Elaboration de copolymères greffés à squelette poly(1,4-butadiène) et à greffons polaires par combinaison ROMP/ROP

Flavien Leroux

▶ **To cite this version:**

Flavien Leroux. Elaboration de copolymères greffés à squelette poly(1,4-butadiène) et à greffons polaires par combinaison ROMP/ROP. Matériaux. Le Mans Université, 2014. Français. NNT : 2014LEMA1026 . tel-01231824

HAL Id: tel-01231824
https://theses.hal.science/tel-01231824

Submitted on 20 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

l'université nantes angers le mans
PÔLE DE RECHERCHE ET D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

Université du Maine
Le Mans - Laval

Thèse de Doctorat

Flavien LEROUX

Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université du Maine
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans

École doctorale : 3MPL

Discipline : *Chimie des Matériaux, CNU 33*
Spécialité : *Chimie et Physicochimie des Polymères*
Unité de recherche : *IMMM, UMR n°6283, CNRS*
Soutenue le *07 Octobre 2014*

Elaboration de copolymères greffés à squelette poly(1,4-butadiène) et à greffons polaires par combinaison ROMP/ROP

JURY

Rapporteurs :	**Mr. Olivier COULEMBIER**, Dr, Université de Mons, Laboratoire des Matériaux Polymères et Composites **Mr. Henry CRAMAIL**, PU, Université de Bordeaux, LCPO, UMR n°5629, CNRS
Examinateurs :	**Mme. Sophie GUILLAUME**, Dr, Université de Rennes 1, ISCR, UMR n°6226, CNRS
Encadrante :	**Mme. Sagrario PASCUAL**, MCF-HDR, Université du Maine, IMMM, UMR n°6283, CNRS
Directeur de Thèse :	**Mme. Véronique MONTEMBAULT**, MCF-HDR, Université du Maine, IMMM, UMR n°6283, CNRS
Co-directeur de Thèse :	**Mr. Laurent FONTAINE**, PU, Université du Maine, IMMM, UMR n°6283, CNRS

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'équipe de Méthodologie et Synthèse de Polymères de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) 6283 CNRS à l'Université du Maine grâce au soutien financier du MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE.

Mes remerciements vont tout d'abord au Pr. Laurent FONTAINE, pour m'avoir accueilli au Laboratoire Méthodologie et Synthèse de Polymères lors de mes différents stages en laboratoire de MASTER 1 et MASTER 2 puis au sein de son équipe dans le cadre de ce travail de doctorat. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordé ainsi que pour les nombreuses discussions scientifiques qui m'ont permis de découvrir le monde de la recherche.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au Dr. Véronique MONTEMBAULT qui fut pour moi une directrice de thèse attentive, disponible et toujours de bons conseils. Aussi, je la remercie pour son soutien tant sur le plan scientifique que sur le plan humain et sans qui, d'une façon certaine, la qualité de ce travail et de ce manuscrit aurait été moindre.

Je souhaite associer à ces remerciements le Dr. Sagrario PASCUAL pour sa gentillesse, sa disponibilité et pour m'avoir fait bénéficier de ses nombreuses connaissances sur les techniques de polymérisations contrôlées. Je la remercie également pour ses conseils précieux à mes travaux de thèse et pour son aide au quotidien.

Je remercie le Dr. Sophie GUILLAUME, tout d'abord pour m'avoir accueilli à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, ce qui m'a permis de découvrir et de me familiariser avec la polymérisation par ouverture de cycle, ainsi que pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Merci également à son étudiant, le Dr. William GUERIN pour son aide au laboratoire.

Je tiens ensuite à remercier Amélie DURAND pour toute l'aide qu'elle a apportée à ce projet de recherche, mais aussi pour son dynamisme et sa gentillesse. Je remercie également Emmanuelle MEBOLD pour les nombreux spectres MALDI-TOF qu'elle a réalisée.

Je voudrais également remercier le Dr. Nicolas DELORME et le Dr. Nadia HANECHE pour m'avoir permis d'observer la plupart de mes copolymères greffés par AFM et par TEM, ainsi que le Dr. Guillaume BROTONS pour les analyses en diffusion de rayonnement.

Je remercie Monsieur le Dr. Olivier COULEMBIER et Monsieur le Pr. Henry CRAMAIL pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce mémoire en tant que rapporteur, ainsi que pour leurs judicieuses remarques.

J'adresse mes remerciements au Dr. Sandie PIOGE pour son implication dans ce projet de recherche et pour sa disponibilité.

Un grand merci à toi ma chère Anita LOISEAU, pour ta générosité, ta gentillesse et sans qui, ma vie au laboratoire n'aurait pas été aussi joyeuse.

Je remercie du fond du cœur le Dr. Marie SORIN, le Dr. Fabien DUTERTRE, le Dr. René-Ponce NZE et Nicolas JAUDRONNIERE pour votre amitié et pour tous les instants inoubliables que l'on a partagé. Aussi, je vous remercie d'avoir toujours été là et de m'avoir soutenu dans les moments difficiles.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à l'ensemble du personnel du laboratoire, chercheurs, thésards, stagiaires, post-docs, permanents pour leur disponibilité, leur sympathie. Merci à : Aline, Hien, Thuy, Dao, Juanjuan, Clément, Charles, Anuwat, Nhung, Wannapa, Wannarat, Khrisna, Maud, Guillaume, Sylvain, Damien, Lionel, Alexandre, Ying-rak, Suwat, Anh, Alice, Julien, Mael pour l'ambiance amical.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille, et en particulier à mes parents et ma sister, qui m'ont si souvent apporté leur aide et qui m'ont toujours soutenu dans tout ce que j'ai entrepris.

Pour terminer, merci à toutes celles et ceux qui ne sont pas explicitement nommés dans ce manuscrit mais qui ont croisé ma route au cours de ces trois années.

$[\alpha]_0$	activité optique
α-CD	α-cyclodextrine
A	amorceur
Ac_2O	anhydride acétique
Acétone-d_6	acétone deutéré
AcOET	acétate d'éthyle
AIBN	2,2'-azobisisobutyronitrile
AFM	microscopie à force atomique
$Al(OiPr)_3$	isopropoxyde d'aluminium
ATG	analyse thermogravimétrique
ATRP	polymérisation radicalaire par transfert d'atome
A_{surf}	surface moyenne de l'interface stabilisée par le tensioactif
β-BL	β-butyrolactone
Bn	benzyle
bPy	2,2'-bipyridine
CB	cyclobutène
CD_2Cl_2	dichlorométhane deutéré
$CDCl_3$	chloroforme deutéré
conv	conversion
COD	cycloocta-1,5-diène
Cp	cyclopentadiène
CTA	agent de transfert de chaîne
CuAAC	cycloadditions 1,3-dipolaire alcyne-azoture catalysées par le cuivre
CuCl	chlorure cuivreux
$Đ_M$	dispersité
D-LA	D-lactide
DBU	1,8-diazobicyclo[5.4.0]-undéc-7-ène
DCC	*N*,*N*'-dicyclohexylcarbodiimide
DCM	dichlorométhane
DCTB	trans-2-[3-(4-*tert*-butyl-phényl)-2-méthyl-2-propènylidène]malononitrile
ΔG	variation de l'enthalpie libre
D_H	diamètre hydrodynamique
ΔH_c	variation de l'enthalpie de cristallisation
ΔH_f	variation de l'enthalpie de fusion
DL-LA	DL-lactide

