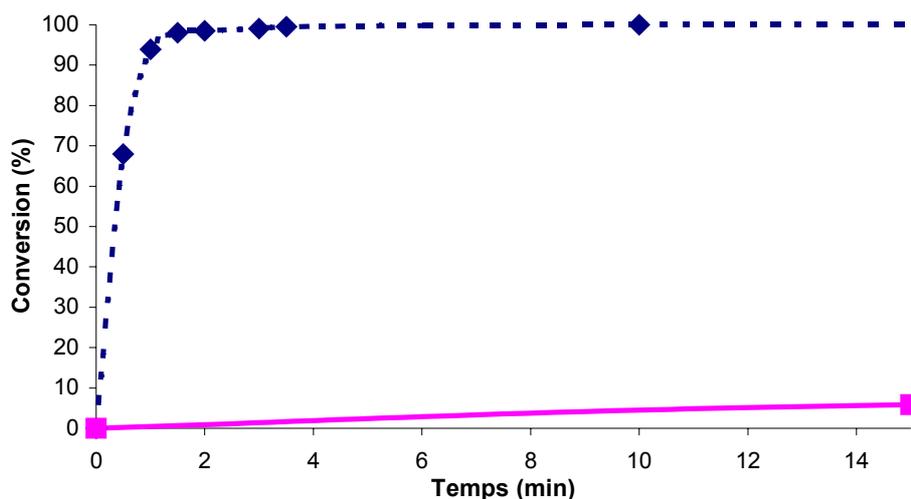
b) Déterminé par un EPIA 2100 Malvern.

c) Les masses molaires et l'indice de polymolécularité (IP) ont été déterminés par SEC en utilisant un polystyrène linéaire comme standard de calibration. Une trace d'hydroquinone a été ajoutée à chaque échantillon d'analyse afin de servir de marqueur interne.

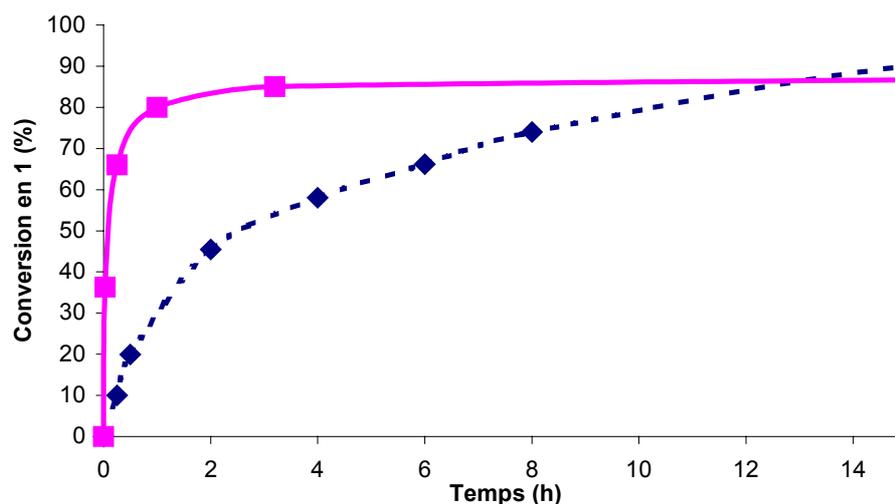
**Tableau D1.** Caractéristiques des latex **B2** et **N2**

### **D-2-1) Résultats cinétiques**

A travers l'exemple de ces deux cyclo-oléfines (NB et COD), on saisit mieux l'impact de l'énergie associée à la tension de cycle du monomère sur la notion de polymérisabilité. Le norbornène très tendu ( $\Delta G^\circ = -47 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) est consommé intégralement en quelques minutes alors que plusieurs dizaines d'heures sont nécessaires au 1,5-cyclo-octadiène ( $\Delta G^\circ = -19 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour 1,4-cis et  $\Delta G^\circ = -24 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour 1,4-trans) pour atteindre un palier de 60% de conversion (figure D1). Le macromonomère voit sa consommation sensiblement ralentie quand il est copolymérisé à NB plutôt qu'à COD (Figure D2). La réactivité marquée de l'entité norbornényle permet malgré tout une incorporation quantitative de **1** dans les deux cas. Les deux types de particule peuvent donc être considérés comme étant composés de copolymères PNB-g-PEO (**N1**) ou de PB-g-PEO (**B2**).



**Figure D1.** *Suivi cinétique des conversions en NB (◆, NB) et COD (■, COD) réalisé au cours de leur polymérisation par métathèse en dispersion dans un mélange  $CH_2Cl_2/EtOH$  (10/14 v/v) (entrées B2 et N2, Tableau D1).*



**Figure D2.** *Courbe d'incorporation au cours du temps du macromonomère NB-PEO (1) au cours de sa copolymérisation en dispersion avec le norbornène (◆,  $I_{NB}$ ) et avec le cyclo-octadiène (■,  $I_{COD}$ ).*

L'incorporation quantitative en macromonomère n'a pas que pour effet évident d'assurer la stabilité colloïdale du latex, elle confère de plus au matériau final de nouvelles propriétés mécaniques et thermiques. Même exposés au faisceau électronique de MET, les latex **N2** et **B2** conservent une bonne morphologie particulière, tandis que des particules de PNB ou PB pur auraient eu au contraire tendance à « filmifier » dans de telles conditions [36].

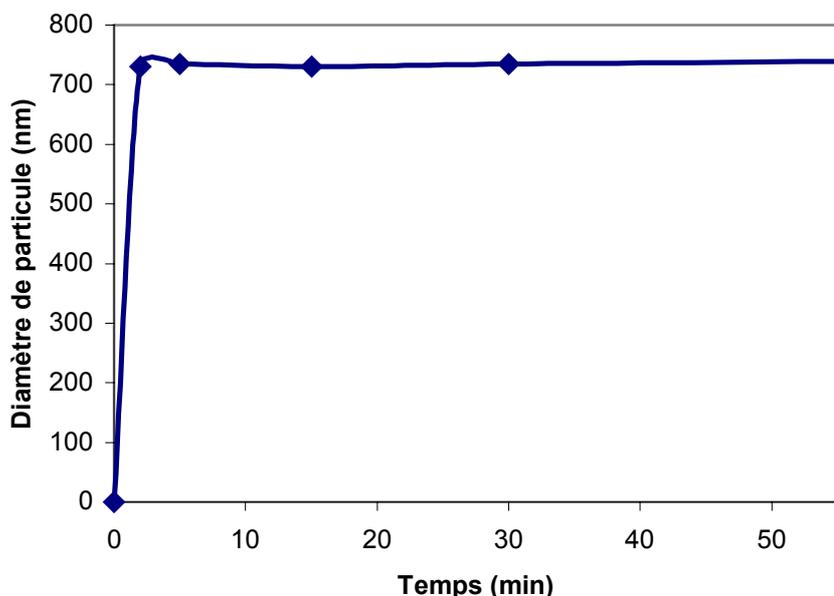
***D-2-2) Processus de nucléation et caractérisation des latex***

**a) Avènement de la turbidité**

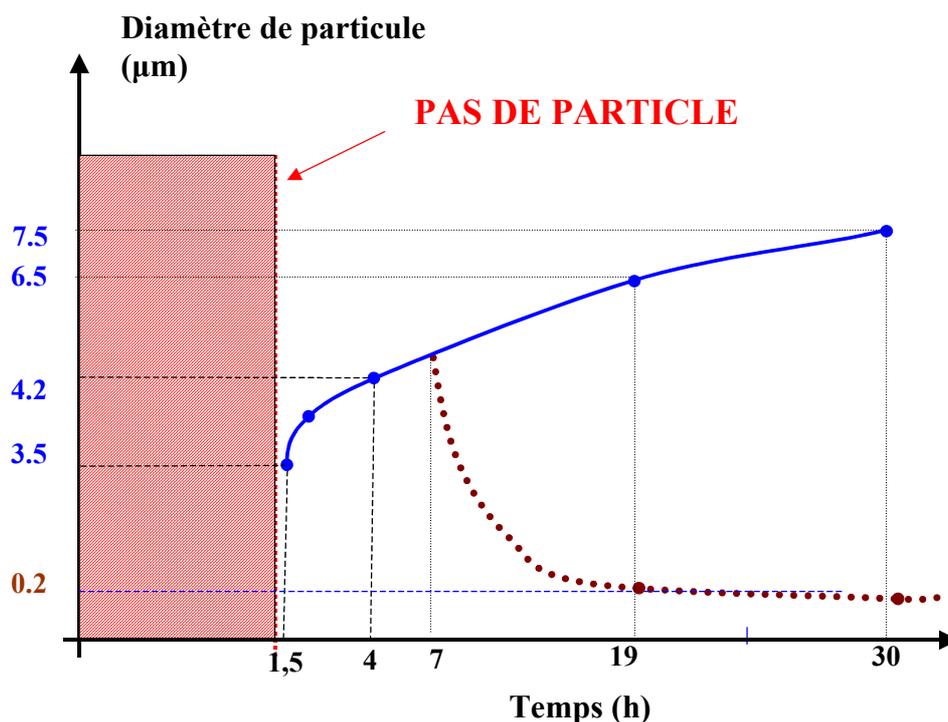
Dans le cas de NB, la turbidité se manifeste dans les quelques secondes qui suivent le déclenchement de la polymérisation alors qu'une faible opalescence n'apparaît qu'après 2h de réaction lors de la ROMP de COD, le milieu ne devenant ensuite blanchâtre et turbide qu'au cours des prochaines heures de réaction.

**b) Taille de particule et distribution en taille**

La figure D3 montre clairement que le diamètre des particules de PNB se stabilise à 740nm dès les toutes premières minutes de réaction. Des particules matures sont en conséquence formées au cours d'un délai de polymérisation très réduit. Le système **B2** se comporte bien différemment puisque la taille moyenne du latex ne cesse d'évoluer tout au long de la réaction (Figure D4). Dans une première phase, le latex, caractérisé par une distribution en taille monomodale et comprise entre 3,5 $\mu$ m et 7,5 $\mu$ m, devient subitement bipopulé après 7h de réaction. Une nouvelle population de particules de taille nanométrique est ainsi générée au cours d'un phénomène de nucléation dit secondaire.



**Figure D3.** *Evolution du diamètre moyen du latex N2 au cours du temps de réaction. Suivi réalisé par DDL (entrée N2, Tableau 1)*



**Figure D4.** Représentation graphique de l'évolution en taille du latex **B2** au cours du temps de polymérisation (données SLS) (entrée B2, Tableau D1)

A travers ces deux situations, on peut remarquer une nouvelle fois les liens de dépendance unissant:

- D'une part, la solubilité du polymère formé à **la taille du latex** généré,
- D'autre part, l'étendue de la période de nucléation à **la largeur de la distribution en tailles de particule**.

En effet, la consommation quasi instantanée du norbornène fournit au milieu des chaînes très riches en PNB, devenant très rapidement insolubles pour conduire à des particules aux faibles diamètres (700-800nm). L'agrégation spontanée des chaînes en croissance au cours d'une courte période de nucléation se traduit par une distribution en taille plutôt étroite. Dans le cas de **B2**, la forte solubilité des chaînes copolymères formées a un premier effet retard sur la formation des premières particules. La composition hétérogène du milieu réactionnel est la seconde caractéristique propre à ce système. Résultat des multiples réactions de redistribution qui y ont lieu, celles-ci contribuent à prolonger de façon

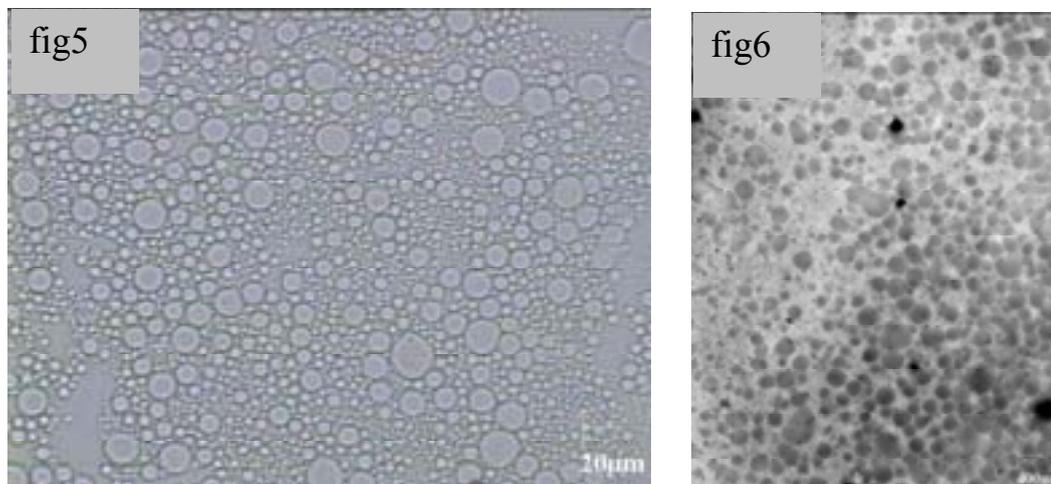
## Chapitre II : ROMP en dispersion

significative la période de nucléation car des chaînes de composition différentes ont en effet des aptitudes à nucléer différentes. Ces effets retardateur et prolongateur affectent la phase de nucléation favorisent respectivement la formation de particules plus grosses et polymétriques (50nm-15µm).

### *D-2-3) Morphologie des particules*

Une autre caractéristique distinctive des systèmes **B2** et **N2** est relative à la morphologie des particules formées :

Le latex **B2** se compose de deux populations de particules différentes non seulement par leur taille mais aussi par leur morphologie. La seconde communauté de petites particules (50-800nm) que l'on découvre par MET sur la figure D5 montre une surface irrégulière et déformée qui semblent dès lors plus faiblement stabilisées. La première phase de nucléation engendre au contraire des particules parfaitement sphériques, ne présentant aucun signe particulier d'agrégation comme le suggère une photo prise par MO (Figure D6).

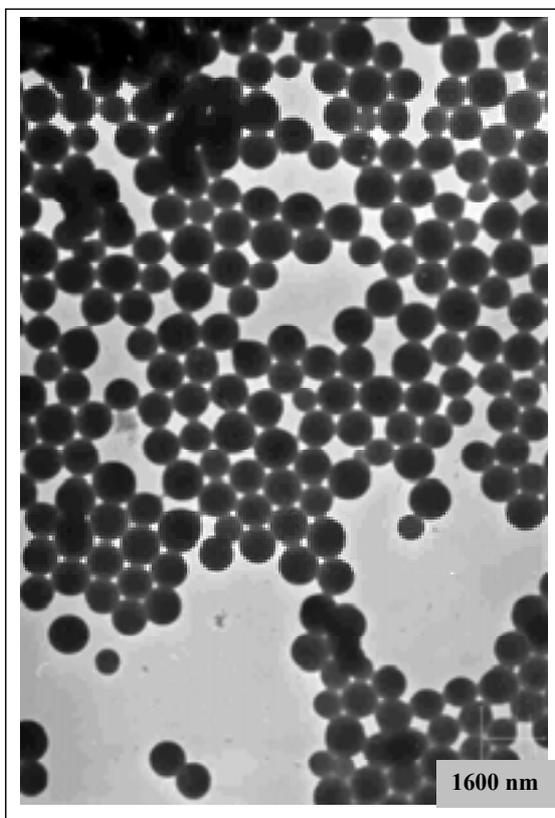


**Figures D5. et D6.** Photographies du latex **B2** représentant des particules issues respectivement de la première (fig D5, photo MO) et seconde phase de nucléation (fig D6, photo MET), celles-ci montrant des différences notables de morphologie.

Le calcul de la surface de stabilisation est un paramètre-clé qui permet de rendre compte des contrastes de morphologie apparaissant au sein même du latex **B2**. Nous avons

## Chapitre II : ROMP en dispersion

ainsi considéré la surface occupée par une chaîne de PEO greffée à la surface du latex, en partant de l'hypothèse simplificatrice qu'aucune chaîne de macromonomère n'est « enterrée » à l'intérieur des particules. Les résultats, regroupés au tableau D2, indiquent de façon concordante des densités de greffage en PEO plus élevées ( $S \approx 20 \text{Å}^2$  / molécule de macromonomère) à la surface de particules issues de la première nucléation qui témoignent en effet d'une bonne sphéricité. Des densités 10 fois inférieures ont été au contraire mesurées à la périphérie des particules dont la morphologie demeure irrégulière et déformée ( $S \approx 200 \text{Å}^2$  / molécule de macromonomère). Il est intéressant de constater qu'une tendance similaire en termes de morphologie de particule a pu être dégagée après analyse du latex **B2** avec l'appareil MALVERN « EPIA-2100 ». Après photographie d'un nombre conséquent de particules, des indices de circularité ont été calculés pour chacune d'entre elles afin d'évaluer au moyen d'un modèle mathématique adéquat leur degré de sphéricité. Ces résultats ont démontré une bonne cohérence avec les observations faites en microscopie : un indice de circularité moyen proche de 1 correspondant à des particules sphériques caractérise les grosses particules tandis qu'une valeur nettement plus basse est associée aux particules « molles » de plus petite taille (Tableau D1).



Dans le cas du norbornène (latex **N2**), des particules à l'allure parfaitement sphérique et régulière sont générées (Figure D7). En concordance avec ces observations microscopiques, une couverture dense en chaînes PEO a pu être calculée à leur surface en tenant compte des mêmes approximations que précédemment ( $S \approx 17 \text{Å}^2$  / molécule de macromonomère).

**Figure D7.** *Latex N2 à base de PNB à l'allure parfaitement sphérique et régulière (photo MET).*

***D-2-4) Caractérisation des copolymères greffés***

**a) Masse molaire**

Il est courant d'observer au cours d'une polymérisation radicalaire en dispersion qu'une corrélation inverse existe entre la taille des particules formées et la masse molaire des chaînes polymères qui les constituent. Il semble que cette tendance puisse être dans une certaine mesure étendue à la ROMP. En effet, le latex **N2** de taille nanométrique est composé de chaînes copolymères de forte masse molaire (240 000g/mol) alors que des valeurs nettement plus faibles (40 000g/mol) ont été mises en évidence pour le latex **B2** aux dimensions micrométriques. Tentons de définir à présent l'origine de ces différences :

- le système **N2** se caractérise par une aptitude à former des particules dans les tous premiers instants de la réaction. Une polymérisation précoce « en phase solide » -c'est-à-dire à l'intérieur des particules nouvellement formées- est dès lors favorisée, permettant ainsi d'atteindre de fortes masses molaires.
- L'importance des réactions de redistribution permet d'expliquer l'existence de faibles masses molaires obtenues dans le système **B2**.

**b) Indice de polymolécularité**

Une fois encore, **N2** et **B2** se distinguent par la valeur des indices de polymolécularité pour les copolymères formés. La ROMP de COD constamment altérée par des réactions de dégradation se traduit par une distribution des masses molaires des chaînes de PB élargie produit (IP=3.29) par rapport à celle obtenue, dans des conditions similaires, avec NB (IP=1.66)

***D-2-5) Analyse du milieu réactionnel: Taux de particule (% en masse) et Taux d'incorporation en macromonomère (% en masse)***

Analyser le milieu réactionnel après polymérisation doit permettre de répondre aux deux questions suivantes :

## Chapitre II : ROMP en dispersion

- S'il est vrai que le suivi cinétique donne une idée du caractère quantitatif de la polymérisation, il n'informe en rien sur la fraction effective en polymère présente sous forme de latex. **Qu'en est-il réellement de cette fraction qui représente la seule partie du système dispersé exploitable industriellement ?**
- **Quel est le taux d'incorporation en macromonomère ?** En effet, ce même profil cinétique ne fournit qu'un taux de conversion en macromonomère mais ne donne pas la part utile qui sert effectivement à la stabilisation colloïdale. Celle-ci repose en premier lieu sur des critères de solubilité : le stabilisant réactif peut en effet tout autant être incorporé dans une structure copolymère soluble -ce qui est alors considéré comme une perte de stabilisant- ou insoluble et alors joué un rôle de stabilisant stérique. Dans cette dernière situation, on peut même envisager des phénomènes « d'enterrement » du macromonomère au cœur des particules, ce qui diminue d'autant la part de macromonomère servant à stabiliser les particules..

La réponse à ces questions nous a été fournie à partir de l'analyse en RMN du proton ainsi que par analyse gravimétrique du polymère formé (Tableau D2).

- Le **taux de particule** correspond au pourcentage massique (%) en polymère se présentant sous forme dispersée, c'est-à-dire la part massique en polymère formé constitutive des particules de latex.
- Le **taux d'incorporation** est défini, quant à lui, comme le pourcentage massique (%) en macromonomère effectivement greffé au latex (c'est-à-dire ayant réagi d'une part et étant incorporé d'autre part dans le latex).

Le latex **N2** montre un taux de particule plus élevé (90%) que celui dévoilé par **B2** (70%) ainsi qu'une bien meilleure incorporation en macromonomère. Au cours de la polymérisation en dispersion de COD, il ressort que 30% des chaînes polymères formées restent solubles dans la phase continue (et par conséquent sont perdues) pour constituer une partie appelée « sérum ». On constate que 90% d'entre elles sont constituées de chaînes de copolymère greffé très riches en greffons PEO, les 10% restant correspondant à des chaînes de macromonomère n'ayant pas encore réagi.

## Chapitre II : ROMP en dispersion

Pour ce qui est du taux d'incorporation, on observe avec surprise que seulement 24% du macromonomère prend véritablement part à la stabilisation du latex **B2** alors que 85% du même stabilisant réactif se trouve effectivement greffé de façon covalente aux particules à base de polynorbornène (**N2**). On peut interpréter un tel écart de résultats en invoquant l'importance des réactions de redistribution affectant les espèces actives à base de polybuténylène. Ces dernières sont responsables de la formation d'une partie du copolymère à forte teneur en macromonomère lui conférant dès lors une solubilité dans la phase continue.

	Latex B2		Latex N2	Latex N1
	1 <sup>ère</sup> population	2 <sup>nde</sup> population		
Taille et morphologie des particules $D_n$ (DL)	6,5 $\mu$ m [2-15 $\mu$ m] sphérique	240nm [50nm-800nm] irrégulière	740nm sphérique	401nm sphérique
Coagulat <sup>a)</sup> (% massique)	0		<0,5	0
% Conversion en macromonomère (Y)	85		90	90
% Conversion en monomère (X)	60 (COD)		100 (NB)	100 (NB)
% Taux de Particules <sup>b)</sup> (S)	70		90	90
% Taux d'incorporation en macromonomère <sup>c)</sup>	24		85	90
Unités monomère/ Unités macromonomère (vs mol) dans les particules centrifugées <sup>d)</sup> (K)	2400	670	30	105
Aire occupée/ molécule de macromonomère <sup>e)</sup> ( $\text{\AA}^2$ /molécule)	200	20	17	20

a), b), c), d), e) confer chapitre IV: partie expérimentale.

**Tableau D2.** Influence du type de monomère (COD ou NB) sur les caractéristiques de la ROMP en dispersion

### **D-3) Etude de la stabilité des latex à base de polynorbornène (N2) et polybuténylène (B2)**

#### **D-3-1) Mise en place de l'étude**

En vue de comparer la stabilité colloïdale de particules à base de polynorbornène et polybuténylène, trois types de latex ont été préparés à cet effet : **N2** à base de PB et **B2** à base de PNB possédant tous deux une teneur en stabilisant PEO identique, ainsi que **N1**, un latex à

## **Chapitre II : ROMP en dispersion**

base de PNB présentant une plus faible teneur en PNB que **N2**. Pour cela, la concentration initiale en norbornène a été réduite d'un tiers, la concentration des autres composants restant inchangée. Une fois les latex synthétisés, leur stabilité au vieillissement, l'impact d'une série de centrifugations, d'une redispersion dans l'eau ainsi que l'effet de plusieurs cycles « gel-dégel » sur la taille de particule ont été explorés. Toutes les procédures ayant trait à la mise au point expérimentale des divers tests de stabilité sont décrites dans la partie expérimentale. L'étude de la stabilité a reposé sur deux techniques d'analyse que nous avons souhaitées complémentaires : la diffusion statique de la lumière (DSL) et la microscopie électronique à transmission (MET) :

- En raison de la largeur du champ d'observation couvert, la **technique DSL** offre une vue générale du système colloïdal. Elle s'avère en ce sens aussi bien adaptée pour la détection d'éventuelles zones d'agrégation consécutives aux tests mis en place que pour le suivi de l'évolution en taille ou en distribution d'une population de particules,
- Moins appropriée à la détection de possibles signes d'instabilité, la **microscopie MET** a comme principal atout de fournir une vision plus locale du système colloïdal. Elle témoigne ainsi avec précision de tout changement en termes de taille, de morphologie ou de distribution en taille intervenant sur la phase restant dispersée après traitement.

Le tableau D3 réunit une somme de données relatives aux tailles des latex **B2**, **N2** et **N1** ainsi qu'à l'évolution de leurs propriétés colloïdales consécutivement aux tests de stabilité appliqués. Avant toute interprétation, il nous semble pertinent de mentionner que les valeurs de taille déterminées par microscopie sont apparues systématiquement plus faibles que celles établies pour le même échantillon par DSL. Ce décalage peut être attribué à la fois au rétrécissement des particules polymères de faible  $T_g$  lorsqu'elles sont exposées au puissant faisceau d'électrons de MET ainsi qu'à la forte influence exercée par les grosses particules sur les valeurs issues de la diffusion de lumière.

		Taille du latex B2		Taille du latex N2	Taille du latex N1	
		1 <sup>ère</sup> population	2 <sup>nde</sup> population			
		$\mu\text{m}$	nm	nm	nm	
<i>Référence</i>	$D_n(\text{MET})$	-	174 (o)	740 (*)	360 (o)	
	$D_n(\text{DL})^{\text{a}}$	6.5 (o)	240 (o)	850 (*)	401 (o)	
Stabilité au vieillissement <sup>b)</sup> (après deux mois)	$D_n(\text{MET})$	-	180 (o)	800 (*)	360 (o)	
	$D_n(\text{DL})$	6.5 (o)	250 (o)	900 (*)	410 (o)	
Centrifugations <sup>b)</sup>	1	$D_n(\text{MET})$	-	180 (o)	440 (o)	
		$D_n(\text{DL})$	7.5 (*)	360 (o)	515 (o)	
	2	$D_n(\text{MET})$	-	192 (*)	899 (**)	>450 (*)
		$D_n(\text{DL})$	11 (*)	420 (*)	>1 $\mu\text{m}$ (**)	585 (*)
Cycle «gel-dégel» <sup>b)</sup>	$D_n(\text{MET})$	-	180 (o)	820 (*)	359 (o)	
	$D_n(\text{DL})$	6.5 (o)	300 (o)	750 (*)	400 (o)	
Redispersion dans l'eau <sup>b)</sup>	$D_n(\text{MET})$	-	-	-	-	
	$D_n(\text{DL})$	6.5 (o)	240 (o)	800 (*)	410 (o)	

(o): aucun signe d'agrégation, (\*): quelques zones d'agrégation sont observables, (\*\*): identification de nombreuses zones d'agrégation.

a) Déterminé par DSL ou DDL.

b) Toutes les procédures ayant trait à la mise au point expérimentale des divers tests de stabilité sont décrites dans la partie expérimentale.

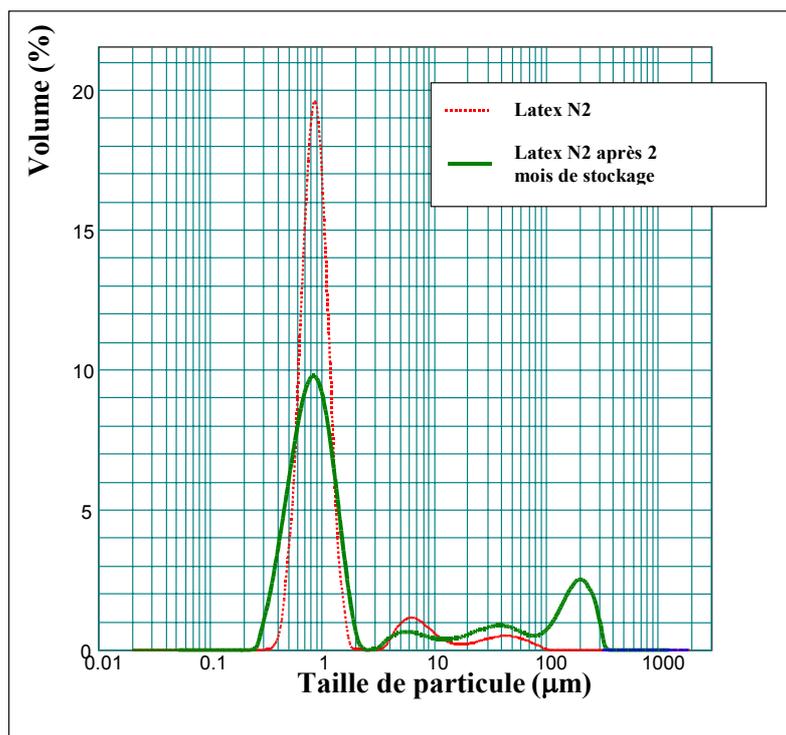
**Tableau D3.** Effets de divers tests -vieillessement, centrifugation, cycle « gel-dégel », redispersion dans l'eau- sur la stabilité colloïdale des latex N2, N1 et B2.

### **D-3-2) Résultats des tests de stabilité**

Des différents tests de stabilité mis en place émergent quatre grandes tendances :

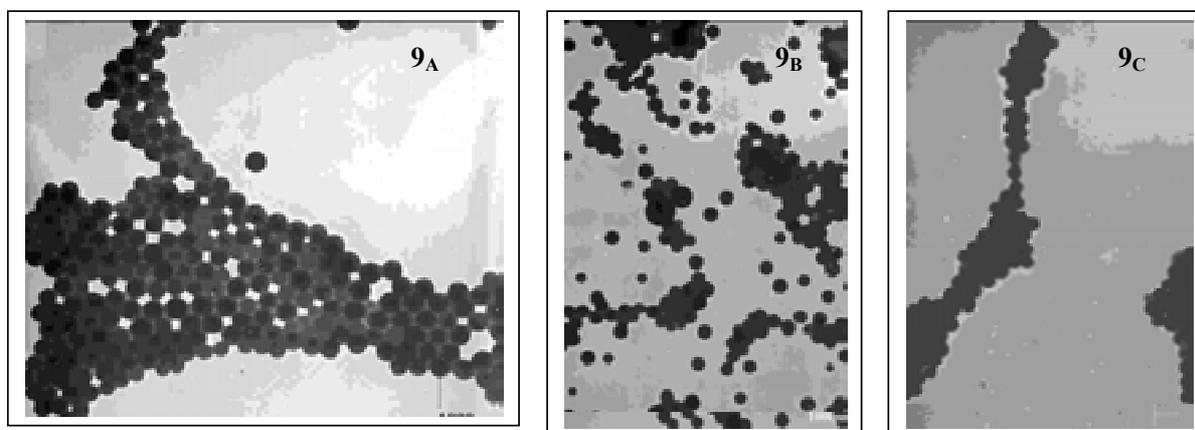
1. Les tests de stabilité révèlent la meilleure stabilité colloïdale du latex B2 par rapport à celle de N2. Les tests de vieillissement et de centrifugation se sont avérés particulièrement probants. Les quelques mois de stockage n'ont dans aucune mesure affecté la stabilité de la dispersion B2, celle-ci ne témoignant d'aucun signe d'agrégation, de translation du diamètre moyen de particule ou même d'un élargissement de la distribution en taille. Le vieillissement a eu, au contraire, une sensible incidence sur la stabilité du latex N2 : après

deux mois de stockage, une fraction importante et grandissante d'agrégats insolubles a pu être détectée par DLS (Figure D8).



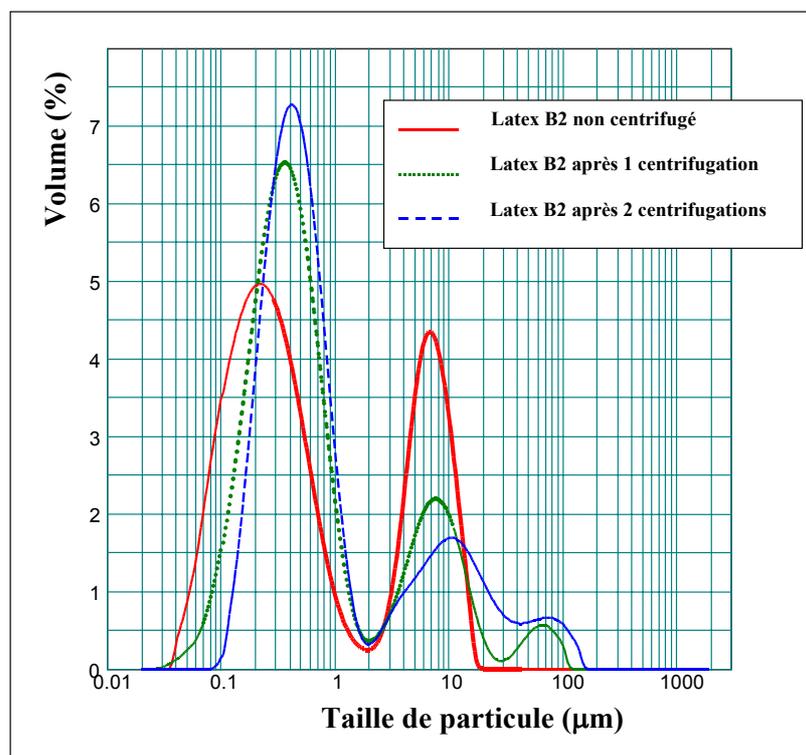
**Figure D8.** *Effet du vieillissement sur la stabilité du latex N2 à base de polynorbornène*

N2 n'a pas mieux résisté à une série de centrifugations qui a sérieusement endommagé sa stabilité colloïdale. On observe grâce à une série de clichés TEM (Figure D9) l'extension importante des zones d'agrégation à mesure qu'une nouvelle centrifugation est effectuée.



**Figure D9.** *Effet d'une série de traitements par centrifugation sur la stabilité colloïdale du latex B2 à base de polybuténylène.*

Lorsqu'on impose un traitement similaire au latex **B2** à base de PB, celui-ci semble dans une moindre mesure déstabilisé. Quel que soit le nombre de centrifugations appliquées au système, ce dernier maintient irrémédiablement une phase majoritairement dispersée (avec, dans certaines conditions, formation d'agrégats). Un déplacement simultané des deux populations vers les plus grosses particules est aussi visible par diffusion de lumière, il résulte probablement de phénomènes de coalescence (Figure D10). Notons ainsi que les tests de centrifugation ont entamé la stabilité des latex **B2** et **N2** bien que la déstabilisation est nettement plus prononcée dans ce dernier cas. Les puissantes contraintes de cisaillement induites par une centrifugation ont pu provoquer l'extraction hors du latex de certaines chaînes copolymères à base de PEO en charge de la stabilisation des particules, fragilisant dès lors l'ensemble du système colloïdal.



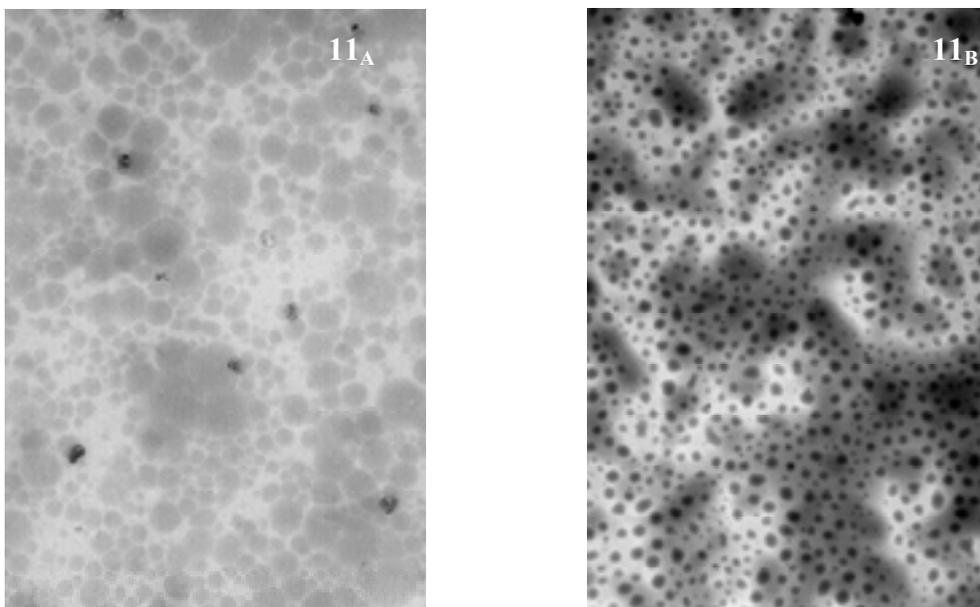
**Figure D10.** *Effet d'une série de traitements par centrifugation sur la stabilité colloïdale du latex **B2** à base de polynorbornène.*

2. **B2** et **N2** ont démontré dans une certaine mesure d'intéressantes aptitudes au maintien de leur stabilité colloïdale après plusieurs cycles « gel-dégel » ou encore après redispersion

## Chapitre II : ROMP en dispersion

dans l'eau, ils n'ont toutefois pas présenter une résistance équivalente à la centrifugation ou au stockage.

3. Il nous a semblé judicieux d'ajouter que les valeurs données par la MET restent globalement peu touchées par ces divers tests de stabilité et ne se répercutent que dans une moindre mesure sur la stabilité générale du système (par opposition avec la DSL). Les légères fluctuations de taille observées en MET quel que soit le traitement imposé laissent ainsi suggérer que les particules qui réussissent à se maintenir dans la phase dispersée après traitement n'ont que très peu évolué en taille. Il n'en n'est cependant pas de même de leur morphologie comme le dévoile une série de photos prises par MET (Figure D11). Ces dernières traduisent en effet des changements morphologiques accompagnant les tests de centrifugations appliqués sur **B2**. D'une allure assez irrégulière, les particules à base de polybuténylène perdent progressivement toute sphéricité pour devenir des objets nanoscopiques difformes.
4. En diminuant nettement la concentration en norbornène, on obtient un nouveau latex **N1** présentant des propriétés de résistance aux tests de stabilité considérablement renforcées.



**Figure D11.** *Effet d'une série de deux centrifugations sur la morphologie du latex de type **B2** (images obtenues par MET), Photographie 11<sub>A</sub> : Latex **B2** avant centrifugation, Photographie 11<sub>B</sub> : latex **B2** après 2 centrifugations.*

***D-3-3) Discussion des résultats***

Il existe deux sites possibles de localisation pour les chaînes macromonomères incorporées au latex : celles-ci peuvent se situer préférentiellement à sa surface et contribuer directement à sa stabilisation ou être « enterrées » au cœur des particules et ne plus jouer dès lors leur rôle stabilisateur. La présence d'une couverture superficielle suffisante en stabilisant est la condition de la stabilité colloïdale du latex. En considérant le concept de stabilisation sous cet angle, nous avons entrepris de rendre compte de la différence de stabilité entre **N2** et **B2** en comparant en premier lieu l'aire occupée par une chaîne de macromonomère à la surface d'une particule. Dans un souci de simplicité, nous avons de nouveau supposé que l'ensemble des chaînes de PEO greffées l'étaient à la surface du latex. Plus la surface couverte par une chaîne sera réduite, plus la densité en stabilisant sera considérée comme élevée. Une stabilisation accrue des particules pourra dès lors être attendue dans ce dernier cas.

**a) Couverture superficielle en PEO**

Si la simplicité de ce premier modèle n'a pas été un obstacle à l'interprétation des différences morphologiques de nos latex, elle ne paraît suffisante à expliquer les phénomènes complexes régissant leur stabilité. Bien que présentant des densités de surface en stabilisant comparables à ceux de **N2**, la première population de **B2** constituée de particules micrométriques s'est paradoxalement montrée bien plus stable. De la même manière, des densités de greffage en PEO similaires ( $S \approx 0,2 \text{ nm}^2$  / molécule de macromonomère) ont été obtenues pour les latex **N2** et **N1** (indépendamment de la concentration en norbornène engagé) alors qu'une nette détérioration de la stabilité colloïdale s'est manifestée en augmentant la concentration en monomère (**N2**). Ces résultats contradictoires remettent en question l'hypothèse de départ d'une présence exclusive du stabilisant à la surface du latex. Les mécanismes gouvernant la stabilité de ces latex ne pourront être élucidés sans que soit prise en compte la fraction en PEO -qu'on sait à présent non négligeable- piégée à l'intérieur des particules et ne jouant dès lors plus un rôle efficient d'émulsifiant.

Une preuve additionnelle appuyant l'importance des phénomènes « d'enterrement » du macromonomère nous est fournie par le modèle purement mathématique établi par Kawaguchi et al. [61,62]. En 1993, cette équipe de chercheurs propose une formule théorique

## Chapitre II : ROMP en dispersion

permettant d'estimer une grandeur appelée  $S_{crit}$ , définie comme la surface maximale occupée par une chaîne de PEO à la surface d'une particule dans le méthanol à 25°C. Pour ce calcul, les chaînes de PEO ont été assimilées à des sphères rigides fixées à la surface d'une particule de latex.

$$S_{crit} = \frac{5}{3}\pi \left[ 0,16 \cdot M_{POE}^{0,585} \right] \text{ dans le méthanol à } 25^{\circ}\text{C}$$

Bien que notre milieu réactionnel soit constitué d'un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ , ce calcul présente cependant un intérêt certain dans la mesure où nous espérons accéder à un ordre de grandeur. La formule proposée par Kawaguchi conduit ainsi à une surface maximale occupée par une chaîne de PEO de masse molaire égale 4700g/mol estimée à environ  $25\text{nm}^2$ . Ce résultat théorique qui apparaît nettement plus élevé que toutes les valeurs expérimentales précédemment reportées (Tableau D2), corrobore nos premières conclusions sur « l'enterrement » du stabilisant. Les surfaces de greffage expérimentales de l'ordre de 0,17 à  $2\text{nm}^2$  par molécule de macromonomère sont donc fortement sur-estimées et physiquement peu plausibles. La raison d'une telle erreur émane de la non prise en compte du pourcentage de chaînes PEO piégées à l'intérieur des particules.

Un prolongement de ce raisonnement nous amène à constater que **la plus faible stabilité colloïdale du latex N2 pourrait être imputée à un « enterrement » plus prononcé du macromonomère à l'intérieur des particules de polynorbornène**. Une conclusion a priori surprenante au regard de l'incorporation tardive du stabilisant réactif observée dans le cas du système N2. Un tel profil cinétique pourrait, au contraire, être interprété comme un argument en faveur d'une localisation préférentielle du macromonomère à la surface des particules [63]. D'autres critères doivent en conséquence gouverner la présence superficielle ou l'enfermement des chaînes stabilisantes, parmi lesquels, la température de transition vitreuse du cœur polymère ainsi que la compatibilité de ce dernier avec les chaînes de stabilisant. Etant hautement susceptibles d'interférer sur la stabilité colloïdale des particules formées, ces deux paramètres seront par conséquent examinés en détail.

### **b) Température de transition vitreuse du cœur polymère**

## **Chapitre II : ROMP en dispersion**

Il est probable que la nature du cœur polymère constituant le latex et notamment sa température de transition vitreuse ait une incidence sur la mobilité des chaînes PEO piégées à l'intérieur des particules [64]. En effet, des particules au cœur polymère rigide, c'est-à-dire présentant une  $T_g$  élevée, devraient sérieusement réduire la mobilité des chaînes de PEO éventuellement piégées à l'intérieur. Une particule disposant d'un cœur mou (dotée d'une  $T_g$  basse) devrait au contraire faciliter le déplacement des greffons PEO, favorisant leur réorientation à la surface, avec pour bénéfice espéré une amélioration de la stabilisation stérique. Conformément à ces prédictions, le latex **B2** au cœur mou de polybuténylène ( $T_g(\text{PB})=-90^\circ\text{C}$ ) a prouvé de meilleures aptitudes stabilisantes que son homologue **N2** comportant un cœur polynorbornène à la  $T_g$  plus élevée ( $T_g(\text{PNB})=30^\circ\text{C}$ ). Quand on diminue la quantité de norbornène engagé en polymérisation (**N1**), le risque « d'enterrement » du PEO décroît sensiblement conduisant dès lors à une meilleure résistance colloïdale (Tableau D3).

### **c) Compatibilité thermodynamique**

Lors du recours à des stabilisants réactifs, leur compatibilité thermodynamique avec le cœur polymère peut fortement influencer leur répartition entre l'intérieur ou la surface des particules. Une incompatibilité est ainsi recommandée car elle doit défavoriser le piégeage du stabilisant au cœur des particules. L'analyse AMD des systèmes **N2** (PNB-g-PEO) et **B2** (PB-g-PEO) a révélé deux zones vitreuses bien distinctes, correspondant chacune aux deux phases constitutives du copolymère. L'absence de pic intermédiaire, en outre, a permis de confirmer l'incompatibilité entre le cœur des particules qu'il soit à base PB ou de PNB et le polymère en charge de la stabilisation, en l'occurrence le PEO. Il n'a cependant pas été possible de comparer le degré de séparation de phase dans les deux types de particules et de conclure éventuellement à une plus forte incompatibilité du PEO pour le PB par rapport au PNB. Un tel constat aurait permis d'expliquer la plus forte densité en greffons PEO à la surface des particules de polybuténylène.

### **D-4) Conclusion**

Cette étude a pour intérêt majeur de montrer que des latex synthétisés suivant un même protocole de ROMP en dispersion mais différant par la nature de leur cœur polymère (polynorbornène ou polybuténylène) peuvent présenter d'importantes divergences en termes

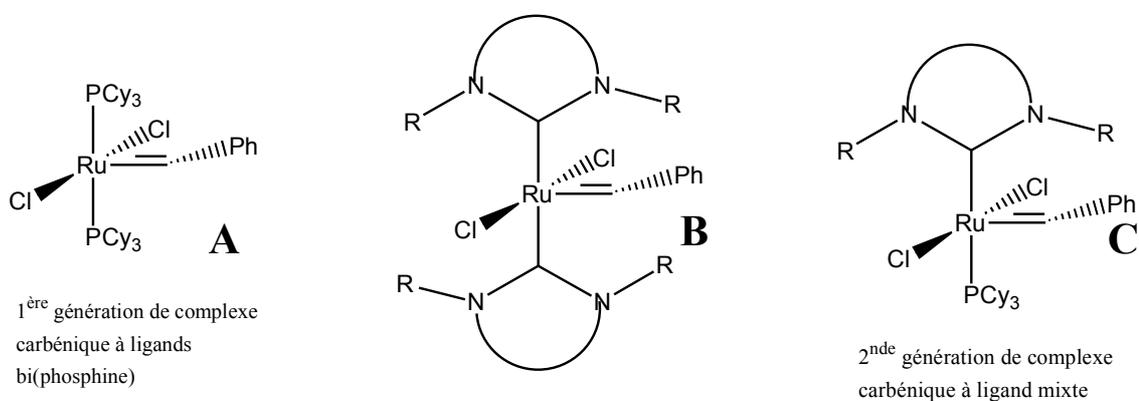
## **Chapitre II : ROMP en dispersion**

de stabilité colloïdale. En fonction de la valeur de la température de transition vitreuse, le cœur du latex peut plus ou moins favoriser le piégeage ou au contraire la diffusion à la surface des branches de PEO et ce faisant influencer sur l'efficacité de la stabilisation stérique. Nous avons ainsi conclu que les plus faibles propriétés de résistance à une série de tests de stabilité du latex à base de polynorbornène (N2) pouvaient être attribuées à un « enterrement » plus marqué des chaînes PEO en son cœur en comparaison d'un latex à base de polybutényle (B2).