DLS	diffusion dynamique de la lumière
DMAEMA	2-(*N*,*N*-diméthylamino)éthylméthacrylate
DMAP	4- (*N*,*N*-diméthylamino)pyridine
DMF	*N*,*N*-diméthylformamide
DPP	diphénylphosphate
$\overline{DP_n}$	degré de polymérisation moyen en nombre
$\overline{DP_{n,SEC}^{LS}}$	degré de polymérisation moyen en nombre déterminé en SEC couplé à un détecteur diffusion de la lumière
$\overline{DP_{n,RMN}}$	degré de polymérisation moyen en nombre déterminé par RMN ^{1}H
DPTS	4-(*N*,*N*-diethylamino)-pyridine-4-toluenesulfonate
DSC	analyse calorimétrique différentielle
ε-CL	ε-caprolactone
Eα	énergie d'activation
Et_3Al	triéthyl aluminium
Et_2O	éther diéthylique
FDA	Food Drug Administration
G'	module élastique
G1	Grubbs 1
G2	Grubbs 2
G3	Grubbs 3
G3'	Grubbs 3'
δ-VL	δ-valérolactone
HG2	Hoveyda Grubbs 2
IMes	1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène
$IMesH_2$	1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazole
IR	spectroscopie infrarouge
k_i	constante de vitesse d'amorçage
k_p	constante de vitesse de propagation
k_p^{app}	constantes de vitesse apparentes de propagation
LA	lactide
L-LA	L-lactide
M	monomère
MALDI-TOF	spectrométrie de masse par désorption-ionisation par laser assistée par matrice
MEB	microscopie électronique à balayage
MeOH	méthanol

MM	macromonomère
$\overline{M_n}$	masse molaire moyenne en nombre
$\overline{M_{n,MALDI}}$	masse molaire moyenne en nombre déterminée par spectrométrie de masse MALDI-TOF
$\overline{M_{n,RMN}}$	masse molaire moyenne en nombre determinée par RMN ^{1}H
$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$	masse molaire moyenne en nombre déterminée par SEC couplée à un détecteur de diffusion de la lumière (LS) (masse molaire absolue)
$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$	masse molaire moyenne en nombre déterminée par SEC couplée à un détecteur indice de réfraction (RI)
$\overline{M_{n,théo}}$	masse molaire moyenne en nombre théorique
MTBD	(*N*-méthyle)-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène
MsOH	acide méthanesulfonique
$\overline{M_w}$	masse molaire moyenne en poids
$\overline{M_w^{LS}}$	masse molaire moyenne en poids determinée par diffusion de la lumière (LS) (masse molaire absolue)
$\overline{M_{w,SEC}^{RI}}$	masse molaire moyenne en poids determinée par SEC couplée à un détecteur indice de réfraction (RI)
n-BuLi	*n*-butyllithium
NaTFA	trifluoroacétate de sodium
NB	norbornène
N_{bras}	nombre de bras
NHC	carbène *N*-hétérocyclique
oxaNB	oxanorbornène
PBu	poly(1,4-butadiène)
PCL	poly(ε-caprolactone)
PCOD	polycyclooctadiène
PDLA	poly(D-lactide)
PDLLA	poly(DL-lactide)
PDMAEMA	poly(2-(*N*,*N*-diméthylamino)éthylméthacrylate)
PLA	polylactide
PLLA	poly(L-lactide)
PMe_3	triméthylphosphine
PNB	polynorbornène
P*n*BA	poly(acrylate de *n*-butyle)
POE	poly(oxyde d'éthylène)
PoxaNB	polyoxanorbornène

$PPhMe_2$	diméthylphénylphosphine
PRC	polymérisation radicalaire contrôlée
PSt	polystyrène
P*t*BA	poly(acrylate de *tert*-butyle)
PVL	poly(δ-valérolactone)
RAFT	polymérisation radicalaire contrôlée par addition-fragmentation réversible
RCM	métathèse par fermeture de cycle
Réf	référence
REMP	polymérisation par expansion de cycle par métathèse
RI	indice de réfraction
RMN ^1H	spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du proton
RMN ^{13}C	spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du carbone
ROMP	polymérisation par ouverture de cycle par métathèse
ROP	polymérisation par ouverture de cycle
RPE	spectroscopie par résonance paramagnétique électronique
SAXS	diffusion des rayons X aux petits angles
SEC	chromatographie d'exclusion stérique
$Sn(Oct)_2$	bis(2-éthylhexanoate) d'étain
SM-HR	spectrométrie de masse haute résolution
St	styrène
T_{ODT}	coefficient de diffusion de rotation
TBD	1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène
T_c	température de cristallisation
$T_{dégradation}$	température de début de dégradation
$T_{ébullition}$	température d'ébullition
TEM	microscopie électronique à transmission
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl
T_f	température de fusion
TfOH	acide trifluorométhane sulfonique
T_g	température de transition vitreuse
THF	tétrahydrofurane
THF-d_8	tétrahydrofurane deutéré
TMC	1,3-triméthylène carbonate
T_{ODT}	température de transition ordre-désordre
UV-vis	ultraviolet-visible
w	fraction massique

$Zn(Lact)_2$	lactate de zinc

Introduction générale 1

Chapitre I - Synthèse de copolymères greffés à squelette insaturé et à greffons polyesters par combinaison ROMP/ROP

Introduction 5

I. La ROMP et la ROP : Vers la synthèse de matériaux polymères à structure contrôlée 8

I.1. La polymérisation par ouverture de cycle par métathèse 8

I.1.1. Introduction 8

I.1.2. Aspects mécanistique et cinétique. 9

I.1.3. Les amorceurs de ROMP : des systèmes multi-composants aux amorceurs bien définis 11

I.2. La polymérisation par ROP appliquée aux lactides et aux lactones 14

I.2.1. Introduction 14

I.2.2. Aspects mécanistique et cinétique 16

II. Copolymères greffés à squelette insaturé et à greffons polyester selon les méthodes *grafting from* et *grafting through* par combinaison ROMP/ROP 25

II.1. Copolymères greffés possédant des greffons de nature identique poly(ε-caprolactone) 26

II.2. Copolymères greffés possédant des greffons de nature identique polylactide 32

II.2.1. Copolymères greffés à squelette polynorbornène 32

II.2.2. Copolymères greffés à squelette polycyclooctadiène-co-polynorbornène 39

II.2.3. Copolymères greffés à squelette polyoxanorbornène 41

II.3. Copolymères greffés possédant des greffons poly(ε-caprolactone), poly(L-lactide) et poly(δ-valérolactone) 43