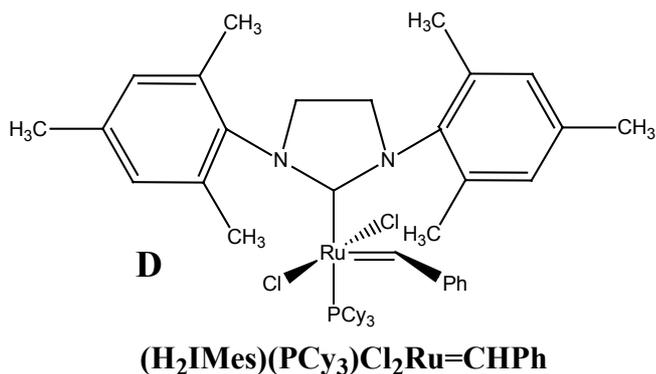
**E) ROMP EN DISPERSION DU NORBORNÈNE (NB) ET DU 1,5-CYCLO-OCTADIÈNE (COD) AMORCÉES PAR LE COMPLEXE MÉTALLA-CARBÉNIQUE DE GRUBBS DE SECONDE GÉNÉRATION**

*E-1) Introduction: vers une nouvelle génération de complexes amorceurs...*

La conception de nouveaux complexes amorceurs constitue sans nul doute un des domaines les plus actifs en métathèse. La découverte du complexe  $(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh$  (**A**) (Schéma E1) représente à cet égard une des plus belles réussites [65]. Partant de cette structure « modèle », on considéra l'intérêt d'une substitution des phosphines  $(PCy_3)$  par de nouveaux ligands capables de conférer au complexe amorceur une réactivité renforcée tout en cherchant à préserver au maximum sa stabilité et sa sélectivité vis à vis de la double liaison cyclo-oléfinique. Dans cette recherche, les carbènes N-hétérocycles (NHC) mis au point par Arduengo et al. se sont montrés les plus prometteurs (**B** et **C**, Schéma E1) [66]. Dotés d'un caractère  $\sigma$ -donneur plus prononcé que leurs homologues phosphine, ces ligands se sont également avérés plus enclins à former une liaison forte avec le complexe métallique [67]. Utilisé pour la première fois en ROMP par Herman et al. [68], le complexe bi-substitué par des ligands NHC (**B**) malheureusement n'a apporté qu'une faible augmentation de réactivité par rapport au complexe de première génération (**A**). La trop faible labilité du ligand NHC nuisant à son activité catalytique, un complexe « mixte » comportant un ligand phosphine ainsi qu'un ligand NHC (**C**) a été élaboré [69,70]. Les ligands aromatiques imidazol-2-ylidènes ( $H_2Imes$ ) disposant d'une liaison C-C saturée (**D**) ont donné des meilleurs résultats, ils forment les « complexes carbéniques de seconde génération » [71,72,73] (Schéma E2).



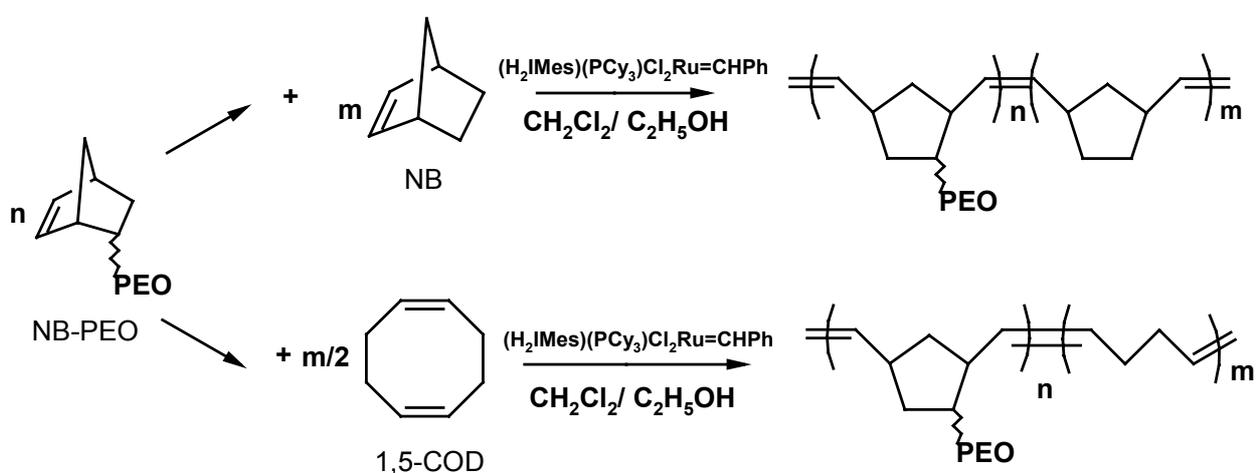
**Schéma E1.** *D'une génération à l'autre de complexe amorceur pour la ROMP.*



**Schéma E2.** : Structure du complexe amorceur de Grubbs de seconde génération utilisé pour cette étude (**D**).

Dans cette dernière étude sur la ROMP en dispersion, nous avons remplacé le complexe métalla-carbénique **A** utilisé jusqu'alors par un complexe de seconde génération, en l'occurrence le (H<sub>2</sub>Imes)(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**D**) (Schéma E2).

En conservant un protocole de synthèse identique à celui précédemment décrit, les ROMP en dispersion de COD et NB en présence d'un macromonomère de PEO α-norbornényle amorcées par ce nouvel amorceur (**D**) font l'objet des présentes investigations. Nous avons cherché à évaluer les effets d'un accroissement de la réactivité des centres actifs sur les cinétiques de copolymérisation ainsi que sur les propriétés colloïdales des latex générées. Sera-t-on capable d'accroître suffisamment la réactivité et notamment d'augmenter la conversion en COD, plafonnée jusqu'alors à 60% ? Ces améliorations pourront-elles se faire sans altérer la stabilité/sélectivité des centres actifs ? Pourra-t-on accélérer les processus de métathèse « productifs » (processus de propagation) sans favoriser de façon concomitante des réactions secondaires de redistribution ?

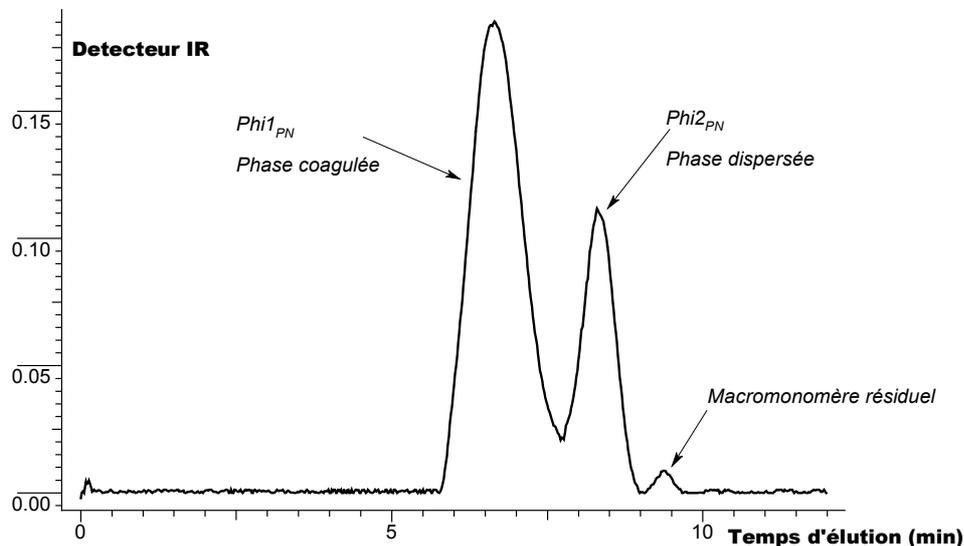


***E-2) ROMP en dispersion du norbornène (NB) amorcée par le complexe métallacarbénique de Grubbs de seconde génération***

***E-2-1) Etude cinétique***

Les études cinétiques conduites sur le macromonomère de PEO et le norbornène révèlent leur incorporation quantitative en moins d'une minute de réaction alors qu'en présence du complexe **A**, 5 minutes s'avéraient nécessaires pour atteindre la conversion totale de NB et plusieurs heures pour celle du stabilisant réactif. L'augmentation de l'activité catalytique induite par le changement de complexe amorceur est ici particulièrement marquante. La consommation quasi immédiate des réactifs rend par ailleurs tout suivi cinétique illusoire par les techniques traditionnelles.

La copolymérisation de NB conduit à la formation d'une phase dispersée colloïdalement stable ( $\Phi_{1PN}$ ) ainsi qu'à la production d'agrégats insolubles ( $\Phi_{2PN}$ ). L'existence de deux phases hétérogènes distinctes résulte de la génération de deux types de chaînes copolymères greffées PNB-g-PEO, comme l'atteste l'allure bimodale du spectre SEC (Figure E1).



**Figure E1.** *Analyse SEC du milieu réactionnel lors de la ROMP en dispersion de NB amorcée par **D** dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (10/14 v/v).*

***E-2-2) Caractérisation des copolymères***

## Chapitre II : ROMP en dispersion

La coagulation partielle est liée à la formation de chaînes copolymères de forte masse molaire ( $\overline{M}_n=108000$  g/mol) présentant une forte teneur en polynorbornène (motifs norbornène/branches de PEO greffées=3966, déterminée par RMN). L'incorporation insuffisante en stabilisant réactif à la surface des particules a provoqué leur coalescence et l'apparition précoce de coagulats:  $\phi 2_{PN}$ . Des chaînes copolymères de plus faible masse sont également générées ( $\overline{M}_n=27500$  g/mol), pour lesquelles un greffage quantitatif du macromonomère est opéré favorisant une stabilisation stérique efficace des particules formées:  $\phi 1_{PN}$  (motifs norbornène/ branches de PEO greffées=10). Les caractéristiques de ces copolymères ont été résumées au tableau E1.

	Latex PN à base de polynorbornene	
	$\phi 1_{PN}$ Phase dispersée	$\phi 2_{PN}$ Phase coagulée
<b>DSL</b> <b>nm</b>	650	-
<b>DDL</b> <b>nm</b>	600 [300nm-1.2 $\mu$ m]	-
<b>MET</b> <b>nm</b>	620	-
<b>PDI(MET)</b> <b><math>D_n/D_w</math></b>	1.12	-
<b>Coagulat<sup>a)</sup></b> <b>%</b>	65	
<b>Motifs</b> <b>Norbornène/Chaînes de</b> <b>PEO greffées = K<sup>a)</sup></b>	10	3966
$\overline{M}_n$ <b>g/mol</b>	27 500	108 000

a) Idem tableau D2.

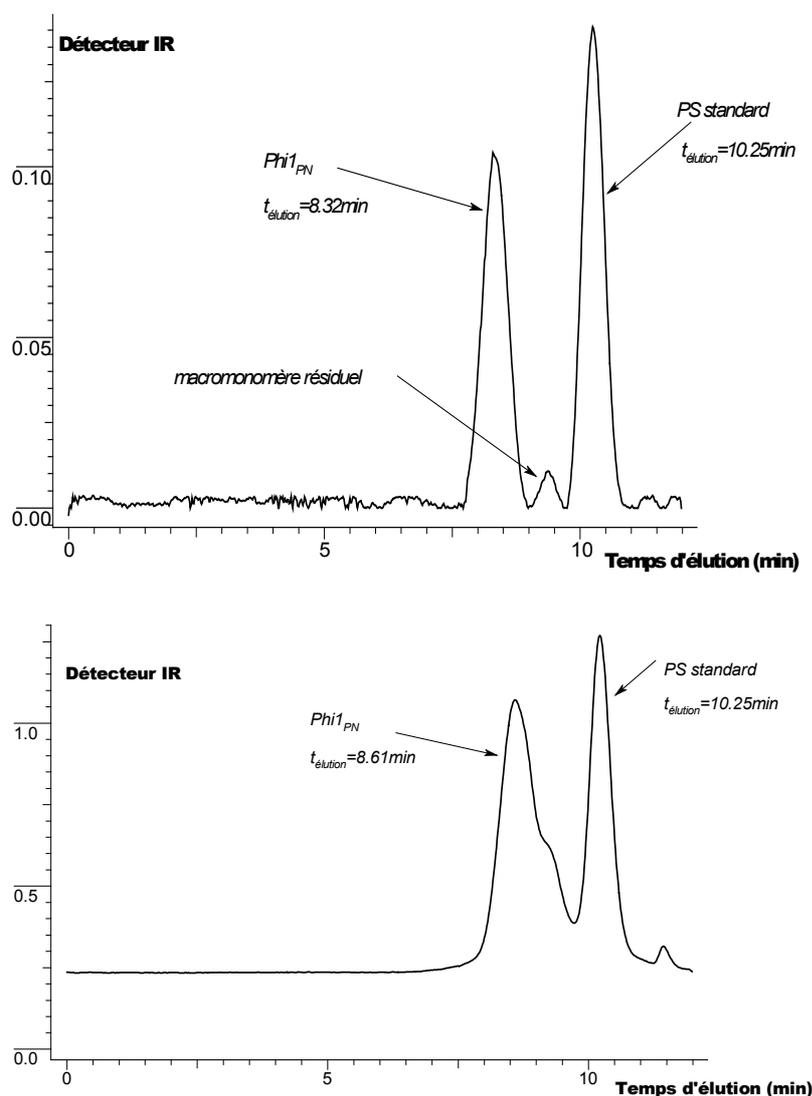
**Tableau E1.** *Caractéristiques des particules à base de PNB préparées par ROMP en dispersion en présence de l'amorceur D.*

La composition bimodale du milieu réactionnel démontre clairement que la réaction de copolymérisation produit des réactions de redistribution :

- La polymérisation se déroule, dans un premier temps, à l'intérieur des particules nouvellement formées et favorise la formation de chaînes polymères de forte masse molaire, riche en polynorbornène. Etant donné l'insuffisance de la couverture en

macromonomère à la surface des particules, ce type de polymérisation « en masse » entraîne une déstabilisation rapide du système colloïdal ( $\phi_{2PN}$ ).

- Dans le même temps, des chaînes copolymères de bien plus faible masse molaire sont générées. Celles-ci sont probablement issues de réactions de redistribution. La baisse progressive des valeurs de  $\overline{M}_n$  traduit en effet l'importance de ces réactions de dégradation (Figure E2).  $M_n(\phi_{1PN})$  passe de 27 900g/mol après une minute de réaction à 14 500g/mol au bout de 24h. La forte teneur en macromonomère de ces chaînes permet l'obtention de particules stables ( $\phi_{1PN}$ ).

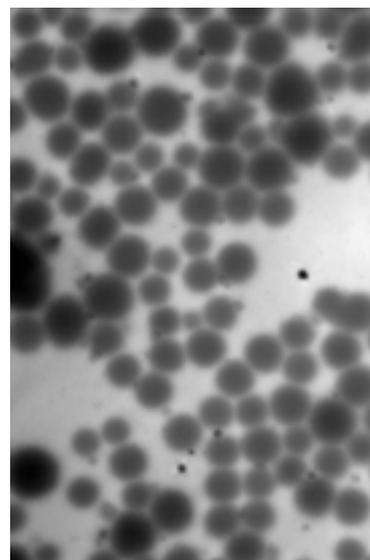


**Figure E2.** Spectre SEC de la phase dispersée après 1 minute de réaction (en haut) et après 24 heures de réaction (en bas). Mise en évidence des réactions de transfert affectant ce système

L'accroissement de l'activité catalytique n'a malheureusement pas pu se faire sans provoquer un accroissement des réactions de redistribution. En vue d'éviter la déstabilisation partielle du latex, le norbornène pourrait être introduit progressivement dans le milieu réactionnel au cours du temps.

***E-2-3) Caractérisation du latex  $\phi 1_{PN}$***

La phase colloïdalement stable  $\phi 1_{PN}$  est récupérée par filtration et caractérisée par diffusion statique et dynamique de lumière (DSL, DDL) ainsi que par microscopie électronique (MET). Des tailles de particules concordantes de l'ordre de 600nm de diamètre ont pu être mesurées grâce à ces différentes techniques (Tableau E1). Bien que sphériques et parfaitement stables au cours du temps (Figure E3) les particules générées présentent une forte disparité en tailles (PDI(MET)=1.12), celles-ci s'échelonnant entre 300nm et 1.2 $\mu$ m.



**Figure E3.** *Particules à base de PNB ( $\phi 1_{PN}$ ) observées en microscopie MET*

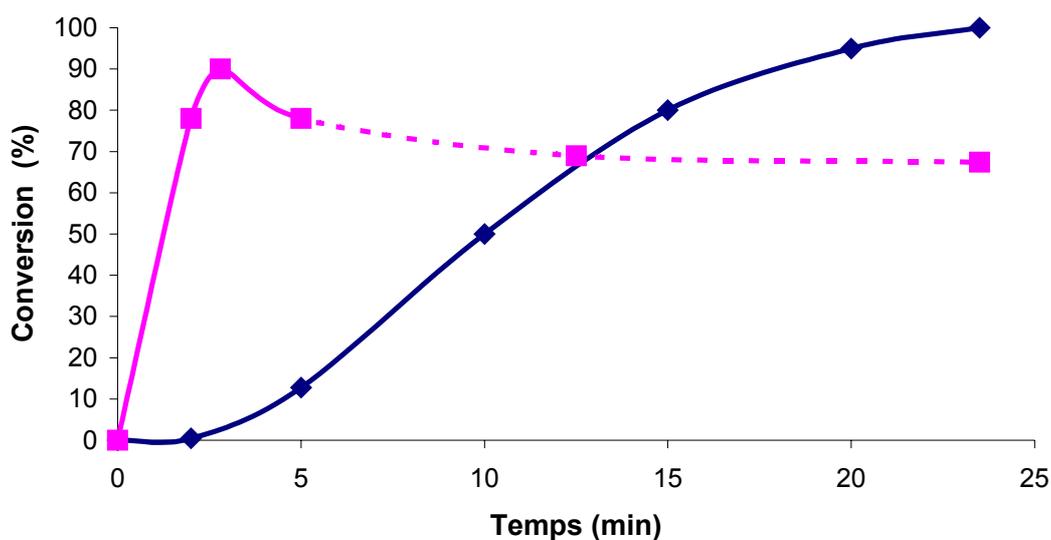
***E-3) Polymérisation du 1,5-cyclo-octadiène amorcée par le complexe métallacarbenique de Grubbs de seconde génération***

***E-3-1) Etude cinétique***

Une étude cinétique menée à la fois sur le 1,5-cyclo-octadiène (COD) et le macromonomère de PEO rend compte de comportements très différents même si un accroissement global des vitesses de conversion est reporté en comparaison des ROMP amorcées par **A**. En raison de la forte réactivité de son entité réactive norbornényle, le stabilisant polymère est rapidement consommé: après 2 minutes de réaction, seule 20% du macromonomère reste non greffé alors que la quasi-totalité du COD n'a pas encore réagi (Figure E4). Il est intéressant de rappeler qu'en présence du complexe **A**, des valeurs de conversion comparables avaient exigé au moins une heure de réaction. Après une période d'induction, la consommation de COD s'amorce progressivement. Une turbidité prononcée

## Chapitre II : ROMP en dispersion

apparaît ainsi dès les 10 premières minutes de réaction, celle-ci coïncidant avec l'incorporation de la moitié de la cyclo-oléfine. Toutefois, un relargage progressif du macromonomère, attribué aux importantes réactions de redistribution, entraîne une déstabilisation progressive du milieu colloïdal: les premiers signes de coagulation se manifestent dans le milieu réactionnel après 15 minutes de réaction. Une partie des greffons PEO en charge de la stabilisation stérique se voient décrochées des chaînes copolymères constituant les particules. Des chaînes copolymères à la fois riches en macromonomère, de faible masse et éventuellement solubles sont relarguées dans le milieu réactionnel comme l'atteste l'élargissement rapide du pic de polymère résultant ainsi que l'apparition d'un nouveau pic dans le domaine de masse molaire du macromonomère. Il en découle une diminution de la quantité de macromonomère disponible pour la stabilisation des particules. Des chaînes essentiellement à base de polybutényle et par conséquent insuffisamment stabilisées sont aussi générées qui entraînent la précipitation progressive du latex.



**Figure E4.** Conversion du COD (♦, COD) et du macromonomère (■, Macromonomère) au cours du temps lors de la ROMP de COD amorcée par D dans un mélange  $CH_2Cl_2/EtOH$  (10/14 v/v).

### *E-3-2) Vers l'obtention de latex stables...*

Deux solutions ont été envisagées afin d'empêcher cette perte de stabilité :

## Chapitre II : ROMP en dispersion

- Un arrêt de la polymérisation avant l'apparition des premiers signes de déstabilisation colloïdale. Une dispersion stable **PB1**, exempte d'agrégats a pu être obtenue après addition d'un excès d'agent de terminaison au milieu réactionnel après 14 minutes de réaction. Des taux de conversion respectifs de 66% et 88% ont été déterminés pour le COD et le macromonomère, signifiant une incorporation quantitative mais non totale du stabilisant polymère.
- Une autre possibilité afin d'empêcher la coagulation du latex serait de contrôler l'introduction du macromonomère dans le milieu réactionnel en fonction du temps. Des expériences en semi-continu ont été menées au cours desquelles le macromonomère est ajouté lentement pendant 15 minutes à un mélange réactionnel contenant le monomère ainsi qu'une charge de catalyseur. L'addition continue du stabilisant réactif n'a contribué qu'à retarder la déstabilisation, le processus de coagulation ne se manifestant qu'après 10h de réaction. A partir de ce même procédé de polymérisation, un latex colloïdalement stable **PB2** est obtenue après terminaison au bout de 3h de réaction (72% de conversion en COD).

	<b>Latex PB1</b>	<b>Latex PB2</b>
<b>DSL</b> <b>µm</b>	4.5 [600nm-15µm]	1.5 [700nm-3µm]
<b>MET</b> <b>nm</b>	>700nm	-
<b>MO</b> <b>µm</b>	[1µm -7.8µm]	[1µm-3µm]
<b>Polymétrie</b>	Large	Faible

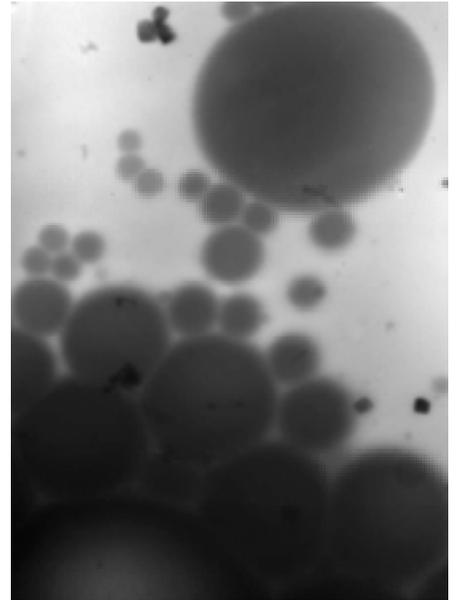
**Tableau E2.** *Caractéristiques colloïdales des latex **PB1** et **PB2** à base de polybuténylène. **PB1** a été obtenu après terminaison prématuré de la ROMP en dispersion de COD tandis que **PB2** résulte d'un procédé de ROMP en dispersion semi-continu.*

### **E-3-3) Caractérisation des latex **PB1** et **PB2****

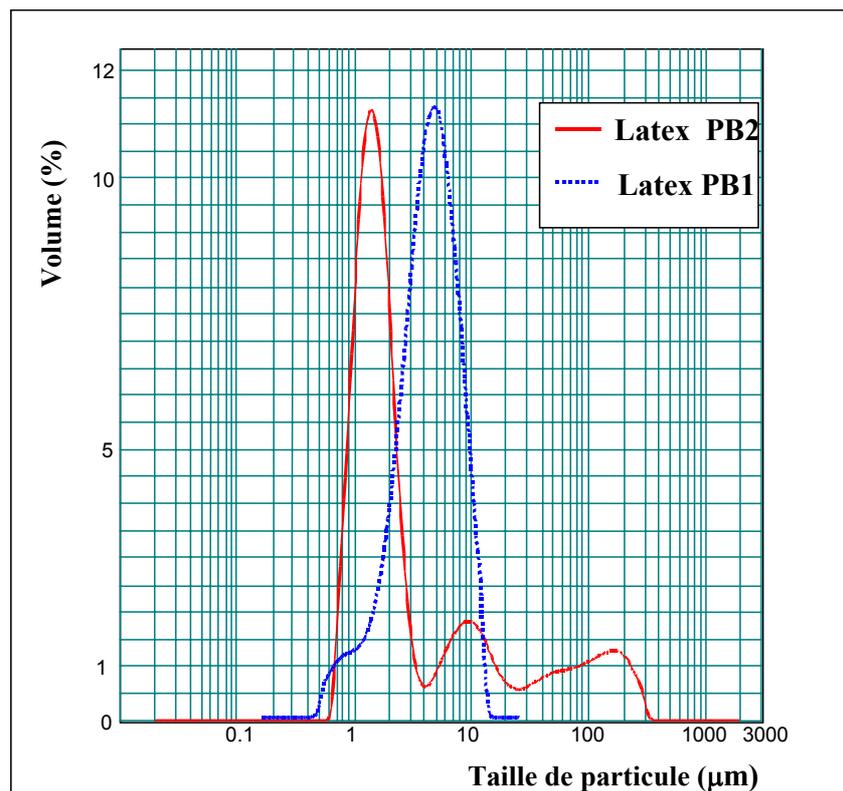
Les latex **PB1** et **PB2** à base de polybuténylène ont été caractérisés par diffusion statique de lumière (DSL) ainsi que par microscopie optique et électronique (MO, MET)

## Chapitre II : ROMP en dispersion

(Tableau E2). En dépit d'une large distribution en taille, le latex **PB1** dispose de particules bien stabilisées de diamètre moyen égal à  $4.5\mu\text{m}$  (Figure E5). L'incorporation progressive du monomère a eu pour effet de retarder le processus de nucléation, induisant la formation de particules plus grosses de l'ordre du micromètre. Bien que plus isométrique, le latex **PB2** s'avère moins stable du fait de l'existence de zones d'agrégation bien visibles en DSL (Figure E6). Le procédé semi-continu a permis également d'obtenir des tailles de particules plus faibles ( $D_n=1,5\mu\text{m}$ ).