II.3.1. Copolymères greffés à squelette polyène 43

II.3.2. Copolymères greffés cycliques à squelette polynorbornène 46

III. Copolymères greffés à squelette obtenu par ROMP et à greffons obtenus par ROP, polymérisation radicalaire contrôlée et "chimie click" 52

III.1. Copolymères greffés à squelette polynorbornène et à greffons poly(ε-caprolactone)/poly(2-(*N*,*N*-diméthylamino)éthylméthacrylate) 52

III.2. Copolymères greffés à squelette polynorbornène et à greffons polylactide/polystyrène 53

III.3. Copolymères greffés à squelette polynorbornane et à greffons poly(L-lactide)/polystyrène 59

III.4. Copolymères greffés à squelette polynorbornène et à greffons poly(L-lactide)/poly(oxyde d'éthylène) 60

III.5. Copolymères greffés à squelette polynorbornène et à greffons poly(DL-lactide)/poly(acrylate de *n*-butyle) 63

Conclusion 69

Références 70

Chapitre II - Synthèse de poly(1,4-butadiène)-g-polyesters par combinaison ROP/ROMP selon la stratégie grafting through

Introduction 77

I. Synthèse des *inimers* cyclobutène 78

I.1. Synthèse de l'anhydride *cis*-cyclobut-3-ène-1,2-dicarboxylique 78

I.2. Synthèse de l'*inimer* bifonctionnel *cis*-3,4-bis(hydroxyméthyl)cyclobutène 79

I.3. Synthèse de l'*inimer* monofonctionnel *cis*-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène 80

II. Synthèse des macromonomères polyesters fonctionnalisés par une extrémité CB 80

II.1. Synthèse des macromonomères PLLA 80

II.2. Synthèse des macromonomères PCL 88

III. ROMP des macromonomères PLLA et PCL fonctionnalisés par une extrémité CB 93

III.1. ROMP des macromonomères possédant une chaîne PCL ou PLLA par unité CB. 93

III.2. ROMP des macromonomères possédant deux chaînes PCL ou PLLA par unité CB. 99

Conclusion 104

Références 105

Partie expérimentale 107

Chapitre III – Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse d'inimers cyclobutène fonctionnalisés pas des groupements hydroxyle

Introduction 119

I. Influence de l'amorceur sur la ROMP 121

I.1. Influence du ligand non labile L_1 122

I.2. Influence du ligand labile L_2 128

II. Influence du rapport initial $[inimer]_0/[amorceur]_0$ et de la concentration en *inimer* sur la ROMP. 132

III. Influence du solvant sur la ROMP 135

IV. Influence de la température sur la ROMP 138

Conclusion 141

Références 142

Partie expérimentale 145

Chapitre IV - Synthèse de poly(1,4-butadiène)-g-polyesters par combinaison ROP/ROMP selon la stratégie grafting from

Introduction 151

I. Synthèse de squelettes poly(1,4-butadiène) fonctionnalisés par des groupements hydroxyle 152

II. Synthèse des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters 156

II.1. Synthèse de copolymères greffés à greffons PLLA 157

II.2. Synthèse de copolymères greffés à greffons PCL 162

III. Caractérisation des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters par ATG et DSC 166

III.1. Caractérisation des copolymères greffés PLLA 166

III.2. Caractérisation des copolymères greffés PCL 169

IV. Visualisation des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters par microscopie 172

Conclusion 175

Références 177

Partie expérimentale 179

Conclusion générale 189

Introduction générale

Au cours de ces vingt dernières années, la chimie macromoléculaire a connu un nouvel essor avec le développement de techniques de polymérisations contrôlées qui permettent d'accéder à des polymères parfaitement définis et possédant des architectures de plus en plus complexes.

Parmi ces architectures, les copolymères greffés ont suscité un intérêt grandissant grâce à leurs propriétés qui peuvent être modulées en fonction de la nature du squelette, de la composition, de la nature et de la densité des greffons.[1]

- La coexistence au sein des copolymères greffés de chaînes de natures différentes et parfois incompatibles conduit, comme dans le cas des copolymères à blocs linéaires, à l'apparition de ségrégations de phases. Cependant, la présence de nombreuses ramifications dans l'architecture greffée impose des contraintes additionnelles lors de la formation de ces phases, ce qui réduit leur taille, améliorant l'homogénéité du matériau.
- La conformation d'un copolymère greffé change en fonction des tailles respectives du squelette et des greffons : un squelette court par rapport à la taille des greffons conduira plutôt à une forme sphérique, tandis que lorsque le squelette est de taille comparable ou supérieure à celle des greffons, le copolymère adoptera, du fait de l'encombrement stérique entre les greffons, une forme cylindrique
- En solution, les copolymères greffés peuvent avoir, en fonction de leur nature, la capacité de former des micelles. Celles-ci peuvent être unimoléculaires, particulièrement si les greffons sont bien solvatés, et protègent ainsi le squelette collapsé des interactions défavorables avec le solvant.

De ces différentes propriétés résultent des applications variées. Les copolymères greffés sont notamment utilisés en tant que tensioactifs, vecteurs de principes actifs, compatibilisants ou encore nanomatériaux.[2]

Les propriétés particulières des copolymères greffés ainsi que la possibilité de moduler celles-ci *via* leur structure nous ont amené à nous intéresser à cette classe particulière de polymères. Plus précisément, notre travail s'inscrit dans le cadre de la synthèse de copolymères greffés à squelette poly(1,4-butadiène) possédant une haute densité de greffons polaires.

[1] Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H.; Lohse, D. J. *Graft copolymers, Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd Ed., Jonhn Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New-York, **2004**.
[2] (a) Sakuma, S.; Hayashi, M.; Akashi, M. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **2001**, *47*, 21. (b) Xu, P.; Tang, H.; Li, S.; Rew, J.; Van Kirle, E.; Murdoch, W. J.; Radosj, M.; Shen, Y. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1736.

La polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP : *Ring-Opening Metathesis Polymerization*) a été choisie pour la synthèse du squelette, en raison de son caractère contrôlé et de sa tolérance envers les groupements hétérofonctionnels grâce au développement d'amorceurs bien définis à base de ruthénium (Ru).[3] La ROMP présente également l'avantage de conduire, dans le cas des monomères dérivés du cyclobutène (CB), à un polybutadiène strictement –1,4 qui n'est pas aisément accessible par d'autres techniques de polymérisation.