**Figure E5.** Latex *PB1* caractérisé par une forte polymétrie (photographie MET)



**Figure E6.** Distribution en taille des latex *PB1* et *PB2* (données DSL).

### *E-4) Conclusion*

## **Chapitre II : ROMP en dispersion**

Utilisés dans l'amorçage de ROMP en dispersion de COD et NB, les complexes métalla-carbéniques de nouvelle génération porteurs de ligands NHC n'ont pu assurer la métathèse productive de ces cyclo-oléfines, sans réagir avec les insaturations oléfiniques du polynorbornène ou polybuténylène nouvellement formées. Une augmentation de l'activité catalytique est en effet favorisée mais sans que les coupures de chaînes aient pu être évitées en raison de réactions de redistribution. Ces dernières ont provoqué le clivage de parties comprenant des chaînes de PEO indispensables à la stabilisation et, ce faisant, induit la **coagulation partielle** des latex. Des adaptations moyennant des procédés « semi-continu » (PB2) et d'arrêt prématuré de la copolymérisation (PB1) ont permis, dans une certaine mesure, d'améliorer la stabilité colloïdale des particules à base de polybuténylène. Dans ce cas, des distributions en taille larges mais **relativement monomodales** ont pu être ainsi obtenues, ce qui constitue en réalité le seul véritable apport de ces nouveaux systèmes d'amorçage.

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- <sup>1</sup> Walbridge D J, dans “*Polymerizations in Non-Aqueous Dispersions*” Barret K E J, Wiley, London, 243.
- <sup>2</sup> Sudol D, dans “*Polymeric dispersions : principes and applications*” **1997**, Kluwer Academic Publishers, 141.
- <sup>3</sup> Salamone dans “*Polymeric Materials Encyclopedia*” **1990**, vol 3.
- <sup>4</sup> Osmond D W J, *Chem. Ind. (London)* **1974**, 22, 891.
- <sup>5</sup> Thomas H R, *Farbe+Lack* **1971**, 77, 525.
- <sup>6</sup> Barret K E J, dans “*Dispersion Polymerization in organic Media*” **1975**, Wiley, London.
- <sup>7</sup> Hercules Inc. *Belg Patent 877607 (1980)* (*Chem Abstract* **1980**, 92, 182686).
- <sup>8</sup> Lu S, Quayle P, Booth C, Yeattes H, Padget C, *J. Polymer International*, **1993**, 32, 1.
- <sup>9</sup> Imperial Chemical Ltd., *Br. Patent 1,052,241 (1966)*.
- <sup>10</sup> Winzor C L, Mrazek Z, Winnik A, *Eur. Polym. J.* **1994**, 30, 121.
- <sup>11</sup> Dawinks J V, Taylor G, *Polymer* **1979**, 20, 599.
- <sup>12</sup> Kawaguchi S, Winnik M A, Ito K, *Macromolecules* **1995**, 28, 1159.
- <sup>13</sup> Lacroix-Desmazes P, Guyot A, *Polym Bull.* **1996**, 37, 183.
- <sup>14</sup> Paine A J, *J. Coll. Interface Sci.* **1990**, 138, 157.
- <sup>15</sup> Héroguez V, Fontanille M, Gnanou Y, *Macromol. Symp.* **2002**, 150, 269.
- <sup>16</sup> Chemtob A, Héroguez V, Gnanou Y, *Macromolecules* **2002**, 35, 9262.
- <sup>17</sup> Chemtob A, Héroguez V, Gnanou Y, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* soumis.
- <sup>18</sup> Capek I, *Advances in Colloid and Interface Science* **2000**, 88, 295.
- <sup>19</sup> Rempp P, Franta E, *Advances in Polymer Science* **1984**, 58.
- <sup>20</sup> Kobayashi S, Uyama H, Choi J, Matsumoto Y, *Polymer International* **1993**, 30, 265-270.
- <sup>21</sup> Kawaguchi S, Winnik M, Ito K, *Macromolecules* **1995**, 28, 1159-1166.
- <sup>22</sup> Lacroix-Desmazes P, Guyot A, *Polym. Adv. Technol.* **1997**, 8, 601.
- <sup>23</sup> Lacroix-Desmazes P, Guyot A, *Macromolecules* **1996**, 29, 4508.
- <sup>24</sup> Thèse de Gibanel S, 2002, Université Bordeaux-I.
- <sup>25</sup> Bovey F, Kolthof I, Medalia A, Meeham E, dans “*Emulsion Polymerization*” **1954** Interscience Publishers.
- <sup>26</sup> Saltman W M, dans “*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*” **1965**, Wiley-Interscience: New York, vol.2, pp 678-754.
- <sup>27</sup> Stampa G, *J. Appl Polym Sci.* **1970**, 14, 1227.
- <sup>28</sup> Barret K, dans “*Dispersion Polymerization in Organic Media*”, **1975**, Plenum Press: New York.
- <sup>29</sup> Natta G, Corradini P, *J Polym Sci Polym Chem Ed* **1956**, 20, 251.
- <sup>30</sup> Saltman, dans “*The Stereo Rubbers*”, **1997**, W. M. Ed, Wiley-Interscience: New York.
- <sup>31</sup> Rinehart R, Smith H, Witt H, Romeyn H, *J Am Chem Soc.* **1961**, 83, 4864.
- <sup>32</sup> Henderson R, Donber, K; Barfour J; Bell A, *US Patent 4,429,085 (1985)*.
- <sup>33</sup> Ono H, Kato T, *J. Polym Sci Polym Chem Ed* **2000**, 38, 1083.
- <sup>34</sup> Ivin K, Mol J, dans “*Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*”, **1997**, Academic Press: London, 277.
- <sup>35</sup> Fraser C, Grubbs R, *Macromolecules* **1995**, 28, 7248.
- <sup>36</sup> Lynn D, Kanaoka S, Grubbs R, *J. Am Chem Soc* **1996**, 118, 784.
- <sup>37</sup> Clavier J, Viala S, Maurel V, Novat C, *Macromolecules* **2001**, 34, 382.

- <sup>38</sup> Héroguez V, Fontanille M, Gnanou Y, *Macromol. Symp.* **2000**, 150, 269.
- <sup>39</sup> Thorn-Csányi E, Ruhland K, *Macromol. Symp.* **2000**, 153, 145.
- <sup>40</sup> Capek I, Riza M, Akashi M, *J Polym Sci Polym Chem Ed* **1997**, 35, 3131.
- <sup>41</sup> Horak, D.; Shapoval P, *J. Polym Sci Polym Chem Ed* **2000**, 38, 3855.
- <sup>42</sup> Chen Y, Yang H, *J. Polym. Sci Polym Chem Ed* **1992**, 30, 2765.
- <sup>43</sup> Höderle M, Baumert M, Mülhaupt R, *Macromolecules* **1997**, 30, 3420.
- <sup>44</sup> Li W-H, Stöver H D H, *Macromolecules* **2000**, 33, 2354.
- <sup>45</sup> Okubo M, Takekoh R, Izumi J, Yamashita T, *Colloid Polym. Sci.* **1999**, 227, 972.
- <sup>46</sup> Jönsson J-E, Hassander H, Törnell B, *Macromolecules* **1994**, 27, 1932.
- <sup>47</sup> Harwood H J, *Die Makromolekulare Chemie* **1973**, 163, 1.
- <sup>48</sup> Schultz D N, Turner S R, Golub M A, *Rubber Chem. Technol.* **1982**, 55, 809.
- <sup>49</sup> McManus N T, Rempel G L, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1995**, C 35 (2), 239.
- <sup>50</sup> Wideman LG, *US Patent* 4,452, 950 (**1984**).
- <sup>51</sup> Parker D K, Roberts R F, Schiessel H W, *Rubber Chem. Technol.* **1994**, 67, 288.
- <sup>52</sup> Parker D K, Roberts R F, Schiessel H W, *Rubber Chem. Technol.* **1992**, 65, 245.
- <sup>53</sup> He Y, Daniels E S, Klein A, El-Aasser M S, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 64, 2047.
- <sup>54</sup> Chandrika Madalige D, Rempel G L, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1997**, 123, 15.
- <sup>55</sup> Singha N K, Sivaram S, *Rubber Chem. Technol.* **1995**, 68, 281.
- <sup>56</sup> Kubo Y, Oura K, *JP patent* 02,178,305 (*Chem. Abstract* **1990**, 113, 2129112)
- <sup>57</sup> Rempel G L, Guo X, *US patent* 5,208,296 (*Chem. Abstract* **1993**, 119, 197733c)
- <sup>58</sup> Bauers F M, Chowdhry M M, Mecking S, *Macromolecules* **2003**, 36, 6711.
- <sup>59</sup> Rao P V C, Upadhyay V K, Muthukumar Pillai S, *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 1159.
- <sup>60</sup> Guo X, Rempel G L, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 65, 667.
- <sup>61</sup> Kawaguchi S, Winnik M, Ito K, *Macromolecules* **1995**, 28, 1159.
- <sup>62</sup> Lacroix-Desmazes P, Guyot A, *Macromolecules* **1996**, 29, 4508.
- <sup>63</sup> Schoonbrood H A S, Unzué M J, Beck O J, Asua J M, Montoya Goni A, Sherrington D C, *Macromolecules* **1997**, 30, 6024.
- <sup>64</sup> Asua J M, Schoonbrood H A S, *Acta Polym.* **1998**, 49(12), 671.
- <sup>65</sup> Trnka T M, Grubbs R H, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 148.
- <sup>66</sup> Arduengo A J, Harlow R L, Kline M, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- <sup>67</sup> Bourissou D, Guerret O, Gabbai F P, Bertrand G, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.
- <sup>68</sup> Weskamp T, Schattenmann W C, Spiegler M, Hermann W A, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2490.
- <sup>69</sup> Frenzel U, Weskamp T, Kohl F J, Schattenmann W C, Nuyken O, Herrman W A, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 586, 263.
- <sup>70</sup> Bielawski C W, Grubbs R H, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2903.
- <sup>71</sup> Delaude L, Demonceau A, Noels A F, *Chem. Commun.* **2001**, 986.
- <sup>72</sup> Delaude L, Szypa M, demonceau A, Noels A F, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, No. 6+7.
- <sup>73</sup> Trnka T M, Morgan J P, Sanford M S, Wilhelm T E, Scholl M, Choi T-L, Ding S, Day M W, Grubbs R H, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2546.

**Chapitre III :**  
**ROMP EN**  
**SUSPENSION**

<b><u>A) POLYMÉRISATION EN SUSPENSION</u></b> .....	141
<i>A-1) Introduction</i> .....	141
<i>A-2) Principe général et aspect cinétique</i> .....	141
<i>A-3) Agent de suspension</i> .....	142
<i>A-4) ROMP en suspension</i> .....	143
<i>A-5) Plan de l'étude</i> .....	143
<b><u>B) ROMP EN SUSPENSION DU 1,5-CYCLO-OCTADIÈNE (COD)</u></b> .....	144
<i>B-1) Première approche : vers l'élaboration d'un système colloïdal stable</i> .....	144
<i>B-1-1) Utilisation d'un macromonomère de PEO comme stabilisant réactif</i> .....	145
a) Effet de la méthode d'addition de 1.....	146
b) Effet de la température de réaction.....	147
<i>B-1-2) Conclusion sur l'utilisation des macromonomères NB-PEO pour la stabilisation de la ROMP en suspension de COD</i> .....	149
<i>B-2) ROMP en suspension de COD en présence d'un copolymère PB-g-PEO</i> .....	150
<i>B-2-1) Résultats cinétiques</i> .....	150
a) Etape de polymérisation en solution.....	150
b) Etape de polymérisation en suspension.....	151
<i>B-2-2) Caractérisation colloïdale de la suspension</i> .....	152
a) Effet de la masse molaire du macromonomère 1.....	154
b) Effet de la concentration en agent de suspension.....	155
c) Effet de la concentration en amorceur.....	155
d) Effet de la température de réaction.....	156
e) Effet de la nature de macromonomère de PEO.....	156
<i>B-3) ROMP en suspension du 1,5-cyclo-octadiène en présence d'un macromonomère de type NB-PS-PEO</i> .....	160
<i>B-3-1) Résultats cinétiques</i> .....	161
<i>B-3-2) Caractérisation colloïdale de la suspension</i> .....	162
<i>B-4) Conclusion</i> .....	164
<b><u>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u></b> .....	166

A) POLYMÉRISATION EN SUSPENSION

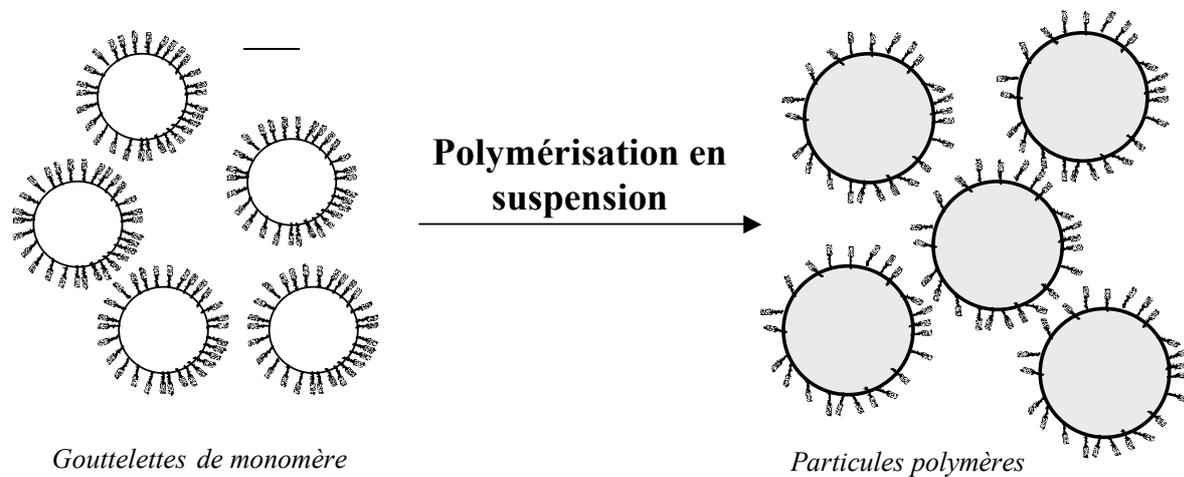
*A-1) Introduction*

Les polymérisations en **suspension** et en **émulsion** sont deux procédés classiques de polymérisation se déroulant en milieu dispersé dans une **phase continue entièrement aqueuse**, cette caractéristique justifiant à elle seule l'immense intérêt qu'on leur porte. Moins connue et explorée que son homologue en émulsion, la polymérisation en suspension n'en n'offre pas moins des avantages pratiques évidents qui expliquent qu'elle soit mise en œuvre industriellement pour la production de polymères commerciaux de grande importance : PVC [1], polystyrène, SAN (Styrène-acrylonitrile) [2,3]. La suspension est un procédé très utilisé dans l'industrie comme le prouvent la profusion de brevets qui en mentionnent l'emploi. On y recherche bien sûr l'attrait d'une phase dispersante aqueuse, les avantages liés aux procédés hétérogènes mais aussi certaines spécificités telles que des étapes de séparation/purification du polymère simplifiées en raison de la grosseur des particules formées [10µm-5mm], un mécanisme de réaction simplifié en comparaison de celui de l'émulsion, des cinétiques de réaction très performantes, une grande souplesse d'utilisation. Nos intentions dans cette partie introductive à la *ROMP en suspension* est de rappeler au lecteur les connaissances de base sur ce procédé de polymérisation. Sans rentrer dans les détails des mécanismes de nucléation établies pour des processus radicalaires, nous considérerons le principe général de la polymérisation en suspension, ses caractéristiques cinétiques ainsi que les agents de stabilisation les plus utilisés. Dans une dernière partie transitoire vers le résultat de nos expériences, nous tenterons d'expliquer ce que sous-entend la transposition de ce procédé en ROMP.

*A-2) Principe général et aspect cinétique*

Dans un procédé de polymérisation en suspension, **les gouttelettes de monomère sont le site unique de réaction**. L'organosolubilité du complexe amorceur, favorise en effet la polymérisation à l'intérieur même de la phase monomère, celle-ci étant finement dispersée dans l'eau sous l'effet d'une agitation continue (Figure 1). Au cours de la réaction, les gouttelettes de monomère se transforment progressivement en particules polymères sans induire le plus souvent d'importantes modifications de taille. Un agent de suspension est ajouté couramment au milieu réactionnel pour prévenir des phénomènes de coalescence [4],

ce dernier ne formant que rarement des micelles colloïdales. Des particules pouvant s'échelonner entre **10 $\mu$ m et 5mm** sont alors générées [5].



**Figure 1.** Représentation du déroulement d'une polymérisation en suspension.

La polymérisation en suspension est souvent appelée « micro-masse », car elle se révèle très proche du point de vue cinétique d'une polymérisation en masse [6]. Chaque gouttelette est assimilée en ce sens à un système miniature de polymérisation en masse. Il semble par ailleurs que ce modèle cinétique ne soit influencé que dans une faible mesure par la taille des gouttelettes/particules [3].

### ***A-3) Agent de suspension***

Un agent de suspension est ajouté au milieu réactionnel pour seconder l'agitation dont le rôle est d'assurer l'intégrité colloïdale des gouttelettes de monomère tout au long de leur transformation en particules polymères. Les agents de suspension se scindent en deux familles :

- Les premières études mentionnent l'emploi couplé de composés inorganiques insolubles et finement divisés (tels que le talc, les carbonates de calcium ou magnésium, etc.) avec des tensioactifs.
- Les polymères hydrosolubles constituent la majorité des agents de stabilisation mis en œuvre en suspension. Le poly(alcool vinylique) ou la poly(vinyle pyrrolidone) sont les

### **Chapitre III : ROMP en suspension**

stabilisants les plus utilisés, même si la préférence va de plus en plus à des copolymères à blocs de type  $(A_mB_n)$  [3]. Ces derniers tirent leur efficacité d'un premier segment compatible avec les gouttelettes de monomère, tandis que le second présente au contraire une affinité pour la phase continue admet une fonction stabilisante. Il n'existe pas de règle générale permettant de prédire l'adéquation entre la structure du stabilisant utilisé et le système colloïdal mis en place. On procède la plupart du temps à une série de tests sur un ensemble d'agents de suspension classiques et disponibles commercialement.

L'action d'un agent de suspension peut s'exercer à différents niveaux : il tend d'une part à abaisser la tension de surface entre la phase aqueuse et les gouttelettes de monomère contribuant ainsi à leur bonne dispersion ainsi qu'à une diminution de leur taille. Adsorbé à la surface des particules, il assure d'autre part une stabilisation stérique effective [7]. A forte concentration, il induit également une augmentation significative de viscosité, pouvant s'avérer bénéfique à la stabilité du système colloïdal [8].

#### ***A-4) ROMP en suspension***

L'absence de tout précédent faisant état d'une polymérisation par métathèse en suspension est en soi un premier argument incitateur pour cette étude. Une telle réaction devrait aussi permettre d'accéder à des **particules de polybuténylène dans l'eau par ROMP à travers un procédé en milieu dispersé**. La ROMP du 1,5-cyclo-octadiène (COD) qui conduit en effet à un « polybutadiène » totalement linéaire est aujourd'hui un autre moyen de parvenir à du polybuténylène outre les polymérisations coordinatives du butadiène au moyen de systèmes de type Ziegler-Natta.

L'obstacle d'un procédé à mettre en œuvre en phase aqueuse semble aujourd'hui pouvoir être surmonté avec la ROMP. Si l'application de la ROMP dans des conditions de dispersion a permis des conversions élevées en norbornène, un palier de consommation autour de 60% a été constaté dans le cas de la polymérisation du COD en raison d'une moindre tension de cycle. La mise en œuvre de la ROMP dans un procédé de suspension devrait avoir pour effet bénéfique de renforcer les cinétiques de conversion en COD. Nous citerons bien sûr comme autre avantage inhérent à ce procédé, le passage d'une phase continue organique (éthanol/dichlorométhane) à l'eau.

#### ***A-5) Plan de l'étude***

### Chapitre III : ROMP en suspension

La finalité de cette étude tient dans l'élaboration d'un système viable de ROMP en suspension du cyclo-octadiène, le bénéfice attendu étant la synthèse de **particules de polybuténylène dans l'eau**. Pour ce faire, le COD a été dispersé en fine gouttelettes dans l'eau au moyen d'une forte agitation (600 rpm) et d'un agent de suspension : le chlorure de poly(diallyle méthyle ammonium). Le complexe organosoluble de type  $\text{RuCl}_2\text{P}(\text{Cy}_3)_2=\text{CHPh}$  a été ensuite ajouté pour amorcer la polymérisation à température ambiante. Les systèmes d'amorçage en ROMP présentent en effet la particularité de fonctionner à cette température, ce qui n'est en général pas le cas des systèmes radicalaires. Face aux signes répétés de déstabilisation, nous avons recherché les moyens de renforcer la protection stérique, en particulier par l'utilisation de macromonomères à base de PEO. Différentes stratégies de stabilisation réactives ont ainsi été élaborées, impliquant notamment des macromonomères hydrophiles (NB-PEO) et amphiphiles (NB-PS-PEO). Leur efficacité respective sera commentée tout au long de cette étude.