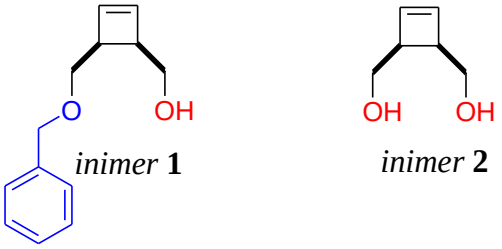
Contrairement aux dérivés du norbornène (NB), pour lesquels un nombre relativement important de travaux ont été rapportés dans la bibliographie, les dérivés du CB ont été que peu étudiés, principalement en raison de la difficulté de synthèse des monomères correspondants. La mise au point au sein du laboratoire d'une méthode efficace et sûre de préparation de dérivés CB 3,4-disubstitués à partir de l'anhydride *cis*-cyclobut-3-ène-1,2-dicarboxylate par l'équipe de F. Huet,[4] a permis la préparation de nouveaux dérivés CB fonctionnalisés, utilisables en tant que monomères pour la ROMP.[5] L'utilisation par notre équipe de dérivés CB portant un groupement capable d'amorcer une polymérisation et/ou de réagir avec une chaîne macromoléculaire a permis de synthétiser des copolymères greffés à squelette poly(1,4-butadiène), en combinant la ROMP avec une technique de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) ou de chimie "click".[6] Ainsi, des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-poly(oxyde d'éthylène)[7] ou encore poly(1,4-butadiène)-*g*-poly(acrylate de *tert*-butyle)[8] ont notamment été obtenus en combinant la ROMP avec la chimie "click" et avec la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP), respectivement.

De façon à développer de nouvelles méthodes efficaces pour préparer des copolymères greffés de structure définie à squelette strictement poly(1,4-butadiène), nous nous sommes intéressés à la synthèse de copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyester. Une des particularités des copolymères greffés polyester est de générer des nanomatériaux après dégradation des greffons polyester par hydrolyse.[9] La synthèse des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyester a été effectuée en utilisant deux

[3] Grubbs R. H. (Ed.), *Handbook of Metathesis*, vol. *3*, Wiley-VHC, Weinheim, **2003**.
[4] Gauvry, N.; Comoy, C.; Lescop, C.; Huet, F. *Synthesis* **1999**, 574.
[5] Lapinte, V.; de Frémont, P.; Montembault, V.; Fontaine, L. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1238.
[6] Le, D.; Morandi, G.; Legoupy, S.; Pascual, S.; Montembault, V.; Fontaine, L. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 972.
[7] Le, D.; Montembault, V.; Pascual, S.; Collette, F.; Heroguez, V.; Fontaine, L. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2168.
[8] Morandi, G.; Montembault, V.; Pascual, S.; Legoupy, S.; Fontaine, L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2732.
[9] Li, A.; Li, Z.; Zhang, S. Y.; Sun, G. R.; Policarpio D. M.; Wooley, K. L. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 241

techniques de polymérisation : la ROMP et la polymérisation par ouverture de cycle (ROP). La ROP organocatalysée a été choisie, car elle permet de polymériser de façon contrôlée une grande variété d'esters cycliques et d'accéder à des polyesters de structures contrôlées.[10] De plus, elle nécessite des températures de réaction compatibles avec l'utilisation de dérivés CB en tant qu'amorceurs.[11]

Pour notre part, deux dérivés CB, possédant un site amorceur (*inimer* **1**) ou deux sites amorceurs (*inimer* **2**) hydroxyle pour la ROP (*Schéma 1*) ont, dans un premier temps, été synthétisés. Ces différents *inimers* permettront de faire varier la densité de greffons des copolymères greffés finaux, avec une ou deux chaînes polyester par unité poly(1,4-butadiène).



inimer **1** *inimer* **2**

*Schéma 1 : Structures des inimers **1** et **2**, précurseurs de macromonomères polymérisables en ROMP et de macroamorceurs poly(1,4-butadiène) en ROP.*

A partir de ces *inimers*, deux stratégies de synthèse de copolymères greffés ont été étudiées, celles-ci diffèrent par l'ordre dans lequel le squelette et les greffons sont synthétisés.

- La stratégie *grafting through* repose sur la synthèse par ROP de macromonomères polyester comportant une extrémité CB puis sur leur polymérisation par ROMP.
- La stratégie *grafting from* consiste dans un premier temps à synthétiser par ROMP un squelette PBu portant les sites amorceurs hydroxyle pour la ROP. Celui-ci est ensuite utilisé en tant que macroamorceur en ROP afin d'obtenir les greffons.

[10] Lohmeijer, B. G. G.; Pratt, R. C.; Leibfarth, F.; Logan, J. W.; Long, D. A.; Dove, A. P.; Nederberg, F.; Choi, J.; Wade, C.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8574.
[11] Piogé, S.; Morandi, G.; Legoupy, S.; Montembault, V.; Pascual, S.; Fontaine, L. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9595.

La première partie de ce manuscrit est consacrée à une étude bibliographique, décrivant la synthèse de copolymères greffés à squelette insaturé, synthétisés par ROMP et à greffons polyester, synthétisés par ROP.

La deuxième partie décrit la synthèse des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyester par la stratégie *grafting through*. La synthèse des *inimers* fonctionnalisés et des macromonomères polyester, fonctionnalisés par le CB et portant une ou deux chaînes polyester par unité CB y est préalablement présentée.

Le chapitre 3 porte sur la réactivité en ROMP des *inimers* CB **1** et **2**, fonctionnalisés par des groupements hydroxyle, pour la synthèse de squelettes poly(1,4-butadiène)s de structure contrôlée et hautement fonctionnalisés en groupement hydroxyle.

Enfin, le quatrième chapitre porte sur la synthèse des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters selon la stratégie *grafting from*, à partir des macroamorceurs poly(1,4-butadiène). L'étude du comportement thermique des copolymères greffés ainsi obtenus et leur analyse par microscopie sont également présentée.

Chapitre I

Synthèse de copolymères greffés à squelette insaturé et à greffons polyesters par combinaison ROMP/ROP

Introduction

Le développement des méthodes de polymérisations contrôlées a rendu possible la synthèse d'architectures macromoléculaires complexes bien définies telles que les copolymères greffés qui peuvent êtres synthétisés selon trois stratégies générales : la stratégie *grafting onto*, la stratégie *grafting from* et la stratégie *grafting through* (méthode des macromonomères).[1-4]

Dans la stratégie *grafting onto*, le copolymère greffé est obtenu par désactivation de chaînes macromoléculaires en croissance (constituant les greffons) sur une chaîne macromoléculaire possédant des groupements fonctionnels latéraux (le squelette) ou bien par réaction chimique entre les extrémités fonctionnelles des greffons et les sites actifs du squelette (*Schéma I-1*). Cependant, l'utilisation de cette stratégie ne permet pas un taux de greffage optimal et l'obtention de structures à haute densité de greffons est difficilement accessible, en raison de l'encombrement stérique des chaînes macromoléculaires et de l'incompatibilité, plus ou moins forte, des différentes chaînes macromoléculaires.