#### **B) ROMP EN SUSPENSION DU 1,5-CYCLO-OCTADIÈNE (COD)**

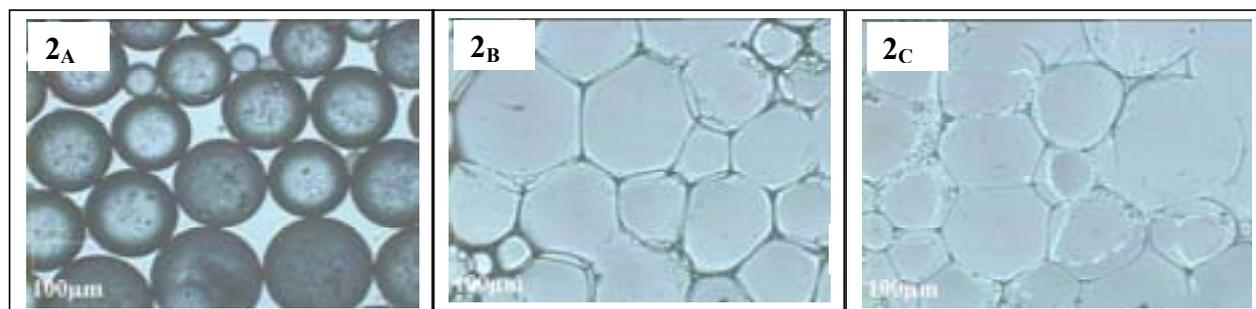
##### ***B-1) Première approche : vers l'élaboration d'un système colloïdal stable***

Afin de mieux saisir les tenants mais aussi les difficultés d'une telle étude, il nous a semblé pertinent de décrire nos premières approches et de partager avec le lecteur le cheminement logique et progressif qui nous a guidé jusqu'à des conditions viables de polymérisation en suspension de COD.

Dans nos premiers essais, le monomère avait été ajouté dans un réacteur de polymérisation contenant l'eau ainsi qu'un agent de suspension exerçant une stabilisation d'ordre électrostérique, le chlorure de poly(diallyle méthyle ammonium). Le COD est maintenu sous forme de fines gouttelettes par l'action d'une forte agitation à 600 rpm. L'amorçage de la ROMP est ensuite effectué à température ambiante par l'addition d'une solution de complexe amorceur (procédure I, cf partie expérimentale). Une suspension de polybuténylène colloïdalement stable a pu être synthétisée suivant ce procédé simple (entrée A, table 1). Malheureusement, **nous n'avons pu maintenir sa stabilité colloïdale au cours du temps** et ce quelles que soient la vitesse d'agitation, la nature de l'agent de suspension (différents PVA ont aussi été testés), sa concentration ou la température de réaction utilisés. Certaines observations laissaient néanmoins entrevoir d'importantes potentialités.

### Chapitre III : ROMP en suspension

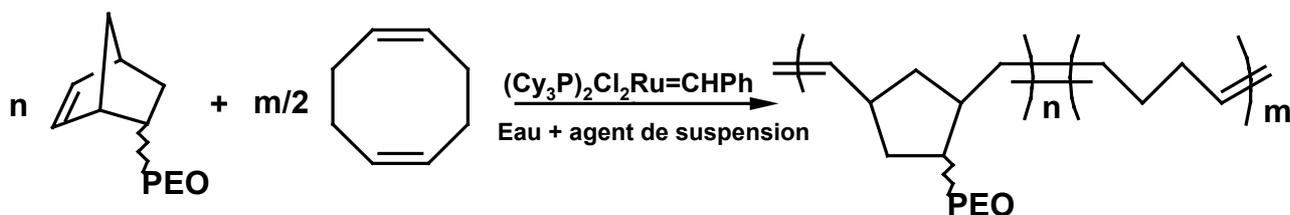
- Une conversion totale de COD était constatée, indiquant l'excellente réactivité des complexes de type  $\text{RuCl}_2\text{P}(\text{Cy}_3)_2=\text{CHPh}$  en milieu aqueux.
- Dans le meilleur des cas (entrée A, Tableau 1), la stabilité colloïdale a pu être maintenue 30 minutes après l'arrêt de l'agitation, les particules venant ensuite adhérer les unes aux autres. Une série d'images prises avant coagulation révèle la coalescence rapide des particules (Figure 2). La très faible température de transition vitreuse du polybutényle (  $T_g = -106^\circ\text{C}$  pour l'isomérisation 1,4-cis et  $-107^\circ\text{C}$  pour la microstructure 1,4-trans) conduit en effet à des particules collantes.



**Figure 2.** Série de photographies MO montrant la coalescence progressive des particules de polybutényle pur issues de la ROMP en suspension de COD dans l'eau (entrée A, Tableau 1, procédure I).

#### ***B-1-1) Utilisation d'un macromonomère de PEO comme stabilisant réactif***

En vue de contre-carrer les phénomènes de coagulation, nous avons envisagé l'utilisation d'un macromonomère de PEO ( $\bar{M}_n(\text{PEO}) = 7500\text{g/mol}$ ) en tant que stabilisant stérique réactif [9]. Après copolymérisation avec COD, ce dernier peut donner naissance à des chaînes de copolymère greffé PNB-g-PEO présentant d'intéressantes aptitudes à la stabilisation (Schéma 1).



**Schéma 1.** ROMP en suspension du 1,5-cyclo-octadiène (COD) dans l'eau en présence d'un macromonomère de PEO (NB-PEO, 1)

### Chapitre III : ROMP en suspension

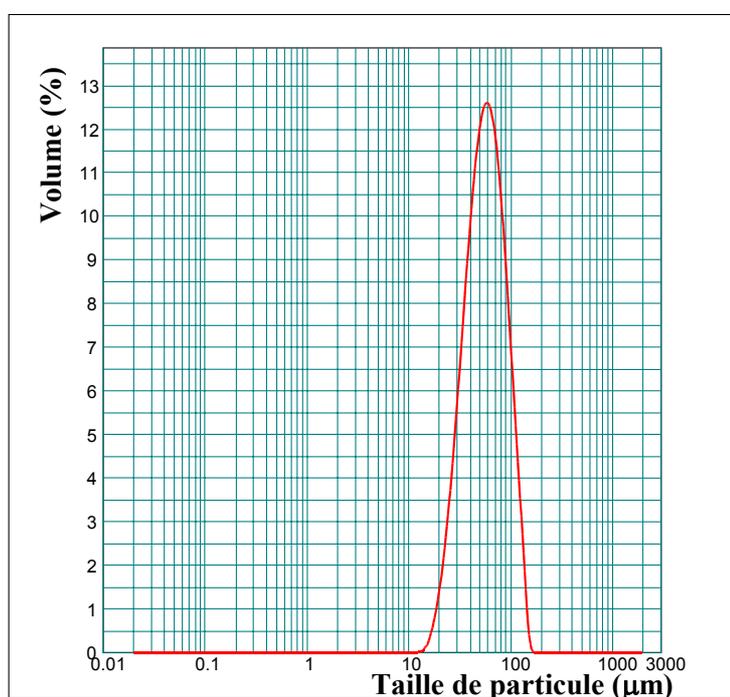
En effet, les branches PEO incorporées chimiquement à la surface des particules de polybutényle pourraient exercer une activité de stabilisation stérique supplémentaire venant renforcer celle déjà développée par l'agent de suspension. Cette stratégie employant des macromonomères hydrophiles a déjà fait ses preuves dans des conditions de polymérisation en dispersion, permettant la synthèse de latex à base de PB stable colloïdalement [10,11]. A la différence de la polymérisation en dispersion, le procédé en suspension implique un amorçage dans un milieu hétérogène, ce qui pose le problème de la répartition des chaînes de macromonomère entre la phase aqueuse et les gouttelettes de monomère. De plus, la suspension n'apparaît pas comme une technique adéquate pour la copolymérisation de COD – un monomère très hydrophobe- avec un macromonomère de PEO présentant une forte solubilité dans l'eau [12,13,14]. En effet, la longue chaîne de PEO ( $\overline{M}_n=7500g/mol$ ) confère au macromonomère **1** une forte hydrosolubilité que l'entité norbornényle en bout de chaîne ne semble pas en mesure de contre-carrer.

Dans l'expérience B (Tableau 1, procédure II), le stabilisant **1** a été dissous dans la phase aqueuse avant réaction. De façon similaire aux premiers essais effectués en l'absence de macromonomère, une coagulation lente est constatée ainsi qu'une conversion totale de la cyclo-oléfine. L'analyse de la partie coagulée montre que seulement 6% du macromonomère a été incorporé dans les particules, le reste demeurant soluble dans la phase aqueuse sous forme de macromonomère libre ou de copolymères greffés à forte teneur en PEO. Cette faible incorporation explique qu'aucune amélioration ne pouvait être attendue sans que ses aptitudes stabilisantes puissent être remises en question. La polymérisation a également bien lieu à l'intérieur des gouttelettes de COD, celles-ci demeurant malheureusement presque « inaccessibles » aux chaînes de macromonomère. Leur trop forte hydrophilie empêche en effet leur diffusion quantitative depuis la phase continue vers les sites de réaction.

#### **a) Effet de la méthode d'addition de 1**

En vue de surmonter ce problème, il a été décidé de « forcer » la présence du stabilisant réactif au sein des gouttelettes de COD (entrée C, Tableau 1). Pour ce faire, le macromonomère a été pré-solubilisé dans le monomère en présence d'une faible quantité de dichlorométhane. La solution obtenue a été ajoutée au milieu continu (constitué de l'eau et de l'agent de suspension). Une turbidité se manifeste alors instantanément, signifiant qu'une

partie de 1 joue bien son rôle de surfactant à la surface des gouttelettes de monomère. L'efficacité de l'émulsification a pu être évaluée par diffusion statique de la lumière (Figure 3). Des gouttelettes bien plus petites en taille ( $D_n = 57 \mu\text{m}$ ) sont ainsi générées en présence de macromonomère en comparaison de celles suscitées par simple agitation mécanique ( $D_n = 150 \mu\text{m}$ ). Après le déclenchement de la polymérisation, le milieu réactionnel coagule après seulement une heure de réaction. La faible fraction en PEO au sein du polymère récupéré (9%) montre que de toute évidence le macromonomère initialement piégé à l'intérieur des gouttelettes de monomère a été relargué dans la phase aqueuse probablement en raison d'un caractère hydrophile trop prononcé.



**Figure 3.** *Distribution en taille des gouttelettes de COD stabilisées par un macromonomère NB-PEO ( $\overline{M}_n(\text{PEO}) = 7500\text{g/mol}$ ) et l'agent de suspension:  $D_n = 57 \mu\text{m}$ . (entrée C, Tableau 1).*

### **b) Effet de la température de réaction**

Une autre méthode a été suivie afin de minimiser les pertes en macromonomère. A la recherche de variables susceptibles de modifier la solubilité du PEO dans l'eau, nous avons envisagé de faire varier la température du milieu réactionnel. [15]. En effet, il est connu que les unités oxyde d'éthylène ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) forment des liaisons de type hydrogène avec des

### Chapitre III : ROMP en suspension

molécules d'eau. A mesure que la température augmente, ces liaisons faibles tendent à se dissocier, l'eau étant alors progressivement chassée des régions occupées par des chaînes de PEO. Accroître la température de polymérisation devrait en conséquence avoir pour effet de renforcer l'affinité du macromonomère pour les gouttelettes de monomères, et améliorer, ce faisant, son taux d'incorporation et la stabilité des particules formées. L'influence de la température a été examinée à travers deux expériences réalisées dans les mêmes conditions que l'expérience C mais à des températures supérieures : T= 50°C (entrée D, Tableau 1) et 70°C (entrée E, Tableau 1). Malheureusement, là encore une coagulation du système a été observée. L'augmentation de température n'a pas réduit suffisamment l'hydrosolubilité de **1** pour augmenter sa concentration dans les gouttelettes de monomère.

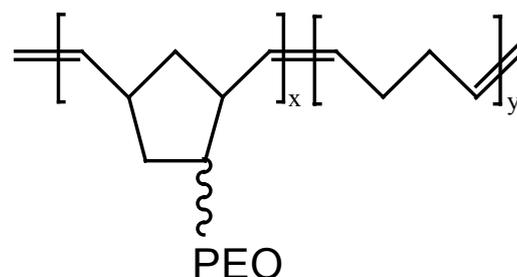
Expérience	A	B	C	D	E
NB-PEO (1) g	-	0.7	0.7	0.7	0.7
$\bar{M}_n$ (NB – PEO) g/mol	-	7500	7500	7500	7500
COD mL	4	4	4	4	4
Eau mL	80	80	80	80	80
Am mg	15	15	15	15	15
Agent de suspension mL	4	4	4	4	4
Vitesse d'agitation rpm	600	600	600	600	600
Température °C	25	25	25	50	70
Procédure	procédure I Confer partie expérimentale.	Procédure II (1 dissous dans la phase aqueuse)	Procédure II	Procédure II	Procédure II
Stabilité du système colloïdal	coagulation	coagulation	coagulation	coagulation	coagulation
Dn(DSL) mm	[0.2-1.5mm]	[0.2-1.5mm]	[0.2-1.5mm]	[0.2-1.5mm]	[0.2-1.5mm]
Dn(MO) mm	[10-400µm] polymétrique	[10-400µm] polymétrique	[10-400µm] polymétrique	[10-400µm] polymétrique	[10-400µm] polymétrique
Conversion COD % wt	100	100	100	100	100
%conversion de PEO dans les particules	-	6	9	9	10

**Tableau 1.** *Caractéristiques des particules à base de polybuténylène stabilisées par un agent de suspension seul (A) ou par l'action combinée d'un agent de suspension et d'un macromonomère hydrophile 1 de PEO (B, C, D, E).*

**B-1-2) Conclusion sur l'utilisation des macromonomères NB-PEO pour la stabilisation de la ROMP en suspension de COD**

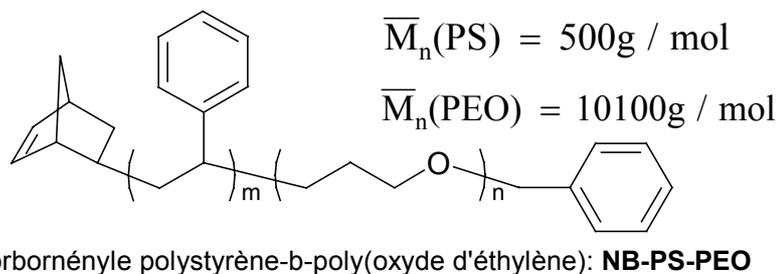
Les premiers essais de copolymérisation en suspension de **NB-PEO** se sont donc heurtés à d'importantes difficultés liées au comportement trop hydrophile de ce macromonomère. Son entité terminale de type norbornène est certainement trop petite pour favoriser sa localisation ainsi que son incorporation quantitative au sein d'une phase réactive organique (à base de COD). La variation de divers paramètres de réaction (température, mode d'addition,...etc) n'ayant pu renforcer suffisamment la « compatibilité » du macromonomère pour les gouttelettes de monomère, une approche alternative a consisté à modifier la structure même du stabilisant stérique de façon à lui conférer **un supplément d'hydrophobie**. Deux stratégies de stabilisation ont été élaborées dans ce sens :

1. La première fait appel aux propriétés stabilisantes développées par les **copolymères greffés**. Pour ce faire, le macromonomère **1** a été partiellement copolymérisé avec COD en solution pour préformer un copolymère greffé **PB-g-PEO** (Schéma 2). Ce dernier disposant d'une chaîne hydrophobe polybuténylène est introduit dans un second temps dans le réacteur comme agent de stabilisation de la polymérisation en suspension de COD (**B-2**)).



**Schéma 2.** Structure d'un copolymère greffé **PB-g-PEO**

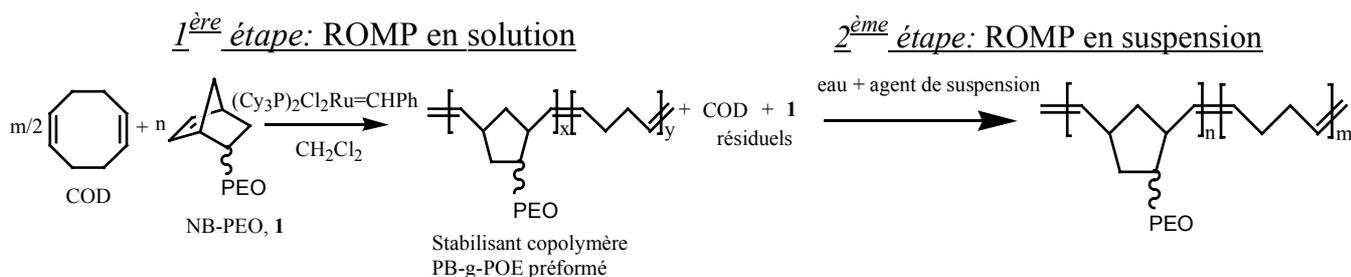
2. La seconde repose sur l'utilisation d'un **macromonomère de PS-b-PEO** (Schéma 3). Le caractère hydrophile du macromonomère NB-PEO se voit réduit grâce à la présence d'un bloc PS. Ce dernier doit apporter l'hydrophobie nécessaire à la diffusion / au maintien du stabilisant au sein des gouttelettes de monomère (**B-3**)).



**Schéma 3.** Structure du macromonomère **NB-PS-PEO** utilisé pour la ROMP en suspension

**B-2) ROMP en suspension de COD en présence d'un copolymère greffé PB-g-PEO.**

L'incorporation quantitative du macromonomère **1** étant impossible à atteindre dans des conditions classiques de ROMP en suspension, nous avons considéré une polymérisation en deux étapes. Dans l'expérience F (Tableau 2), la polymérisation a été tout d'abord amorcée **en solution** dans un mélange contenant **1**, le COD et une faible quantité d'un solvant organique (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). Après addition de l'amorceur, la solution est immédiatement versée dans le réacteur contenant l'eau à 70°C et sous agitation (procédé III, cf partie expérimentale). Cette procédure (Schéma 4) suppose donc une première étape durant laquelle sont préformées **en solution** des espèces stabilisantes PB-g-PEO et une seconde étape de copolymérisation de **1** avec COD dans des **conditions de suspension**, au sein des gouttelettes de monomère stabilisées par les chaînes de copolymères PB-g-PEO préformées. Après deux heures de réaction, une suspension stable est finalement formée (entrée F, Tableau 2).



**Schéma 4.** ROMP en suspension de COD stabilisée par un copolymère PB-g-PEO préformé lors d'une première étape de ROMP en solution (F, procédure III).

**B-2-1) Résultats cinétiques**

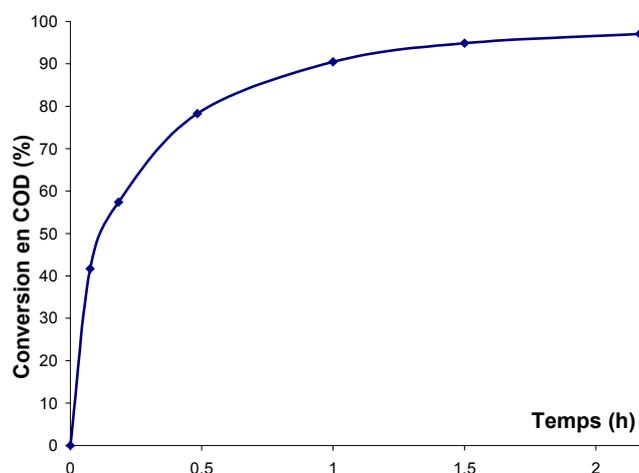
**a) Etape de polymérisation en solution**

- Seul 3% du cyclo-octadiène est consommé lors de la première étape de polymérisation en solution, signifiant dès lors que 97% du monomère est disponible sous forme de gouttelettes dispersées dans une phase aqueuse.
- En raison de la forte polymérisabilité de l'entité norbornényle, une plus forte conversion en macromonomère **1** est attendue. En effet, autour de 10% de **1** est consommé au cours de cette étape préliminaire. Cette pré-réaction limitée dans le temps (et malheureusement difficile à contrôler) permet d'incorporer certaines chaînes de macromonomère en vue de générer des espèces PB-g-PEO. Celles-ci serviront ultérieurement de stabilisants pour les

gouttelettes de monomère et les particules polymères naissantes. La forte turbidité apparaissant dans le réacteur de suspension consécutivement à l'ajout du milieu de pré-réaction est pour nous un bon indice de l'aptitude stabilisante des chaînes de copolymère nouvellement formées.

**b) Etape de polymérisation en suspension**

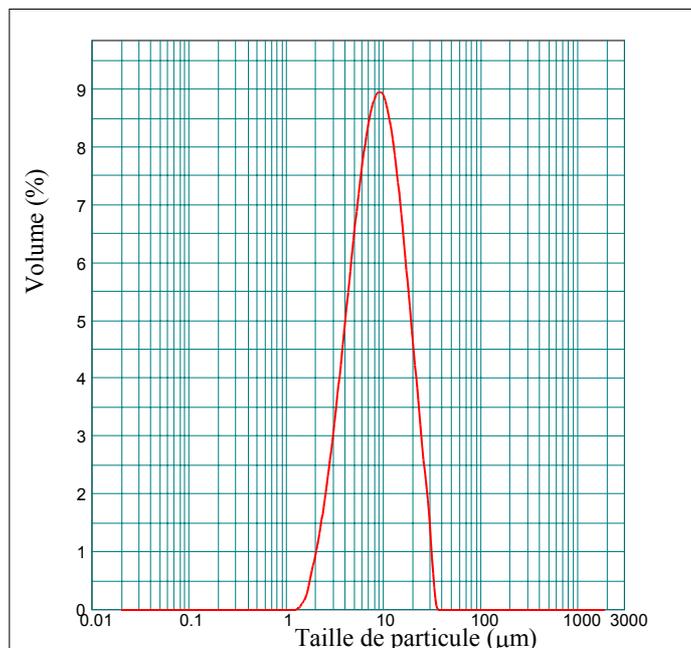
- La figure 4 dévoile les variations du taux de conversion en COD au cours du temps de réaction : 40% de COD ont été consommés après 5 minutes de réaction, 90% après 1 heure. La décroissance de la réactivité de la cyclo-oléfine est liée à la diminution progressive de sa concentration au sein des particules polymères. Une consommation totale du monomère est reportée après seulement deux heures de réaction. Un tel profil cinétique est bien indicatif d'une polymérisation « micro-masse » se produisant à l'intérieur des gouttelettes de monomère.
- Contrairement au COD, la conversion du macromonomère **1** est incomplète. En effet, son incorporation demeure plafonnée à 46%. Ce résultat indique tout d'abord que la copolymérisation de **1** n'a pas lieu seulement au cours de sa pré-réaction en solution mais aussi en suspension. Ceci montre également qu'une fois dans le réacteur de suspension, une partie du macromonomère continue à copolymériser tandis qu'une autre fraction est relarguée de la phase monomère vers la phase aqueuse où elle demeure à l'état de chaînes libres et solubles. Il semble cependant que le greffage covalent de près de la moitié des chaînes de macromonomère introduites pour réaction soit suffisant à la constitution d'une barrière stérique efficace capable de stabiliser la suspension de polybuténylène.



**Figure 4.** Conversion de COD au cours du temps lors de sa ROMP en suspension de COD en présence d'un copolymère greffé PB-g-PEO (entrée F, Tableau 2).

***B-2-2) Caractérisation colloïdale de la suspension***

La suspension formée a été caractérisée par le biais de différentes techniques : la diffusion statique de lumière (DSL), la microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi qu'en microscopie optique (MO).