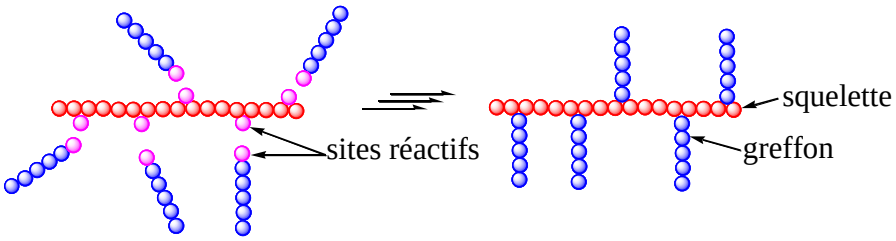


Schéma I-1 : Représentation schématique de la synthèse d'un copolymère greffé par la méthode grafting onto.

La stratégie *grafting from* consiste à faire croître les greffons à partir d'un squelette polymère comportant les sites amorceurs appropriés (*Schéma I-2*). Les sites amorceurs sont préalablement introduits par modification chimique du squelette ou font partie du monomère utilisé pour synthétiser le squelette.

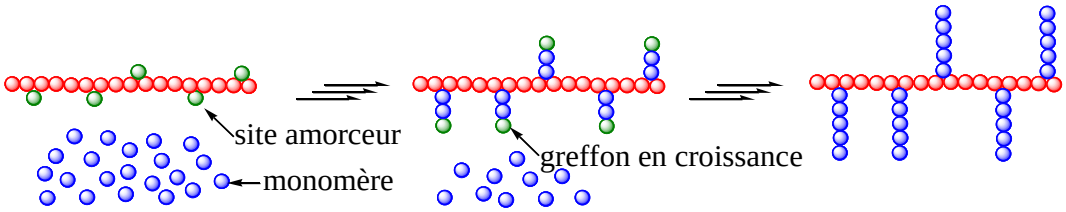


Schéma I-2 : Représentation schématique de la synthèse d'un copolymère greffé par la méthode grafting from.

Cette seconde approche permet un excellent contrôle de la densité en sites amorceurs lorsque le monomère possède à la fois un motif polymérisable et une fonction permettant d'amorcer un second type de polymérisation consécutivement à la synthèse du squelette. Ce type de molécule est appelé *inimer* (dénomination provenant de la contraction des termes *INItiator* et *monoMER*).[5-7] Cependant, l'utilisation de cette stratégie ne permet pas toujours un contrôle optimal de la densité et de la taille des greffons du copolymère obtenu.

La stratégie *grafting through* repose sur la polymérisation de macromonomères. Un macromonomère est une chaîne macromoléculaire possédant une entité polymérisable à une (ou aux deux) extrémité(s) de la chaîne.[3] Les principaux facteurs influençant la réactivité d'un macromonomère sont la nature chimique du groupement polymérisable ainsi que la masse molaire du macromonomère et sa compatibilité avec la chaîne macromoléculaire en croissance.[2] La copolymérisation d'un macromonomère avec un monomère conventionnel permet d'obtenir des copolymères greffés (cas (a), *Schéma I-3*). Cependant, la répartition des greffons n'est pas régulière en raison des rapports de réactivité différents des comonomères.[2] L'homopolymérisation des macromonomères conduit, quant-à-elle, à des polymacromonomères possédant une densité de greffons extrêmement importante puisque chaque unité constitutive porte une chaîne polymère (cas (b), *Schéma I-3*).

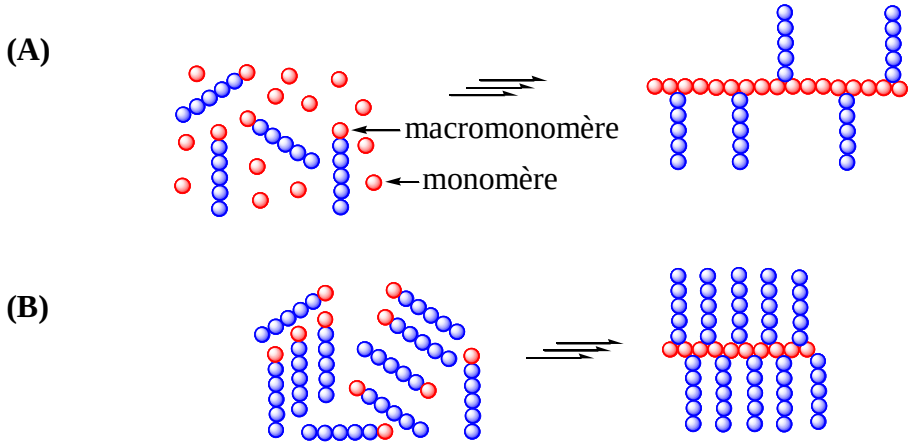


Schéma I-3 : Représentation schématique de (A) la copolymérisation d'un macromonomère avec un comonomère conventionnel conduisant à un copolymère greffé, (B) l'homopolymérisation de macromonomères conduisant à un polymacromonomère.

La méthode *grafting through* est généralement la plus utilisée, car elle présente l'avantage de pouvoir contrôler à la fois la longueur du squelette et des greffons ainsi

que la densité des greffons. La combinaison entre la stratégie *grafting through* et des techniques de polymérisation vivante ou contrôlée permet donc l'obtention de structures finales bien définies et dont la taille de chaque élément peut être modulée.[8]

Ces dernières années, le développement d'amorceurs bien définis à base de molybdène (Mo) et de ruthénium (Ru) a fait de la polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP pour *Ring-Opening Metathesis Polymerization*) une technique efficace pour la polymérisation de composés cycliques insaturés présentant une tension de cycle élevée tels que le norbornène (NB), l'oxanorbornène (oxaNB), le cyclobutène (CB) ou encore le cycloocta-1,5-diène (COD).[9] Des réactions de transfert de chaîne et de terminaison[9,10] négligeables pour ces systèmes de polymérisation ont permis la synthèse d'homopolymères, de copolymères à blocs ou encore de copolymères greffés de faibles dispersités, et avec un contrôle précis de la nature des extrémités de chaînes.

Un interêt de plus en plus important se porte aujourd'hui sur les polyesters aliphatiques en raison de leurs propriétés de biodégradabilité et de biocompatibilité, conduisant à nombre d'applications pour ces polymères, notamment dans les domaines de la médecine et de la pharmacie.[11] Les polyesters sont principalement synthétisés par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'esters cycliques permettant d'obtenir des polymères de masses molaires contrôlées et possédant des extrémités de chaînes bien définies.[12]

Dans ce chapitre bibliographique, nous introduisons, dans un premier temps, la ROMP et la ROP, pour ensuite décrire les exemples de synthèse de copolymères greffés à greffons polyesters où les squelettes ont été obtenus par ROMP de dérivés NB, oxaNB et COD et les greffons par ROP d'esters cycliques. La combinaison de la ROMP et de la ROP a permis de synthétiser des copolymères greffés avec un contrôle unique sur les masses molaires moyennes, la dispersité et sur la fonctionalisation des extrémités de chaînes.