**Figure 5.** *Distribution en taille de particule (mesures DSL) d'une suspension de polybuténylène stabilisée par un copolymère PB-g-PEO (entrée F, Tableau 2).*

Les mesures de DLS montrent (Figure 5) une distribution en taille de particule relativement large mais monomodale, s'échelonnant entre 2 et 30µm. Il est intéressant de constater que cette gamme de taille apparaît particulièrement petite pour une polymérisation en suspension, ce procédé conduisant habituellement à l'élaboration de particules comprises entre 10µm et 5mm. Une telle différence peut trouver son origine dans le mode de stabilisation original des particules, s'appuyant sur des espèces copolymères greffées PB-g-PEO, dont l'action peut être double :

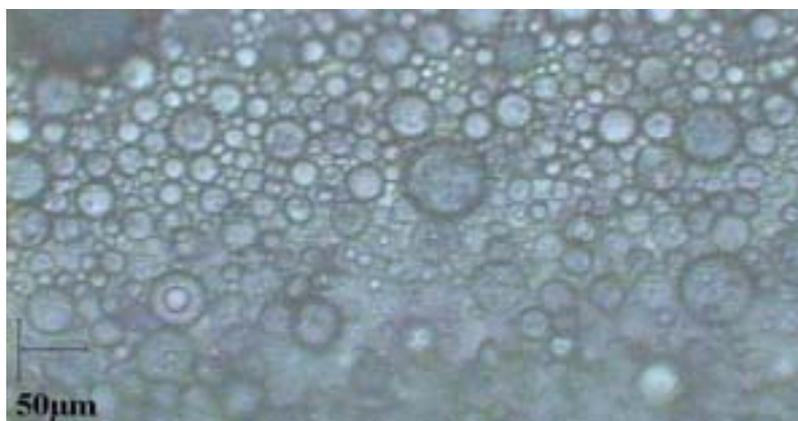
- En complément de l'agent de suspension, ces espèces copolymères assurent l'émulsification des gouttelettes de monomère en créant une couche stérique à leur interface avec l'eau. De très fines gouttelettes sont en effet produites, une preuve de l'efficacité de leur stabilisation en est l'absence de séparation de phase pendant les

### Chapitre III : ROMP en suspension

premières heures qui suivent l'arrêt de l'agitation. Etant donné la forte corrélation entre la taille des particules et celle des gouttelettes, on peut concevoir que des gouttelettes de monomère de petite taille engendreront des particules polymères de dimension relativement semblable.

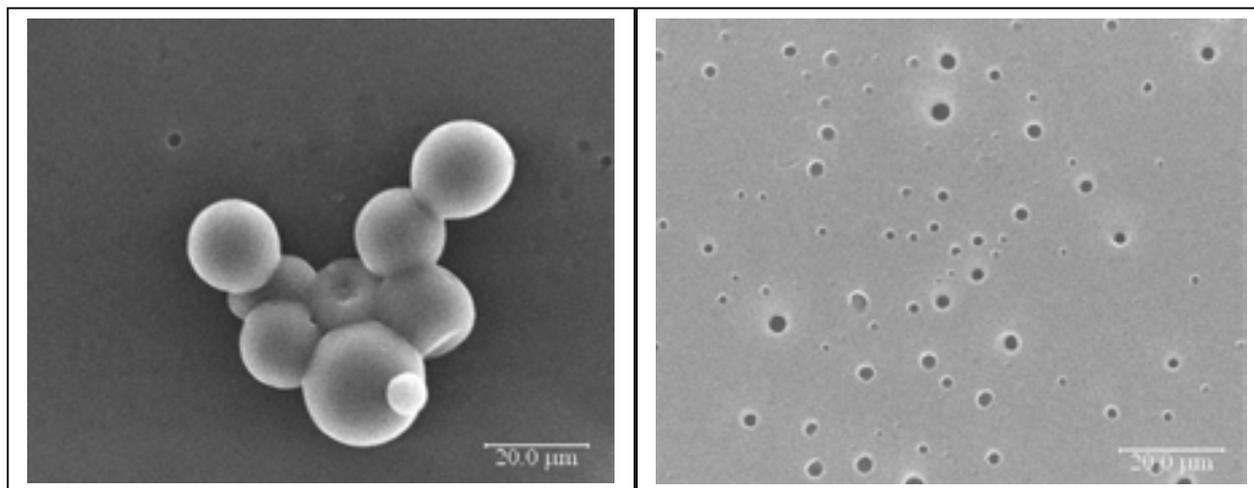
- Les branches de PEO sont greffées de façon covalente à la surface des particules polymères alors que la majorité des stabilisants utilisés en suspension ne sont qu'adsorbés.

L'analyse au microscope optique a permis la visualisation de ces particules à base de polybuténylène (Figure 6). Celles-ci apparaissent lisses, sphériques et parfaitement stabilisées.



**Figure 6.** *Photo MO représentant des particules à base de polybuténylène stabilisées par un copolymère greffé PB-g-PEO et synthétisées suivant un procédé de ROMP en suspension (entrée F, Tableau 2).*

La surface des particules a été étudiée par MEB (Figure 7). De nombreux signes d'agrégation liés au retrait de l'eau ont été par ailleurs observés (une évaporation de l'eau est en effet nécessaire à la préparation d'échantillon de MEB). La couche superficielle de PEO n'est sans doute pas suffisante et le cœur de polybuténylène trop peu rigide pour préserver la sphéricité de l'ensemble des particules. Pour finir, il est intéressant de mentionner la bonne adéquation entre les valeurs de taille caractérisées par MEB, DSL et MO (Tableau 2).



**Figure 7.** *Photos prises par MEB représentant des particules à base de polybutényle stabilisées par un copolymère greffé PB-g-PEO (entrée F, Tableau 2).*

***B-2-3) Influence de différents paramètres de réaction sur les caractéristiques colloïdales des particules***

L'objectif de la partie qui suit a été d'évaluer l'impact de divers paramètres expérimentaux tels que la masse molaire du macromonomère, la température de réaction, la concentration en complexe amorceur, etc. sur les propriétés colloïdales des particules formées.

**a) Effet de la masse molaire du macromonomère 1**

Trois types de macromonomère NB-PEO différant par la longueur de leur chaîne PEO ont été ainsi testés :  $\overline{M}_n=7500\text{g/mol}$  (entrée F, Tableau 2),  $\overline{M}_n=4700\text{g/mol}$  (entrée G, Tableau 2) et  $\overline{M}_n=2700\text{g/mol}$  (entrée H, Tableau 2). Les macromonomères dotés d'une chaîne stabilisante de moindre longueur sont censés présenter une plus faible hydrosolubilité. En conséquence, ils doivent conduire à des meilleurs taux d'incorporation en raison d'un temps de séjour prolongé dans les gouttelettes de monomère.

En effet, l'emploi d'un macromonomère de 4700g/mol (entrée G, Tableau 2) a permis d'atteindre 55% de conversion contre seulement 46% avec un macromonomère de plus forte masse molaire (entrée F, Tableau 2). Malheureusement, l'expérience G induit une baisse substantielle de la stabilité de la suspension, suggérant le rôle majeur joué par la longueur de

### **Chapitre III : ROMP en suspension**

la chaîne de PEO dans le processus de stabilisation. Après séparation des agrégats, les particules restant stables ont été caractérisées par DSL et MO, une augmentation concordante du diamètre moyen des particules a été constaté pour la suspension G.

L'utilisation d'un macromonomère de 2700g/mol n'a pas permis d'obtenir un système colloïdal stable (entrée H, Tableau 2). Cette déstabilisation se comprend aisément puisqu'on ne mesure que seulement 7% de stabilisant réactif greffé au particules de PB avant leur coagulation. Un nouvel indice nous est donné par le fait qu'aucun signe de turbidité n'a été observé suite à l'addition du milieu de pré-réaction comportant les réactifs résiduels (COD et 1) et le stabilisant préformé. Des gouttelettes de forte taille (50µm) sont au contraire générées. L'absence de turbidité peut être ici interprétée comme le corollaire d'une stabilisation médiocre de la phase dispersée. Il en ressort que des espèces copolymères greffées PB-g-PEO possédant des branches PEO trop courtes ne disposent pas d'une structure adéquate à la stabilisation des gouttelettes de monomère et des particules naissantes de polymère.

#### **b) Effet de la concentration en agent de suspension**

Le rôle joué par l'agent de suspension dans le processus de stabilisation des particules a aussi fait l'objet de nos investigations. Est-t-il possible d'atteindre une stabilité colloïdale équivalente à celle obtenue dans l'expérience F sans le renfort électrostérique d'un agent de suspension ? Une expérience I a été menée dans des conditions identiques à l'expérience F mais en l'absence d'agent de suspension (entrée I, Tableau 2). Des signes patents de déstabilisation sont rapidement à déplorer, soulignant en conséquence que la stabilité colloïdale d'une particule repose non seulement sur l'incorporation chimique de greffons PEO mais aussi sur l'adsorption de chaînes de poly(allyle diméthyle ammonium) exerçant une stabilisation électrostérique complémentaire.

#### **c) Effet de la concentration en amorceur**

Nous avons estimé qu'une augmentation de la concentration en complexe amorceur pourrait accroître sensiblement la quantité de macromonomère incorporé au sein des particules avant un transfert « irréversible » vers la phase aqueuse.

En effet, en élevant la concentration en complexe amorceur (entrée J, Tableau 2), des particules légèrement plus petites en taille sont formées même si quelques signes imprévisibles d'agrégation sont aussi observés. Comme attendu, une plus forte incorporation

### **Chapitre III : ROMP en suspension**

de **1** a été favorisée, celle-ci passant de 46% à 60% lorsque la quantité initiale en complexe amorceur est doublée.

#### **d) Effet de la température de réaction**

En vue d'étudier l'effet de la température de réaction sur la stabilité colloïdale, une série d'expériences est à présent proposée. Celles-ci ont été réalisées dans des conditions strictement identiques à l'expérience F ( $T=70^{\circ}\text{C}$ ) à l'exception près de la température de polymérisation qui a été abaissée à  $50^{\circ}\text{C}$  (entrée K, Tableau 2) et  $25^{\circ}\text{C}$  (entrée L, Tableau 2). Une réduction de température devrait avoir pour effet négatif d'accroître la solubilité du PEO dans l'eau et d'accélérer d'autant la diffusion des chaînes de macromonomère à l'extérieur des gouttelettes de monomère. En effet, des phénomènes d'agrégation de plus en plus marqués accompagnent les chutes successives de température. A  $50^{\circ}\text{C}$ , le taux d'incorporation en PEO au sein des particules est divisé par un facteur 2, passant de 46% à 20,3%. Une phase dispersée stabilisée est cependant récupérée ainsi qu'une fraction importante en coagulum. A  $25^{\circ}\text{C}$ , le taux d'incorporation en macromonomère n'est plus que de 12% conduisant à une coagulation quasi totale du système.

#### **e) Effet de la nature de macromonomère de PEO**

Dans cette voie, n'ont été mis en œuvre que des macromonomères de type NB-PEO possédant une forte tendance hydrophile. Nous nous sommes interrogés sur l'incidence qu'aurait un **macromonomère amphiphile** sur les propriétés colloïdales des particules et sur le mécanisme de formation des particules.

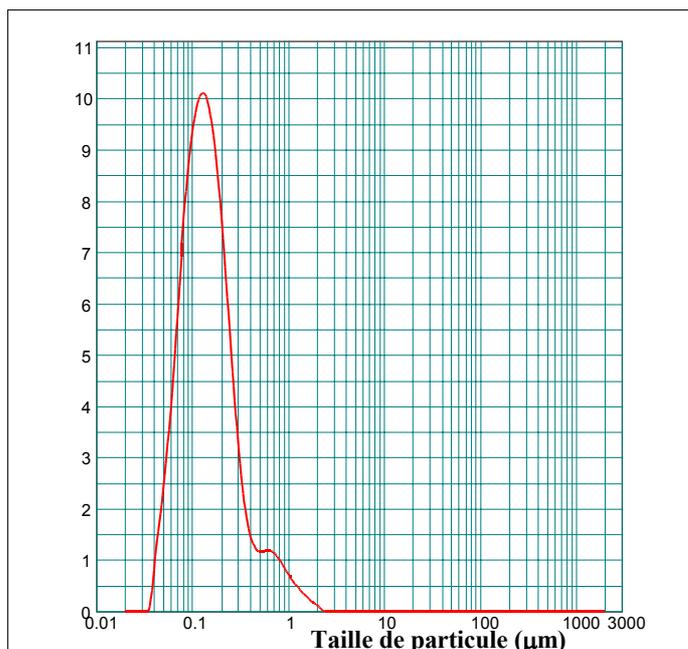
Un macromonomère amphiphile de type NB-PS-PEO (**2**) possédant un bloc PEO de longueur comparable à celle de **1** ainsi qu'un bloc additionnel hydrophobe de PS ( $\overline{M}_n=2400\text{g/mol}$ ) a été ajouté au réacteur de suspension suivant la procédure en deux étapes appliquée au cours de l'expérience F (entrée M, Tableau 2). L'apport d'un segment hydrophobe devrait avoir un effet bénéfique quant à son affinité vis-à-vis du COD et ce faisant permettre de meilleurs taux d'incorporation de **2** que celui de son homologue hydrophile. Des expériences en diffusion de lumière ont néanmoins confirmé la forte tendance à l'auto-agrégation de ces structures amphiphiles dans le domaine de concentration mis en

### Chapitre III : ROMP en suspension

œuvre pour l'étude en suspension. En raison de leur probable activité de nucléation, ces micelles n'entrent pas dans le schéma classique d'une polymérisation en suspension fondé sur un site unique de réaction/nucléation constitué par les gouttelettes de monomère. Dès la diffusion hors des gouttelettes de chaînes de macromonomère ou de copolymère, des micelles pourront se former et rentrer en compétition avec les gouttelettes de monomère en devenant des sites possibles de nucléation.

**Résultats cinétiques.** Grâce à l'utilisation du macromonomère amphiphile **2**, une suspension stable a pu être obtenue. La présence du bloc PS a permis la conversion totale de ce nouveau stabilisant réactif, alors que seulement 46% de son homologue hydrophile était consommé dans des conditions similaires (entrée F, Tableau 2). Une seconde surprise est venue du taux de conversion COD, celui-ci restant borné à 50% contre une cinétique d'incorporation totale de cette même cyclo-oléfine pour l'ensemble des précédentes expériences employant **1**.

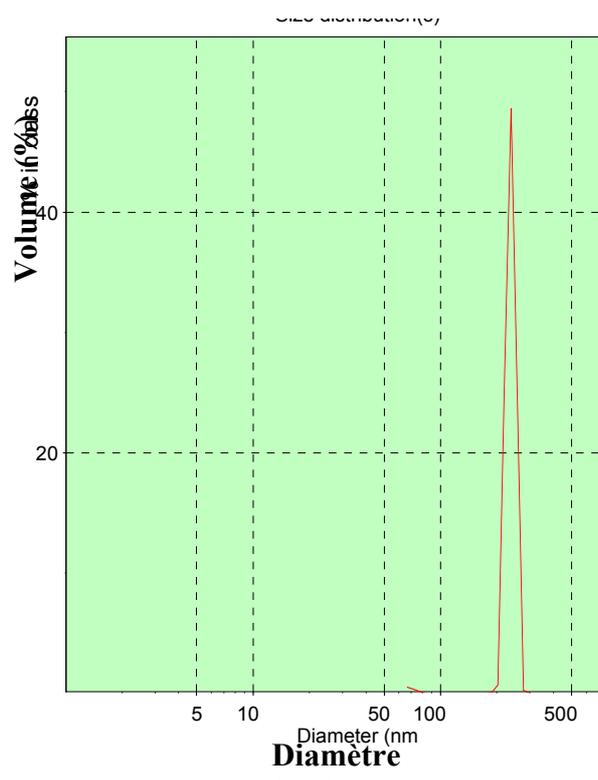
**Caractérisation colloïdale.** Caractérisé dans une première étape par diffusion statique de lumière, la dispersion stabilisée par **2** a montré une distribution en taille relativement monomodale quoique légèrement déformée vers les plus fortes tailles (Figure 8). Un diamètre moyen pour les particules autour de 150nm a pu être évalué par cette même technique. Une valeur bien plus faible que celle habituellement obtenues lors de nos précédentes polymérisations en suspension (Tableau 2). Un tel écart est le signe patent d'un changement du site préférentiel de nucléation qui n'est plus



**Figure 8.** *Distribution en taille des particules de PB stabilisées par un copolymère PB-g-(PS-PEO).*

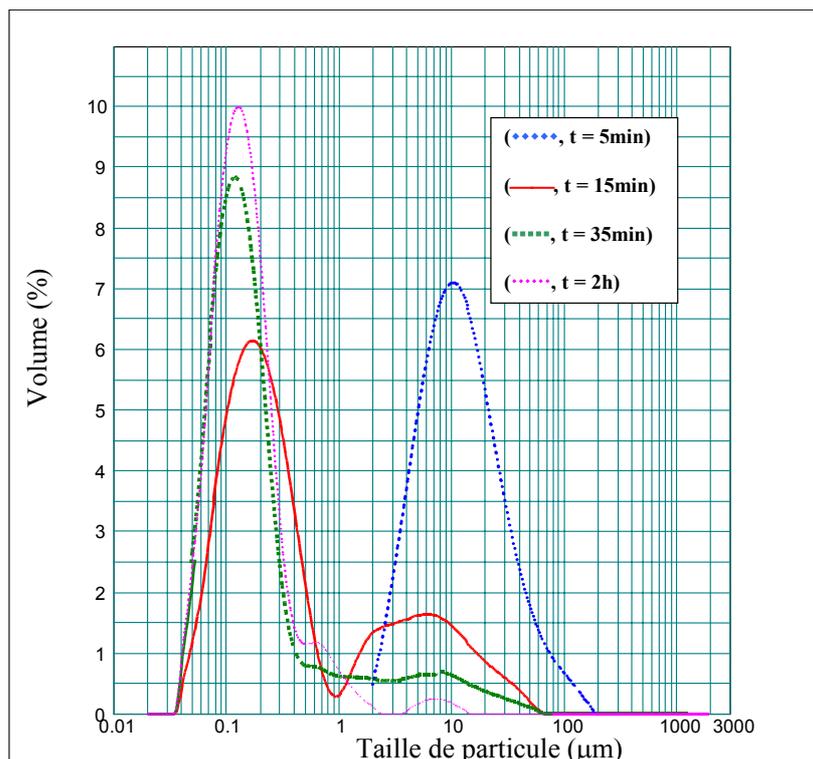
rempli par les gouttelettes de monomère seules. La génération d'une population de particules dans le domaine nanométrique a pu être corroborée au moyen d'une technique plus adaptée à l'observation des latex de taille inférieure au micron : la diffusion quasi élastique de lumière. Si l'épaule n'est plus visible en raison du domaine spectral couvert par l'appareil Malvern, la population dominante de 150 nm est parfaitement mise en évidence (Figure 9).

**Figure 9.** *Caractérisation par DDL des particules nanométriques générées lors de la ROMP en suspension de COD en présence du copolymère PB-g-(PS-PEO).*



En vue de mieux comprendre le processus de nucléation régissant ce système, nous avons suivi par DSL la variation de la distribution en taille de particule au cours du temps de réaction (Figure 10). L'historique de la polymérisation montre clairement la formation de deux populations distinctes de particules, l'une devenant rapidement majoritaire par rapport à l'autre. Deux modes de nucléation sont supposés dès lors actifs: les petites particules pourraient dériver d'une nucléation à l'intérieure de micelles de type copolymère greffé PB-g-(PS-PEO) ou d'agrégats micellaires du macromonomère **2** plus ou moins gonflés par la monomère. Alors que les grosses particules formées dans une première étape sont probablement issues d'une réaction au sein des gouttelettes de monomère, suivant un processus classique de polymérisation en suspension.

Etant donné le mode d'addition des réactifs, la polymérisation du cyclo-octadiène à l'intérieur des gouttelettes de monomère est dans un première phase « forcée »: les gouttelettes de taille micrométrique se transforment alors en particules polymères de même dimension. L'apparition en phase aqueuse d'espèces polymères douées d'activité de surface induit l'éclosion de sites secondaires de polymérisation, à l'origine de particules aux dimensions nanométriques.



**Figure 10.** *Suivi de la distribution en taille de particule lors de la ROMP en suspension de COD en présence du copolymère greffé PB-g-(PS-b-PEO) (mesures DSL).*

Expérience	F	G	H	I	J	K	L	M
Stabilisant g	0.7 NB-PEO	0.7 NB-PEO	0.7 NB-PEO	0.7 NB-PEO	0.7 NB-PEO	0.7 NB-PEO	0.7 NB-PEO	0.7 NB-PS-PEO
$\bar{M}_n$ (Stabilisant) g/mol	7500	4700	2700	7500	7500	7500	7500	9200
COD mL	4	4	4	4	4	4	4	4
Eau mL	80	80	80	80	80	80	80	80
Am Mg	15	15	15	15	30	15	15	15
Agent de suspension mL	4	4	4	0	4	4	4	4
Taux d'agitation rpm	600	600	600	600	600	600	600	600
Température °C	70	70	70	70	70	50	25	70
Gouttelettes de COD	Fines (milieu turbide)	Fines (milieu turbide)	Grosses (milieu non turbide)	Fines (milieu très turbide)				
Stabilité du système <sup>a)</sup>	(o) stable	(*)	(***)	(**)	(*)	(**)	(***)	(0) stable

### Chapitre III : ROMP en suspension

$D_n^{b)}$	10 $\mu\text{m}$	4.6 $\mu\text{m}$	[0.2-1.5 mm]	-	7 $\mu\text{m}$	44 $\mu\text{m}$	[0.2-1.5 mm]	Bimodal: 139 nm (165nm <sup>c)</sup> and 11 $\mu\text{m}$
$D_n(\text{MO})$ $\mu\text{m}$	[5-35]	[2-50]	[10-400] polymétrique	-	[5-50]	48	[10-400] polymétrique	< 20
Conversion COD %	100	100	100	100	100	100	100	30
%conversion en PEO dans les particules <sup>(d)</sup>	46	55	7	?	63	20	12	100

a) (o): aucun signe d'agrégation, (\*): quelques zones d'agrégation sont observables, (\*\*): identification de nombreuses zones d'agrégation, une phase dispersée stable a pu cependant être isolée et caractérisée, (\*\*\*) : coagulation totale, formation d'un coagulum.

b) Déterminé par diffusion statique de lumière (DSL).

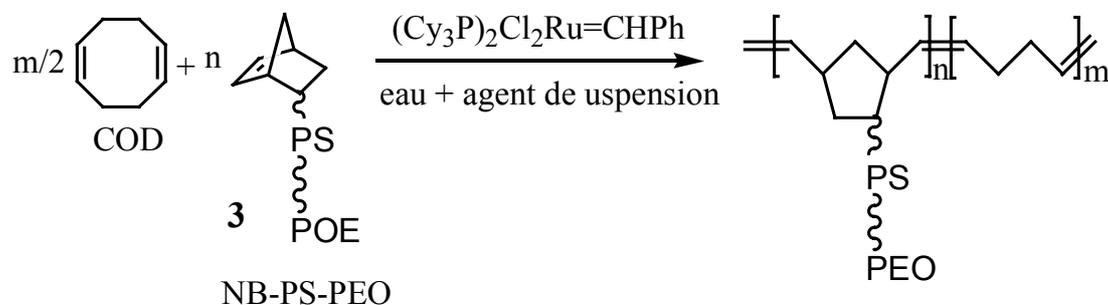
c) Déterminé par diffusion dynamique de lumière (DDL).

d) conférer partie expérimentale.

**Tableau 2.** Caractéristiques des particules à base de 1,4-polybutadiène stabilisées par l'action combinée d'un agent de suspension et d'un copolymère greffé PB-g-PEO (procédure III).

#### B-3) ROMP en suspension du 1,5-cyclo-octadiène en présence d'un macromonomère de type NB-PS-b-PEO

La seconde voie a été envisagée avec l'utilisation d'un macromonomère de structure NB-PS-b-PEO (3) avec un bloc PS de très faible longueur ( $\bar{M}_n = 500 \text{g/mol}$ ) associé à un segment stabilisant de PEO de forte masse molaire ( $\bar{M}_n = 10100 \text{g/mol}$ ). Une telle proportion PS/PEO a été visée pour éviter la « micellisation » du macromonomère (Schéma 5). Des analyses par diffusion dynamique de la lumière ont permis de confirmer les très faibles propriétés diffusantes de ces structures à forte teneur en PEO :

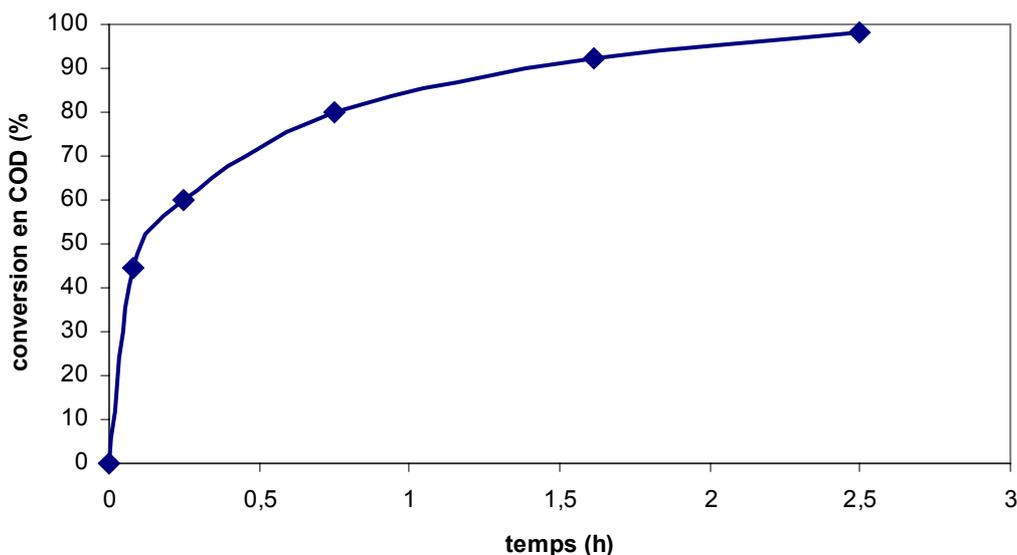


**Schéma 5.** ROMP en suspension de COD stabilisée par un macromonomère à blocs 3 de type NB-PS-PEO (entrée N, Tableau 3, procédé III).

Au cours de l'expérience N (Tableau 3), un procédé similaire à celui de E a été utilisé : une solution organique composée du macromonomère **3** de COD et d'une faible quantité de dichlorométhane a été introduite sous agitation dans un réacteur de suspension chargé en eau ainsi qu'en agent de suspension. Cette addition provoque la manifestation immédiate d'une turbidité bien plus marquée que celle observée en remplaçant **3** par **1** (entrée E, Tableau 2). La polymérisation est ensuite amorcée à 70°C. Une suspension stable se forme, la réaction n'évoluant plus après 3 heures de réaction. La qualité colloïdale de la suspension formée est indicative de l'aptitude du macromonomère **3** à stabiliser les particules formées.

### ***B-3-1) Résultats cinétiques***

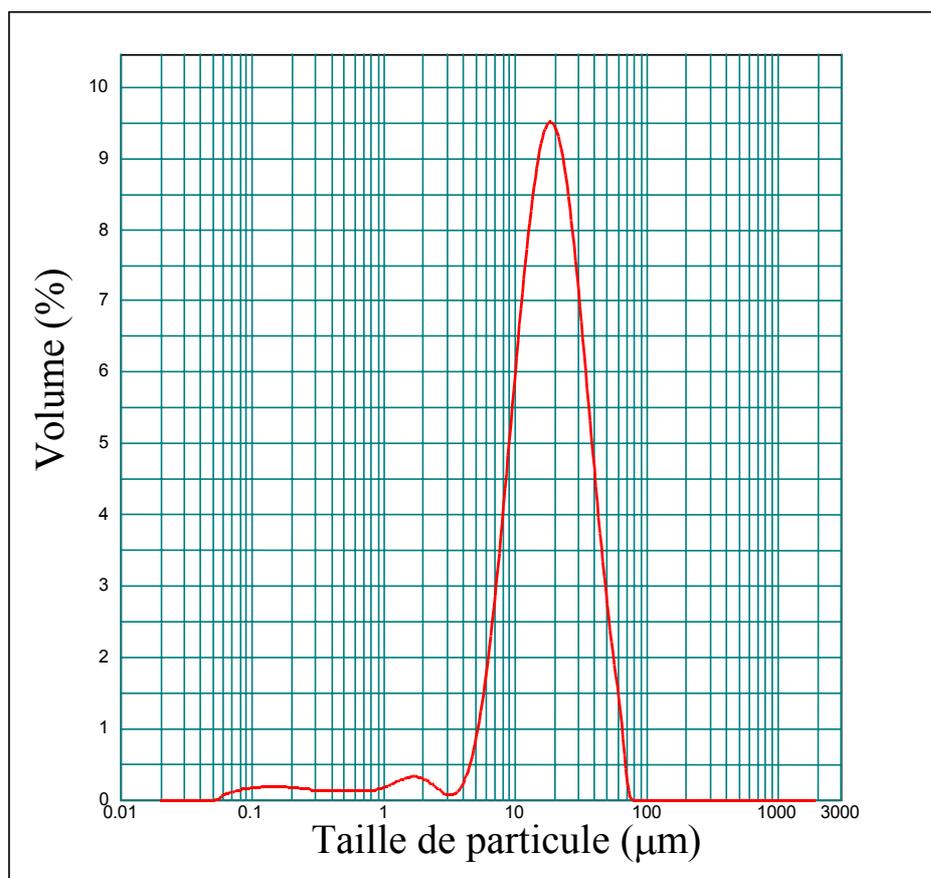
La courbe de conversion de COD en fonction du temps a été reproduite en figure 11. Une consommation totale de la cyclo-oléfine est atteinte en moins de trois heures de réaction alors que plusieurs dizaines d'heures s'avéraient nécessaires pour parvenir à une conversion limite de 60% dans des conditions de dispersion. Un tel profil cinétique semble bien étayer une polymérisation de type « micro-masse » au sein d'une phase monomère dispersée, suivant un schéma classique de réaction en suspension. A la différence du stabilisant polymérisable hydrophile **1**, le macromonomère **3** a pu être consommé entièrement. Ce résultat soutient l'effet bénéfique du segment polystyrène sur le temps de séjour du macromonomère au sein des gouttelettes de COD.



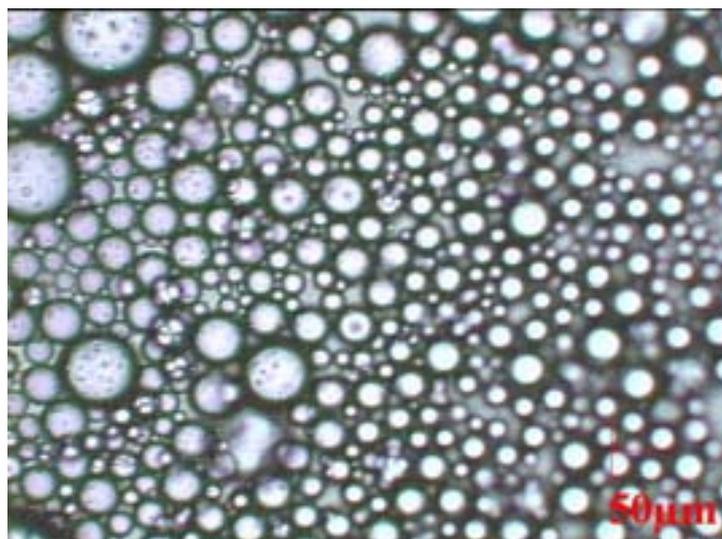
**Figure 11.** Conversion de COD au cours du temps de réaction lors de la ROMP en suspension de COD stabilisée par le macromonomère à bloc **3** (N, Tableau 2).

***B-3-2) Caractérisation colloïdale de la suspension***

Nous montrons en figure 12 la distribution en taille de la suspension à base de PB stabilisée par le macromonomère **3**. Une population au diamètre moyen égal à 19  $\mu\text{m}$  a pu être caractérisée de façon concordante par DSL ainsi que par microscopie optique (Figure 13). Le domaine de taille suggère bien que les particules sont issues d'un mécanisme dominant de polymérisation en suspension. Les mesures de diffusion de lumière ont toutefois permis la détection de particules de plus faible taille ( $<2\mu\text{m}$ ). Leur existence a été définitivement vérifiée après analyse de la suspension N filtrée des particules micrométriques saturant les détecteurs. Les possibles propriétés surfactantes du macromonomère **3** ainsi que celles certainement développées par des espèces copolymères PB-g-(PS-PEO) issues de la copolymérisation et relarguées des particules au cours de la réaction peuvent être responsables de la formation de ce latex. Il faut néanmoins souligner que ces petites particules représentent une fraction massique bien inférieure à celle de leurs homologues de taille micrométrique.



**Figure 12.** *Distribution en taille de la suspension à base de PB stabilisée par un macromonomère 3 du type NB-PS-PEO (profil SLS) (entrée N, Tableau 2).*



**Figure 13.** Photographie MO des particules à base de PB synthétisées suivant un procédé de ROMP en suspension de COD en présence du macromonomère **3** (entrée N, Tableau 3, procédé II).

Dans une dernière expérience (entrée O, Tableau 3), nous avons voulu confirmer la possible activité de nucléation que pourraient développer des agrégats micellaires présents dans la phase aqueuse. Pour ce faire, nous avons substitué au stabilisant **3** le macromonomère **2** doté du même type de structure (NB-PS-*b*-PEO) mais qui affiche une fraction en PEO nettement plus réduite (65% contre 95% pour **3**), favorisant dès lors une forte tendance à l'auto-agrégation. L'essai O réalisé dans des conditions similaires au précédent conduit à une suspension stable mais s'avérant fortement affectée par la présence de micelles. Une distribution en taille de particule « multipopulée » et très large (comprise entre 50 nm et plusieurs dizaines de micron) tend en effet à démontrer que la polymérisation n'a pas seulement lieu à l'intérieur de la phase COD mais aussi au sein d'agrégats micellaires. Ces derniers ont également une forte incidence sur le profil cinétique de conversion du monomère : une consommation limitée à 42% est ainsi reportée contre 100% en présence du macromonomère **2** (entrée N, Tableau 2). Une telle différence ne peut qu'être attribuée à la partition du monomère provoquée par l'apparition de micelles en phase aqueuse. La cyclooléfine peut en effet tout aussi bien gonfler les micelles (de macromonomère **3** ou de copolymères **PB-g-(PS-*b*-PEO)**) qu'être distribuée sous forme de gouttelettes dans la phase aqueuse. De moindre réactivité que les gouttelettes de monomère, les micelles sont aussi moins enclines à accueillir des molécules d'amorceur fortement organosolubles. Ces deux

### Chapitre III : ROMP en suspension

caractéristiques pourraient expliquer les résultats obtenus.

Expérience	N	O
<b>NB-PS-b-PEO</b> g	0,7	0,7
$\bar{M}_n$ (NB-PS-PEO) g/mol	10700 (pas de propriétés surfactantes)	9200 (propriétés surfactantes)
$\bar{M}_n$ (PEO) g/mol	10100	6800
$\bar{M}_n$ (PS) g/mol	500	2400
<b>COD</b> mL	4	4
<b>Eau</b> mL	80	80
<b>Am</b> mg	15	15
<b>Agent de suspension</b> mL	4	4
<b>Vitesse d'agitation</b> rpm	600	600
<b>Température</b> °C	70	70
<b>Procédure</b>	procédure II Confer partie expérimentale :	procédure II
<b>Stabilité du système</b>	stable	stable
<b>Dn(DSL)</b> µm	19	plusieurs populations [100 nm-200 µm]
<b>Dn(MO)</b> µm	19,2	[2-150] polymétrique
<b>Conversion COD</b> % (masse)	100	42
<b>Conversion en macromonomère</b> % (masse)	100	100

**Tableau 3.** *Caractéristiques des particules à base de 1,4-polybutadiène stabilisées par l'action combinée d'un agent de suspension et d'un macromonomère à blocs NB-PS-PEO.*

#### **B-4) Conclusion**

Les premiers essais infructueux de ROMP en suspension du 1,5-cyclo-octadiène ont montré la nécessité d'une stabilisation stérique supplémentaire (ou complémentaire) à celle déjà conférée par un agent de suspension classique à base de chlorure de poly(diallyle

### **Chapitre III : ROMP en suspension**

diméthyle ammonium). Seul l'emploi additionnel d'un stabilisant copolymère greffé PB-g-PEO (a) ou celui d'un macromonomère à base de PS-b-PEO (95% en PEO) ((b) ont permis d'obtenir des particules stables à base de 1,4-PB. Caractérisées par une conversion complète du monomère, ces suspensions ont aussi conduit à des particules polymétriques d'une dizaine de microns.

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- 
- <sup>1</sup> Zerfa M, Brooks B W, *Chem. Eng. Sci.* **1995**, 51(14), 3591.
- <sup>2</sup> Puig J E, Mendizabal E, “*Suspension Polymerization*” dans “*Polymeric Material Encyclopedia*” **1996**, CRC press, vol. 10, 8215.
- <sup>3</sup> Dawkins J V, “*Aqueous suspension polymerisations*” dans “*Comprehensive Polymer Science*” **1989**, Eastwood G C, Pergamon press, New York, vol. 4, 231.
- <sup>4</sup> Munzer M, Trommsdorff E, dans “*Polymerization processes*” **1977**, Schildknecht C E, Skeist I Eds, John Wiley & Sons, New York, 106.
- <sup>5</sup> Dawkins A, dans “*Comprehensive Polymer Science*”, **1989**, Eastwood G C, et al Ed, Pergamon, New York, vol. 4, 231.
- <sup>6</sup> Odian G, “*Principles of Polymerization*”, **1989**, Wiley Interscience, New York.
- <sup>7</sup> Vincent B, *Adv. Colloid Interface Sci. Part A-1* **1967**, 5, 1967.
- <sup>8</sup> Hopff H, Lussi H, Hammer E, *Makromol. Chem.* **1965**, 82, 184.
- <sup>9</sup> Quelques références mettant en œuvre de macromonomères en polymérisation radicalaire en suspension  
Li W, Ding X-B, Zheng Z-H, Zhuang W-C, Deng J-G, Peng Y, Chan A S C, Yip C W *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 81, 333.  
Tuncel A, *Colloid Polymer Sci.* **2000**, 278, 1126.
- <sup>10</sup> Kawaguchi S, Winnik M, Ito K, *Macromolecules* **1995**, 28, 1159-1166.
- <sup>11</sup> Chemtob A, Héroguez V, Gnanou Y, *Macromolecules* **2002**, 35, 9262.
- <sup>12</sup> Stumbé J F, Calderara F, Riess G, *Polym. Bull.* **2001**, 47, 277.
- <sup>13</sup> Lu Q, Weng Z, Zhou S, Huang Z, Pan Z, *Eur. Pol. Journal* **2002**, 38, 1337.
- <sup>14</sup> Zhou S-X, Weng Z-X, Huang Z-M, Pan Z-R, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 79, 1431.
- <sup>15</sup> Capek I, *Advances in Polym. Sci.* **2000**, 45, 1.

## **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

Fort de son expérience en ROMP, le LCPO s'est proposé début 99 d'utiliser des macromonomères de PEO à entité réactive norbornényle dans un rôle d'agent de stabilisation dans des procédés de ROMP en milieu dispersé. Ces procédés hétérogènes, essentiellement développés dans le cadre de processus radicalaires, ont pour finalité première la préparation de polymère se présentant sous forme de particules dispersées dans une phase continue. Compte tenu des spécificités respectives des processus radicalaires et ceux en vigueur en ROMP, la transposition de procédés hétérogènes en ROMP constituait un défi scientifique intéressant à révéler. Il faut dire que le sujet était mûr pour de telles investigations grâce aux catalyseurs/amorceurs sélectifs et non-oxophiles développés par Grubbs.

Par copolymérisation du norbornène avec des macromonomères de PEO, des latex de polynorbornène de taille nanométrique (400nm) et relativement isométriques ont été isolés dans des conditions de dispersion. Nous avons réussi à contrôler leur dimension ainsi que leur distribution en taille en jouant notamment sur différents paramètres de réaction tels la composition du milieu ou la concentration en monomère. Le 1,5-cyclo-octadiène a également été polymérisé en tant que monomère dans des conditions similaires permettant l'élaboration de latex de polybutényle. La caractérisation du polymère formé révèle une participation importante des réactions de redistribution conduisant à des chaînes plus courtes et à une perte considérable de stabilisant dans la phase continue. Un corollaire indirect de ces réaction de redistribution est le caractère polymétrique ( $50\text{nm} < D_n < 15\mu\text{m}$ ) et bimodal du profil de distribution en taille des particules. Paradoxalement, le latex de PB est d'une étonnante stabilité en raison probablement de la plus grande mobilité des chaînes de PEO dans une matrice PB dont la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est bien inférieure à la température ambiante par rapport à un latex de PNB dont la  $T_g$  est de  $35^\circ\text{C}$ . La mise en œuvre de complexes d'amorçage plus réactifs a montré qu'il était difficile d'accélérer les cinétiques d'amorçage/propagation sans favoriser du même coup les réactions de redistribution. Les réactions de recombinaison ont provoqué dans ce cas le clivage de parties riches en chaînes stabilisantes de PEO et ce faisant la déstabilisation partielle des latex.

L'attrait d'une phase dispersante entièrement aqueuse nous a conduit également à nous intéresser à un procédé de ROMP de COD en suspension. Il est important de signaler que contrairement au procédé précédent en dispersion, la conversion de la cyclo-oléfine est ici totale. Toutefois l'incorporation du macromonomère demeure faible en raison de sa solubilité

### ***Conclusion générale et perspectives***

dans l'eau. Il en résulte des latex peu stables qui coagulent. Cet inconvénient a pu être contourné en substituant au macromonomère de PEO un macromonomère à blocs NB-PS-b-PEO ( $\overline{M}_n = 10700 \text{ g / mol}$ , 95% en PEO) ou un copolymère PB-g-PEO. Moins hydrophiles que le NB-PEO, ces stabilisants ont permis d'atteindre une remarquable stabilité colloïdale des latex. Pour conclure, nous évoquerons les possibles ouvertures à donner à cette étude : améliorer et assouplir les conditions d'hydrogénation des latex, trouver des conditions favorisant une polymérisation ensemencée quantitative. Les procédés de ROMP en suspension ont nécessité l'emploi de stabilisants spécifiques dont la synthèse s'est avérée, soit délicate (NB-PS-b-PEO), soit difficile à contrôler (PB-g-PEO). Les alternatives à explorer pour faciliter l'obtention de particules de polybuténylène dans l'eau, seraient leur réticulation ou le passage à un procédé de mini-émulsion.

**Chapitre IV :**  
**PARTIE**  
**EXPÉRIMENTALE**

## Chapitre IV : Partie expérimentale

<b><u>A) PRÉPARATION DES RÉACTIFS ET SOLVANTS</u></b> .....	171
<i>A-1) Les solvants</i> .....	171
<i>A-2) Les complexes amorceurs</i> .....	171
<i>A-3) Les stabilisants</i> .....	172
<i>A-4) Les monomères</i> .....	172
<b><u>B) TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE POLYMÉRISATION</u></b> .....	173
<i>B-1) ROMP en dispersion du norbornène (NB)</i> .....	173
<i>B-2) ROMP en dispersion du 1,5-cyclo-octadiène (COD)</i> .....	173
<i>B-3) Procédure d'hydrogénation des latex de polybutényle</i> .....	175
<i>B-4) Etude de la stabilité relative des latex à base de PNB et PB</i> .....	175
<i>B-5) ROMP en dispersion amorcée par des métalla-carbènes de Grubbs de seconde génération</i> .....	177
<i>B-6) ROMP en suspension du 1,5-cyclo-octadiène</i> .....	177
<b><u>C) TECHNIQUES D'ANALYSE</u></b> .....	180
<i>C-1) Caractérisation des polymères</i> .....	180
<i>C-2) Caractérisation des latex</i> .....	181

## **Chapitre IV : Partie expérimentale**

Le lecteur trouvera dans ce dernier chapitre un ensemble d'informations pratiques relatives aux techniques expérimentales mises en œuvre dans cette étude. Un souci de commodité nous a engagé à scinder cette revue en trois parties : nous considérerons dans un premier temps les méthodes de purification des solvants et d'obtention des différents réactifs (notamment les macromonomères de PEO). Dans un second temps, nous décrirons les techniques de ROMP en dispersion et en suspension en conservant la chronologie des précédents chapitres. Finalement, les diverses méthodes d'analyse seront commentées brièvement en précisant pour chacune d'entre elles le paramétrage utilisé.

### **A) PRÉPARATION DES RÉACTIFS ET SOLVANTS.**

#### ***A-1) Les solvants***

Le toluène est stocké et distillé sur Na/benzophénone.

Le THF est distillé sur CaH<sub>2</sub> puis conservé sur Na/benzophénone.

Le undécane (utilisé comme étalon interne en CPG) et le dioxane sont stockés puis distillés sur CaH<sub>2</sub>.

De l'eau ultra-pure a été utilisée pour les réactions de ROMP en suspension. L'eau est purifiée par passage sur millipore au moyen d'un Milli-Qplus185.

Les autres solvants tels que l'éthanol ou le dichlorométhane sont utilisés sans purification particulière. Ces deux derniers solvants qui constituent la phase continue des ROMP en dispersion sont dégazés avant utilisation.

#### ***A-2) Les complexes amorceurs***

- Le complexe carbénique de Grubbs de type (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh a été synthétisé selon le protocole décrit dans la littérature [1]. Ce complexe amorceur a été engagé dans la première étude ayant trait à la ROMP en dispersion de NB. Le même complexe mais commercial a été utilisé pour le reste de l'étude.

---

<sup>1</sup> Schwab P, France M, Grubbs R.H, Ziller J, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2039.

## **Chapitre IV : Partie expérimentale**

- Le complexe de Grubbs de seconde génération  $(H_2Imes)(PCy_3)Cl_2Ru=CHPh$  a été fourni par STREM ( avec  $H_2Imes= 1,3$ -dimésithyle-imidazolidine-2-ylidene) [2].
- Le complexe de Schrock  $[Mo(NAr)(CHC(CH_3)_2Ph)(OCCH_3(CF_3)_2)_2]$  utilisé pour l'homopolymérisation des macromonomères de PEO a été acheté chez STREM.
- Le complexe à base de ruthénium de structure  $RuCl_2(PPh_3)_3$  permettant l'hydrogénation des latex de polybutényle a été fourni par la société STREM.

L'ensemble des complexes amorceurs utilisés ont été stockés en boîte à gants à  $-30^\circ C$ .

### ***A-3) Les stabilisants***

- Les macromonomères de **PEO** [3] et de **PS-b-PEO** [4]  $\alpha$ -norbornényle ont été synthétisés suivant un protocole disponible dans la littérature. Ils ont été purifiés par plusieurs précipitations successives dans l'éther puis lyophilisés à trois reprises dans le dioxane.
- Le polymère BRIJ, (PEO lauryle éther de chez Aldrich), l'homopolymère de PEO, le copolymère PS-b-PEO ont été utilisés sans étape préalable de purification.
- Conformément aux prescriptions décrites dans la littérature [3], le polymacromonomère de PEO a été synthétisé par ROMP du macromonomère de PEO  $\alpha$ -norbornényle en utilisant le complexe de Schrock fluoré  $[Mo(NAr)(CHC(CH_3)_2Ph)(OCCH_3(CF_3)_2)_2]$ .
- Le copolymère greffé PNB-g-PEO utilisé comme stabilisant non réactif a été préparé par ROMP en solution d'un mélange norbornène/NB-PEO (25/75 w/w) dans le  $CH_2Cl_2$  en utilisant le complexe métalla-carbénique  $(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh$  comme amorceur.
- L'agent de suspension utilisé en ROMP en suspension est un chlorure de poly(diallyle méthyle ammonium) commercialisé par Aldrich.

### ***A-4) Les monomères***

Le norbornène (solide à température ambiante) est distillé sur Na métallique et recueilli sur miroir de sodium. Il est cryo-distillé puis stocké sous atmosphère inerte avant chaque utilisation. Le 1,5-cyclo-octadiène est conservé sur  $CaH_2$ , il est distillé puis stocké en boîte à gant juste avant son utilisation en polymérisation.

---

<sup>2</sup> Trnka T M, Morgan J P, Sanford M S, Wihelm T E, Scholl M, Choi T-L, Ding S, Day M W, Grubbs R H, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2546.