I. La ROMP et la ROP : Vers la synthèse de matériaux polymères à structure contrôlée

I.1. La polymérisation par ouverture de cycle par métathèse

I.1.1. Introduction

La polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (du grec metàthêsis, metà : changer ; thesis : place) ou ROMP[13,14] pour *Ring-Opening Metathesis Polymerization* est une réaction impliquant la rupture puis la formation de doubles liaisons avec ouverture simultanée des monomères cycliques insaturés.[15-17] Ainsi, la quantité d'insaturations est conservée et les polymères résultants sont constitués d'unités de répétition contenant des doubles liaisons carbone-carbone (C=C) (*Schéma I-4*). Cette réaction, qui nécessite la présence d'un amorceur formé d'un complexe de métal de transition et de ligands, a connu un essor important depuis le développement d'amorceurs bien définis permettant la synthèse de polymères d'architectures complexes possédant des groupes fonctionnels.[18]

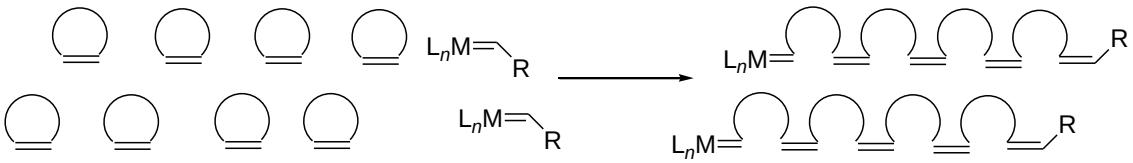


Schéma I-4 : Principe de formation de macromolécules par ROMP[13,14].

Les monomères cycliques les plus couramment polymérisés par ROMP sont les dérivés du NB, de l'oxaNB, du cyclopentène (Cp), du COD ou encore du CB (*Schéma I-5*).[19] Ces composés cycliques présentent une tension de cycle élevée et vont pouvoir s'ouvrir par libération de celle-ci, ce qui amène, en bilan, à une perte d'énergie du système ($\Delta G < 0$).

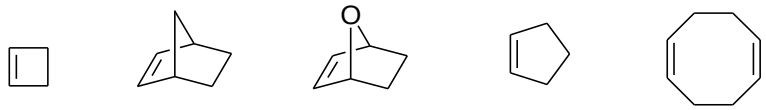


Schéma I-5 : Structures de composés cycliques polymérisables par ROMP.

I.1.2. Aspects mécanistique et cinétique.

Le mécanisme de la réaction de métathèse a été élucidé en 1971 par Hérisson et Chauvin.[20] Appliqué à la ROMP, l'amorçage se fait par coordination entre le métal de transition de l'amorceur et la double liaison du composé cyclique suivie d'une addition et d'une rétroaddition [2+2] pour former un premier intermédiaire réactionnel métal alkylidène (carbène) acyclique. Au cours de la propagation, celui-ci va ensuite réagir à son tour, de la même manière que précédemment, sur le monomère cyclique pour former des chaînes macromoléculaires en croissance. La polymérisation se termine par l'ajout d'une espèce chimique capable de désactiver les extrémités de chaînes macromoléculaires (*Schéma I-6*).

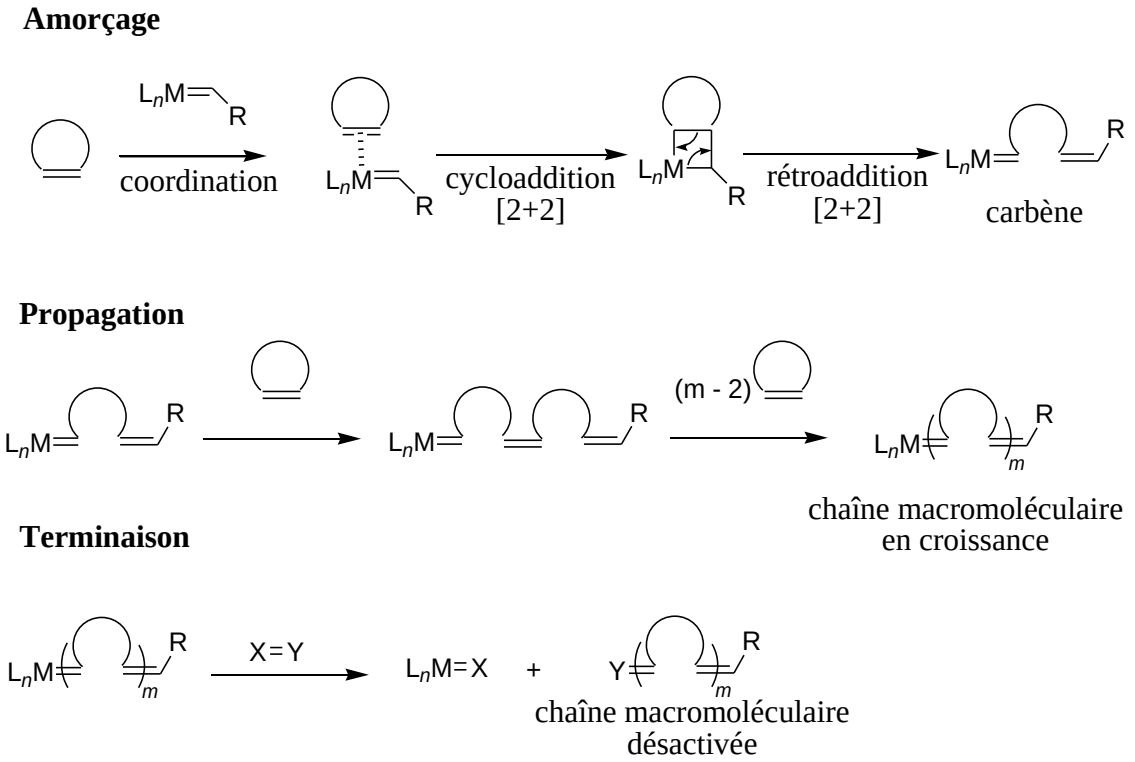


Schéma I-6 : Mécanisme de la ROMP.

La polymérisation par ROMP est souvent accompagnée de réactions de transfert de chaînes, intermoléculaire et intramoléculaire, comme illustré dans le *Schéma I-7*. Dans le cas de réactions de transfert de chaînes intermoléculaire, une chaîne macromoléculaire ayant un groupement carbène actif sur son extrémité réagit avec une double liaison d'une autre chaîne macromoléculaire avec, pour conséquence, l'obtention simultanée de chaînes macromoléculaires de masses molaires plus élevées et moins élevées tout en conservant le même nombre total de chaînes polymères. Au cours de réactions de transfert de chaînes intramoléculaire (*rétro-scission*), l'extrémité carbène

d'une chaîne macromoléculaire réagit sur une double liaison en son sein, ce qui conduit à une chaîne macromoléculaire ayant une masse molaire moins élevée ainsi qu'à un oligomère cyclique. Ces réactions de transfert de chaînes intermoléculaire et/ou intramoléculaire ont pour conséquence d'augmenter l'hétérogénéité de la longueur des chaînes macromoléculaires et donc la dispersité du polymère formé. Ainsi, il est nécessaire de minimiser ces réactions de transfert pour aboutir à des structures bien définies et à une polymérisation contrôlée.