<sup>3</sup> Héroguez V, Breunig S, Gnanou Y, Fontanille M, *Macromolecules* **1996**, 29, 4459.

<sup>4</sup> Héroguez V, Gnanou Y, Fontanille, M, *Macromolecules* **1997**, 30, 4791.

**B) TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE POLYMÉRISATION**

***B-1) ROMP en dispersion du norbornène (NB)***

**Polymérisation en dispersion discontinue**

Les polymérisations en dispersion ont été réalisées à température ambiante dans un ballon de 100mL sous atmosphère inerte et sous agitation. De façon typique (entrée A1, Tableau 1), 20mg ( $2,4 \cdot 10^{-5}$ mol) de catalyseur a été dissous dans 10 mL d'un mélange dichlorométhane/éthanol (50/50% en volume). Le norbornène ( $8,1 \cdot 10^{-3}$ mol) ainsi que le stabilisant polymère ( $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol) auront été préalablement dissous dans 14 mL d'un mélange dichlorométhane/éthanol (35/65% en volume) et ajoutés à la solution de complexe amorceur sous courant d'azote. La désactivation du milieu réactionnel s'effectue par addition de 0,1mL d'éthyle vinyle éther.

**Polymérisation en dispersionensemencée**

Une semence de latex a été synthétisée par ROMP en dispersion suivant le procédé décrit plus haut. La semence de PNB a été conservée pendant 48h dans une atmosphère aérobie, de façon à s'assurer de la décomposition de toutes les espèces actives. Ensuite, de nouvelles charges d'amorceur ( $7,8 \cdot 10^{-6}$ mol) puis de norbornène ( $2,6 \cdot 10^{-3}$ mol) ont été successivement introduites dans le milieu réactionnel contenant la semence. Ces volumes d'addition ont été choisies de même composition chimique que le milieu réactionnel et de façon à maintenir constante la concentration en solide.

**Polymérisation en dispersion semi-continue**

Au cours d'une expérience caractéristique (entrée I, Tableau 3), 20mg ( $2,4 \cdot 10^{-5}$ mol) de catalyseur ont été préalablement dissous dans un mélange de 5 mL de dichlorométhane/éthanol (50/50% en volume). Le macromonomère de PEO (1) ( $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol), dissous dans 7 mL du mélange dichlorométhane/éthanol solution (35/65% en volume), a été ajouté dans un second temps à la solution de catalyseur. Une charge de norbornène ( $8,1 \cdot 10^{-3}$ mol) dissoute dans 12 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  (42/58 en volume), a été ajoutée au goutte à goutte pendant 1 heure au milieu réactionnel au moyen d'un pousse seringue, La désactivation du milieu réactionnel s'effectue par l'addition de 0,1mL d'éthyle vinyle éther.

***B-2) ROMP en dispersion du 1,5-cyclo-octadiène (COD)***

## **Chapitre IV : Partie expérimentale**

### **Polymérisation en dispersion discontinue**

Les polymérisations en dispersion ont été réalisées à température ambiante dans un ballon de 100mL sous atmosphère inerte et sous agitation. Typiquement, 10 mg ( $1,2 \cdot 10^{-5}$  mol) de catalyseur ont été dissous dans 5 mL d'un mélange dichlorométhane/éthanol (50/50% en volume). Le COD ( $2 \cdot 10^{-2}$  mol) et le macromonomère de masse molaire  $\overline{M}_n = 4700$  g/mol ( $7 \cdot 10^{-5}$  mol) ont été ensuite dissous dans 7 mL d'une solution de dichlorométhane/éthanol (35/65% en volume) et additionné sous courant d'azote à la solution contenant le complexe amorceur. La désactivation du milieu réactionnel s'effectue après l'addition de 0,1mL d'éthyle vinyle éther.

### **Préparation de la semence à base de polynorbornène (S)**

Nous avons pour cela suivi le protocole de polymérisation en dispersion discontinue du norbornène (partie **B-I**). Les particules de semence ont été maintenues pendant une semaine sous atmosphère inerte, un temps jugé suffisant à la désactivation de toutes les espèces actives. S a été ensuite diluée de façon à présenter une concentration en solide de 3%

### **Polymérisation de COD en présence d'une semence préformée à base de polynorbornène**

- Au cours du procédé semi-continu S<sub>1</sub>, une charge d'amorceur ( $6 \cdot 10^{-6}$  mol) a été préalablement dissoute dans 1,4 mL d'un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (42/58% en volume), puis introduite dans un réacteur contenant 12 mL de la semence S. Le COD ( $1 \cdot 10^{-2}$  mol) et le macromonomère de PEO ( $3,5 \cdot 10^{-5}$  mol), dissous dans un premier temps dans 12 mL d'un même mélange de composition similaire en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (42/58% en volume), ont été ajoutés lentement et de façon continue au milieu réactionnel au moyen d'un pousse-seringue réglé sur une vitesse de 6 mL/h.
- Au cours du procédé de croissance après équilibre S<sub>2</sub>, l'ensemble du COD ( $1 \cdot 10^{-2}$  mol) et du macromonomère ( $3,5 \cdot 10^{-5}$  mol) ont été préalablement dissous dans 12 mL d'un mélange dichlorométhane/éthanol solution (42/58% vs volume) puis additionnés dans un second temps au réacteur de polymérisation contenant 12 mL de semence S. Le mélange résultant a été laissé sous agitation pendant deux jours de façon à permettre aux molécules de réactif de diffuser vers les particules de semence et de les faire ainsi gonfler avant le déclenchement de la polymérisation. On introduit finalement une dose de métalla-carbène de Grubbs solubilisée dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH mixture (1,4 mL, 42/58% en volume) ( $6 \cdot 10^{-6}$  mol) pour déclencher la copolymérisation.

***B-3) Procédure d'hydrogénation des latex de polybutényle***

Un latex à base de polybutényle synthétisé suivant la procédure décrite en B-2) (**Polymérisation en dispersion discontinue**) a été dilué à 1% dans un mélange dispersant éthanol/dichlorométhane de même composition que la phase continue de synthèse. 100 mL de dispersion sont placés dans une autoclave de 250 mL appelée « bombe ». Un bullage d'azote de 15 minutes environ est ensuite appliqué. 100mg du complexe  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (0.1% =  $m(\text{catalyseur})/m(\text{polymère})$ ) dilués dans 8 mL de dichlorométhane sont ensuite ajoutés au latex sous courant d'azote. Un vide est effectué au moyen d'une trompe à eau avant qu'une pression de 200 bars en dihydrogène ne soit imposée au sein de l'autoclave. La température est régulée à 130°C et l'autoclave est mise sous agitation pendant 8 heures. Un retour à température ambiante est dans un premier temps opéré suivi d'une dépressurisation pour évacuer le dihydrogène n'ayant pas réagi. Le latex obtenu est finalement analysé par les techniques usuelles de caractérisation.

***B-4) Etude de la stabilité relative des latex à base de PNB et PB***

**Polymérisations en dispersion**

Les procédures de polymérisation en dispersion adoptées pour cette étude sont celles précédemment décrites. Les formulations particulières ont été mentionnées Tableau D1.

**Tests de stabilité des latex**

1. La résistance au vieillissement des latex de PNB et PB a été évaluée en considérant les possibles évolutions en taille, distribution ou quantité de coagulum que pourraient induire deux mois de stockage.
2. L'effet de la centrifugation sur la stabilité colloïdale des latex a été explorée en appliquant une série de deux cycles « dispersion/centrifugation » à 15 000rpm pendant 30 minutes. La stabilité des latex a été analysée après chaque opération par diffusion de lumière et observation MET. Ces traitements ont été effectués sur une centrifugeuse Sorvall RC 28S (DuPont) entre 0 et 5°C.
3. La stabilité des latex a aussi été estimée au travers de leur tenue à un cycle « gel-dégel ». Pour ce faire, des échantillons du latex ont été placés dans un congélateur à -37°C pendant 48h puis remis à température ambiante pour analyse. Les changements

## Chapitre IV : Partie expérimentale

de taille ainsi que la formation possible d'agrégats ont été recherchés à partir des techniques usuelles de caractérisation des particules.

4. Les latex centrifugés ne peuvent être redispersés directement dans l'eau sans provoquer leur coagulation. Une procédure de redispersion dans l'eau de particules initialement dispersées dans un mélange dichlorométhane/éthanol a été mise au point. Cette dernière a aussi servi de test afin d'estimer la stabilité des particules. Dans une première étape, le dichlorométhane est évaporé en chauffant légèrement le latex. Un important volume d'eau est ensuite ajouté à la phase dispersante constituée à ce stade d'éthanol exclusivement. En cas de maintien de la stabilité, l'éthanol résiduel est finalement extrait au moyen d'un évaporateur rotatif.

### Analyse du milieu réactionnel (Tableau D2, p121)

(a) Le **taux de coagulat** a été déterminé par le rapport :

$$\frac{m_c}{X.m_M + Y.m_{MM}}$$

avec  $m_c$  = masse de la partie sèche en coagulat,  $m_M$  = masse du monomère introduit avant réaction,  $m_{MM}$  = masse du macromonomère introduit avant réaction.  $X$  et  $Y$  sont respectivement les conversions en monomère et macromonomère.

(b) Le **taux de particules** a été déterminé par le rapport :

$$\frac{m_p}{X.m_M + Y.m_{MM}}$$

avec  $m_p$  = masse des particules séchées après centrifugation. Le taux de particules représente la part massique en polymère formé constitutive des particules de latex.

(c) Le **taux d'incorporation en macromonomère** a été déterminé par le rapport  $\frac{100 \times m_p(\text{POE})}{m_{MM}}$  avec  $m_p(\text{PEO})$  = masse de PEO greffé au latex après centrifugation.  $\underline{m_p(\text{PEO})}$

a été déterminé dans le cas de COD en résolvant le système à deux équations :

$$(1) \frac{m_p(\text{PB})}{m_p(\text{POE})} = \frac{\frac{1}{2} \times 54 \times I_2}{\frac{1}{4} \times 44 \times I_1}$$

$$(2) m_p(\text{PB}) + m_p(\text{POE}) = m_p$$

avec  $I_1$  = intensité des protons oxirane du PEO ( $\delta(\text{CH}_2\text{O})=3.6\text{ppm}$ ),  $I_2$  = intensité des protons éthyléniques du polybuténylène ( $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})=5.27-5.34\text{ppm}$ ),  $m_p(\text{PB})$  = masse en polybuténylène dans le latex après centrifugation

## Chapitre IV :Partie expérimentale

(d) Le rapport **unités monomère sur unités macromonomère au sein des particules centrifugées (K)** a été déterminé par le rapport :

$$K = \frac{4 \times DP_n \times I_2}{2 \times I_1} \text{ dans le cas de B2,}$$

$$K = \frac{I_3}{I_4} \text{ dans les cas de N1 et N2.}$$

(e) L'aire occupée par une molécule de macromonomère à la surface d'une particule a été déterminée par le rapport :

$$\frac{S_p}{N_a \times \frac{V_p \times d_p}{K \times 54 + DP_n \times 44}}$$

avec  $I_3$  = intensité des protons éthyléniques du norbornène ( $\delta(=CH)=5.3-5.34\text{ppm}$ ),  $I_4$  = intensité des protons méthyle du groupe terminal du macromonomère ( $\delta(CH_2-\phi)=4.2\text{ppm}$ ).

avec  $N_a$  = nombre d'Avogadro,  $S_p$  = surface d'une particule en  $\text{nm}^2$ ,  $V_p$  = volume d'une particule en  $\text{cm}^3$ ,  $d_p$  = densité du polymère en  $\text{g/mL}$ ,  $DP_n$  = degré de polymérisation du macromonomère de PEO.

### ***B-5) ROMP en dispersion amorcée par des métalla-carbènes de Grubbs de seconde génération***

Se référer aux procédures et formulations décrites plus haut dans « **polymérisation en dispersion discontinue de NB** » (**B-1**) pour les ROMP en dispersion de NB et COD amorcées par le complexe  $(H_2Imes)(PCy_3)Cl_2Ru=CHPh$ .

### ***B-6) ROMP en suspension du 1,5-cyclo-octadiène***

#### **Calcul du pourcentage massique en PEO dans les particules**

Il a été déterminé par le rapport :

$$\frac{100 \cdot m_p(Macr)}{m_o(Macr)}$$

avec  $m_p(Macr)$  = masse en macromonomère incorporé dans les particules centrifugées,  $m_o(Macr)$  = masse en macromonomère introduit.

$m_p(Macr)$  a été calculé à partir de l'équation suivante:

$$\frac{m_p(COD) / \overline{M}(COD) \times 4}{m_p(Macr) / \overline{M}_n(Macr) \times N(OE) \times 4} = \frac{I_2}{I_1}$$

avec  $I_1$  = intensité des protons oxirane du PEO ( $\delta(CH_2O)=3.6\text{ppm}$ ),  $I_2$  = intensité des protons éthyléniques du polybuténylène ( $\delta(C=C-H)=5.27-5.34\text{ppm}$ ),  $m_p(COD)$  = masse en polybuténylène incorporé dans les particules centrifugées (on émet l'hypothèse que l'intégralité du COD consommé se présente sous forme de particules),  $\overline{M}(COD)$  = masse molaire de COD =  $108\text{g/mol}$ ,  $\overline{M}(Macr)$  = masse molaire du macromonomère,  $N(OE)$  = nombre d'unités OE sur une chaîne de macromonomère.

**Procédure I. Préparation de particules de polybuténylène par ROMP en suspension du 1,5-cyclo-octadiène (entrée A, Tableau 1)**

La polymérisation en suspension a été réalisée à température ambiante dans un réacteur en verre de 250 mL disposant d'un système d'agitation avec une pale triple et hélicoïdale. Des baffles verticales ont été également apposées sur les parois du réacteur de façon à assurer l'homogénéité du milieu réactionnel. Une solution aqueuse de 80 mL d'eau chargée à 1% en chlorure de poly(diallyle méthyle ammonium) est dans une première étape introduite dans le réacteur. Un bullage d'azote est imposé pendant une heure au sein du réacteur, puis ce dernier est mis sous agitation à 600 rpm . Une charge de COD ( $3,3 \cdot 10^{-2}$  mol) est ensuite ajoutée dans la phase aqueuse sous courant d'azote. Après 7 minutes de mélange, le complexe amorceur de Grubbs ( $1,8 \cdot 10^{-5}$  mol) dissous dans un petit volume de dichlorométhane (0,5 mL) est additionné au réacteur afin de déclencher la polymérisation. La réaction s'avère complète après deux heures.

**Procédure II. ROMP en suspension du 1,5-cyclo-octadiène en présence d'un macromonomère de PEO ou de NB-PS-PEO (entrées B, C, D, E, N et O, Tableau 1 et 3)**

Même procédure que I sauf qu'un macromonomère de PEO ( $9,3 \cdot 10^{-5}$  mol) est soit préalablement dissous dans la *solution aqueuse de départ* (entrée B), soit mélangé à la *charge de COD* avec 1 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (entrées C, D, E, N et O) pour former une solution organique homogène avant son addition dans le réacteur.

**Procédure III. ROMP en suspension du 1,5-cyclo-octadiène en présence d'un copolymère greffé PB-g-PEO préformé (entrée F, Tableau 2)**

La réaction de copolymérisation en suspension a été réalisée dans un réacteur de polymérisation similaire. 80 mL d'eau contenant 1% en chlorure de poly(diallyle méthyle ammonium) sont dans un premier temps introduits dans le réacteur. Un bullage d'azote est imposé pendant une heure au sein du réacteur, puis ce dernier est chauffé à 70°C et mis sous agitation à 600 rpm. La phase dispersée est pendant ce temps préparée en mélangeant la cyclo-oléfine COD ( $3,3 \cdot 10^{-2}$  mol), le macromonomère NB-PEO ( $9,3 \cdot 10^{-5}$  mol) de masse molaire  $\overline{M}_n = 7500 \text{ g/mol}$  avec 1 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour former une solution homogène. On y ajoute le complexe amorceur ( $1,8 \cdot 10^{-5}$  mol) dissous dans 0,5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La phase réactive qui en résulte (contenant le COD et le NB-PEO résiduels ainsi que du copolymère PB-g-PEO formé « in situ ») est alors introduite instantanément dans le réacteur pour prolonger la

## **Chapitre IV :Partie expérimentale**

copolymérisation en suspension. Le milieu réactionnel devient spontanément turbide, une suspension stable est obtenue après deux heures de réaction

### **C) TECHNIQUES D'ANALYSE**

#### ***C-1) Caractérisation des polymères***

##### **Chromatographie en phase gazeuse (CPG)**

Les analyses par chromatographie en phase gaz (CPG) ont permis les suivis cinétiques de la conversion en norbornène et en 1,5-cyclo-octadiène. Un étalon interne de undécane a été utilisé. L'appareillage utilisé porte le nom de Varian 33650 et est équipé d'une colonne capillaire de type BP1 apolaire (30 mètres) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) relié à un logiciel d'intégration Varian Star 4.0. Le programme d'analyse utilisé est le suivant :  $T_{\text{injecteur}} = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{détecteur}} = 280^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{initiale colonne}} = 50^{\circ}\text{C}$ , gaz vecteur =  $\text{N}_2$ , durée d'analyse = 27 min, montée en température =  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (5 minutes à  $250^{\circ}\text{C}$ ).

##### **Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)**

Les analyses sont réalisées à température ambiante dans le THF. Le système d'analyse comporte un jeu de colonnes TOSHAAS TSK-gel, un détecteur par réfractométrie différentielle VARIAN RI-3, un détecteur d'absorption UV-visible ( $\lambda=254\text{nm}$ ), JASCO 875 UV/vis ( $\lambda=254\text{ nm}$ ), et une pompe type 880-PU. Les valeurs de masse molaire sont calculées grâce à une courbe d'étalonnage établie à partir d'échantillons de polystyrène. La SEC a permis notamment de suivre dans certains cas l'incorporation en macromonomères NB-PEO et NB-PS-PEO. Un étalon interne de PS de masse molaire  $\overline{M}_n=1500\text{ g/mol}$  a été utilisé à cette fin.

Durée d'analyse : 12 min.

##### **Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)**

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) sont réalisés généralement à 200 MHz sur un appareil BRUCKER AC200. Le chloroforme deutérié ( $\text{CDCl}_3$ ) est utilisé comme solvant. L'analyse RMN des copolymères hydrogénés a nécessité leur solubilisation à chaud dans le tétrachloro-éthane deutérié ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ). Les analyses

## **Chapitre IV :Partie expérimentale**

d'hydrogénation du polybutényle et de caractérisation précise des macromonomères de synthèse ont été effectuées à 400 MHz.

### **Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

Les spectres IR ont été obtenus après analyse sur un spectromètre Bruker tensor 27. Les spectres ont été enregistrés soit par dépôt d'un latex et évaporation de la phase continue, soit sous forme de pastille dans le KBr pour le polybutényle hydrogéné.

### **Analyse mécanique dynamique (DMA)**

Les analyses thermiques ont été réalisées sur un appareillage DMA7 Perkin Elmer. Les thermogrammes ont été obtenus pour des vitesses de montée en température de 10°C/min, la fréquence de fonctionnement a été choisie égale à 1 Hz.

Mode : parallel plate - géométrie disque (diamètre 10 mm)

### **Analyse DSC (Differential Scanning Calorimeter)**

Les thermogrammes DSC du polybutényle hydrogéné ont été obtenues avec un appareil de mesure Perkin Elmer DSC système 7 sous courant continue d'azote. Le calibrage a été établi à partir d'un échantillon d'indium ( $T_m = 156,6^\circ\text{C}$  et  $\Delta H_m = 28,4 \text{ J/g}$ ). Une vitesse de montée en température de 10°C/min a été choisie pour la détection des zones de fusion.

## ***C-2) Caractérisation des latex***

### **Diffusion dynamique de lumière (DDL)**

Les analyses DDL ont été effectuées à 25°C sur un appareil Malvern Zetasizer 300HSA à un angle d'analyse de 90°. L'analyse des dispersions a nécessité une étape préalable de dilution (près de 200 fois) pour prévenir les problèmes de multi-diffusion. Une analyse « multimodale » a été choisie pour la représentation des diagrammes de distribution en taille.

### **Diffusion statique de lumière (DSL)**

La caractérisation colloïdale s'est faite également sur un appareil de diffusion statique de la lumière (DSL), un Malvern Master Sizer 2000 (Hydro 2000S). Les analyses ont été réalisées à température ambiante dans un mélange dichlorométhane/éthanol (42/58% en volume) pour les dispersions et dans l'eau pour les suspensions. A part spécification

## **Chapitre IV :Partie expérimentale**

particulière, une vitesse d'agitation de 2100 rpm a été sélectionnée ainsi qu'un mode d'analyse en « volume % »

### **Microscopie**

- Les photographies prises en microscopie optique ont été collectées sur un appareil Olympus BX 50 équipé d'une caméra (Sony Power Had camcorder). Trois objectifs étaient disponibles : \*1000, \*2000 et \*3200.
- La microscopie électronique à transmission a été réalisée sur un appareil JEOL, JEM-100S. une goutte d'échantillons de concentration 0,1g/mol est placé sur une grille de cuivre sur laquelle a été déposée une fine couche de carbone. Le solvant organique est laissé pour évaporation à température ambiante pendant 24h avant analyse.
- Un appareil de microscopie électronique à balayage, un JEOL JEM-2010 a été utilisé pour l'observation des particules de polybutényle synthétisées par polymérisation en suspension. Une dizaine de gouttes de suspension sont déposées par couche successive toutes les heures sur une grille de MET. L'eau résiduel est ensuite évaporée après une journée de stockage. La grille est finalement placée sur un plot métallique pour une étape de métallisation préalable à l'observation au MEB.

Le calcul des indices de polymétrie (PDI) et la détermination du diamètre moyen des particules ont été effectués à partir de plus de 200 valeurs individuelles de taille de particule.

## Résumé :

A l'origine d'une nouvelle génération de matériaux polymères insaturés appelés polyalcénamères, la polymérisation par métathèse (ROMP) des cyclo-oléfines connaît aujourd'hui un nouvel essor grâce à la conception d'une nouvelle gamme de systèmes catalytiques parfaitement définis. Grâce à leur exceptionnelle tolérance envers l'eau et les fonctions protiques, associée à une forte réactivité, ces complexes ont permis la réalisation de cette réaction en milieu dispersé et la production avantageuse de polyalcénamères sous forme de particules dispersées. Des latex de polynorbornène et polybutényle ont ainsi pu être préparés à partir de deux procédés de polymérisation en dispersion et en suspension. L'intérêt de cette étude se trouve, par ailleurs, renforcé par la première utilisation en ROMP de stabilisants stériques réactifs, à savoir des macromonomères de poly(oxyde d'éthylène). Seront abordés dans cette étude, des aspects tels la stabilité des latex obtenus, l'influence de différents paramètres de réaction sur leurs caractéristiques colloïdales, l'élaboration de particules à morphologie cœur-écorce, la mise en place de procédés discontinus, la synthèse de latex de polyéthylène par hydrogénation des particules de polybutényle, ...etc.

## Summary :

In recent years, ROMP has gained widespread interest as a versatile method to synthesize unsaturated polymers. Currently the development of a new generation of initiators based on late transition metals has indeed allowed ROMP to be applied to a variety of conditions, including functional monomers and polar solvents. We exploited their exceptional functional tolerance to explore the new and outstanding potentialities of this reaction with respect to the synthesis of rubbers in dispersed medium. *Dispersion* and *Aqueous Suspension ROMP* processes were contemplated as a means to prepare polynorbornene and polybutenylene latexes and successfully implemented (tyres, coatings...). The resulting polybutenylene dispersions were also hydrogenated to produce a polyethylene latex. Macromonomers were used as stabilizers for the first time in ROMP. Extensive colloidal characterizations were also carried out to investigate the latex particle properties, their stability, the nucleation process as well as the influence of various experimental parameters.

## Mots clés :

Polymérisation par métathèse, cyclo-oléfine, ROMP, macromonomère, milieu dispersé, dispersion, suspension, particules, latex, polynorbornène, polybutényle.