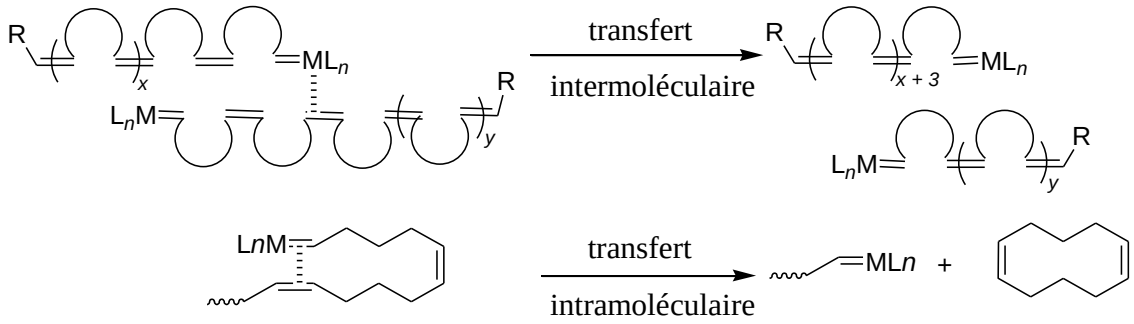


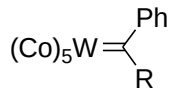
Schéma I-7 : Représentation des réactions de transferts intramoléculaire et intermoléculaire se produisant au cours des ROMP.

De plus, pour que la ROMP soit considérée comme une polymérisation contrôlée, d'autres paramétres doivent être considérés, tels que : un amorçage complet et rapide par rapport à la propagation, avec un rapport k_i/k_p élevé (où k_p représente la constante de vitesse de propagation et k_i représente la constante de vitesse d'amorçage), une relation linéaire entre le degré de polymérisation moyen en nombre ($\overline{DP_n}$) et le taux de conversion du monomère ainsi que l'obtention de polymères présentant de faibles dispersité ($Đ_M < 1,5$).[21,22] Ainsi, en supposant une conversion totale de monomère en polymère, des architectures macromoléculaires bien définies, dont la masse molaire moyenne en nombre ($\overline{M_n}$) peut être modulée par le rapport initial $[Monomère]_0/[Amorceur]_0$ ($[M]_0/[A]_0$), doivent être obtenues. De plus, des architectures macromoléculaires telles que des copolymères à blocs, des copolymères greffés ou encore des (co)polymères fonctionnalisés peuvent être synthétisées.[23] Lorsque l'on tient compte du mécanisme de la ROMP et notamment du fait que la ROMP reste une réaction reversible, avec l'existence d'un équilibre ouverture – fermeture de cycle, il devient évident que des amorceurs de ROMP bien définis sont nécessaires pour satisfaire aux exigences précitées.

I.1.3. Les amorceurs de ROMP : des systèmes multi-composants aux amorceurs bien définis

Les premières études de ROMP ont été effectuées à partir de systèmes catalytiques multi-composants conduisant à des espèces actives de structure non définie tels que $WCl_6/SnBu_4$,[24] $MoCl_5/Et_3Al$,[25] Re_2O_7/Al_2Cl_3,[26,27]…. Cependant, l'utilisation de ces systèmes catalytiques en tant qu'amorceurs de ROMP n'a pas conduit à des polymères de structure contrôlée en raison, d'une part, de la formation de plusieurs intermédiaires réactionnels, conduisant à l'existence de plusieurs espèces actives et non actives favorisant la croissance des chaînes macromoléculaires indépendamment les unes des autres et, d'autre part, de la faible vitesse d'amorçage par rapport à la vitesse de propagation associée à l'existence de réactions de transfert de chaînes.

Le premier exemple d'utilisation d'amorceurs bien définis a été rapporté par Katz *et al.*[28,29] Ils ont utilisé les amorceurs A1 et A2, à base de tungstène (W) (*Schéma I-8*) pour la ROMP du CB, du COD ou encore du NB. Bien qu'ait été obtenu un certain contrôle sur les $\overline{M_n}$ des polymères synthétisés, des dispersités ($Đ_M$) relativement élevées ont été observées ($Đ_M > 1{,}85$), dû à un amorçage incomplet et à la présence de nombreuses réactions de transfert de chaîne.

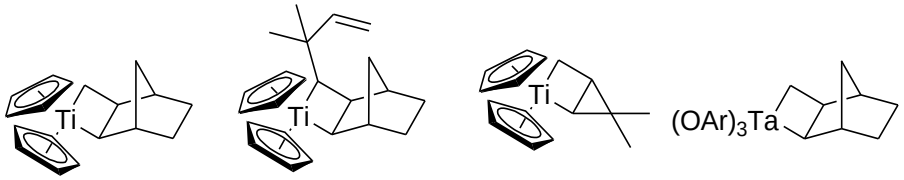


A1 : R = Ph
A2 : R = OCH_3

Schéma I-8 : Structures des premiers amorceurs bien définis à base de tungstène A1 et A2, utilisés en ROMP.

Les bis(cyclopentadiènyl)titanacyclobutanes A3 et A4 (*Schéma I-9*), premiers amorceurs de ROMP bien définis à base de titane (Ti) synthétisés par Gilliom *et al.*[30,31] ont permis d'obtenir des espèces actives parfaitement définies. L'utilisation des amorceurs A3 et A4 a conduit à des polynorbornènes (PNB) ayant des dispersités faibles ($Đ_M \leq 1{,}1$), avec des masses molaires moyennes en nombre déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplé à un detecteur indice de réfraction ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$), augmentant linéairement avec la consommation du monomère. Des copolymères à blocs avec des dispersités étroites ont également pu être obtenus en utilisant le complexe A5.[32] L'amorceur A6, à base de tantale (Ta) (*Schéma I-9*) a également permis de polymériser le NB de façon contrôlée.[33] Cependant, l'utilisation

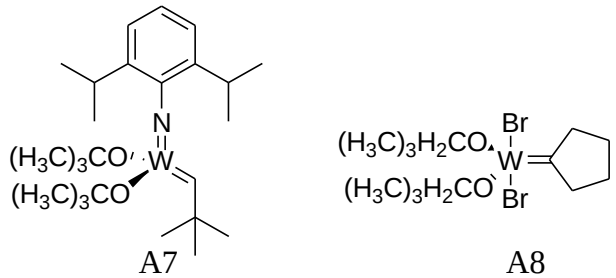
des amorceurs à base de Ti et de Ta est restée limitée pour la ROMP en raison de leur incompatibilité avec la plupart des groupements fonctionnels contenant des hétéroatomes.



A3 A4 A5 A6

Schéma I-9 : Structures des premiers amorceurs de type titanacyclobutane A3, A4 et A5 et tantalacyclobutane A6 utilisés en ROMP.

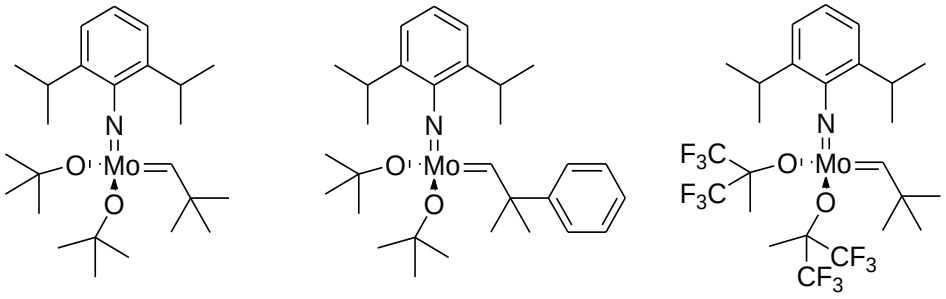
Des amorceurs de tungstène (W) (*Schéma I-10*) ont également été utilisés en ROMP. Ces amorceurs ont permis de polymériser le NB de façon contrôlée.[34] Néanmoins, ces amorceurs se sont seulement révélés tolérants envers les groupements esters.[35]



A7 A8

Schéma I-10 : Structures des amorceurs à base de tungstène A7 et A8 utilisés en ROMP.

La synthèse par Schrock et son équipe de complexes alkylidènes à base de Mo (*Schéma I-11*), tolérants envers une plus large gamme de monomères fonctionnalisés par des groupements tels que les esters, amides, halogénures, acétals et actifs en ROMP a permis d'élargir considérablement la gamme de monomères polymérisables. Ainsi, les amorceurs de Schrock 1, 2 et 3 (*Schéma I-11*) ont été largement utilisés pour la polymérisation de dérivés NB, oxaNB, CB ou encore Cp fonctionnalisés.[36-39] De plus, ces amorceurs à base de Mo ont la capacité de produire des polymères stéréoréguliers.[40] Cependant, étant très sensibles aux espèces protiques et à l'air, ces amorceurs necessitent des conditions de manipulation très drastiques.



Schrock 1 Schrock 2 Schrock 3

Schéma I-11 : Structures des amorceurs de Schrock 1, Schrock 2 et Schrock 3 utilisés en ROMP.

Les amorceurs à base de Ru, développés par Grubbs, en raison de leur tolérance à l'eau et vis-à-vis d'un grand nombre de groupements fonctionnels, permettent de polymériser une très large gamme de monomères et sont, par conséquent, actuellement les plus utilisés en ROMP. L'amorceur de Grubbs 1 (G1) (*Schéma I-12*) a ainsi été largement utilisé pour la synthèse de polymères fonctionnels.[41-43] L'introduction de ligands carbènes *N*-hétérocycliques (NHC) a conduit à une plus grande stabilité ainsi qu'à une plus grande réactivité des amorceurs.[44] Une série d'amorceurs à base de Ru avec des ligands NHC a donc été synthétisée (*Schéma I-12*) dans le but de fournir des amorceurs très réactifs en ROMP. Les amorceurs de Grubbs 2 (G2) et Hoveyda Grubbs 2 (HG2) ont cependant fourni, dans la plupart des cas, des polymères de masses molaires non contrôlées et de dispersités élevées. Ce comportement a été attribué à des vitesses d'amorçage faibles par rapport aux vitesses de propagation (k_p/k_i élevé) ainsi qu'aux réactions secondaires de transfert de chaînes.[41-43,45,46] Les amorceurs de Grubbs 3 (G3) et Grubbs 3' (G3') *(Schéma I-12),* possédant des ligands de type pyridine ont permis un amorçage rapide en ROMP tout en conservant une réactivité élevée.[46-48] Ainsi, ces amorceurs permettent de polymériser de façon contrôlée la plupart des monomères usuels fonctionnalisés, tels que les dérivés du NB et de l'oxaNB**,** ce qui en fait des amorceurs de choix en ROMP et sont, par conséquent, les plus largement utilisés à l'heure actuelle.

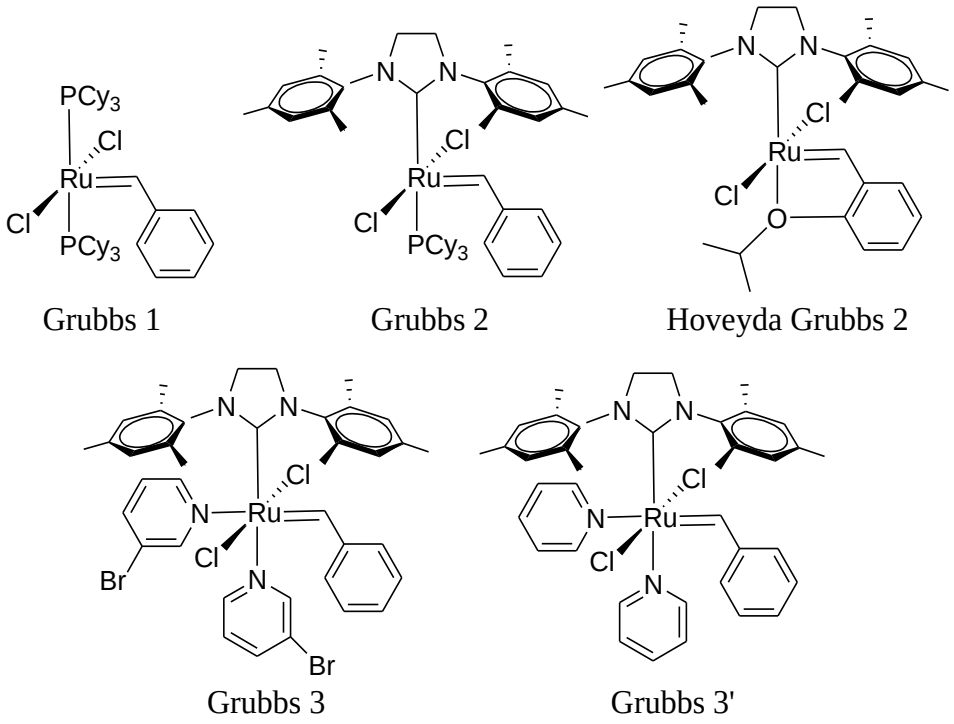


Schéma I-12 : Structures des amorceurs de Grubbs et Hoveyda Grubbs utilisés en ROMP.

I.2. La polymérisation par ROP appliquée aux lactides et aux lactones

I.2.1. Introduction

La ROP est une technique permettant la polymérisation de composés cycliques tels que les carbonates ou les esters cycliques (lactones) possédant une tension de cycle suffisamment élevée. Parmi ces composés cycliques, de nombreux travaux ont été menés sur la ROP du 1,3-triméthylène carbonate (TMC), du lactide (LA), de la δ-valérolactone (δ-VL), de l'ε-caprolactone (ε-CL) ou encore de la β-butyrolactone (β-BL) (*Schéma I-13*),[49-52] très réactifs en ROP.

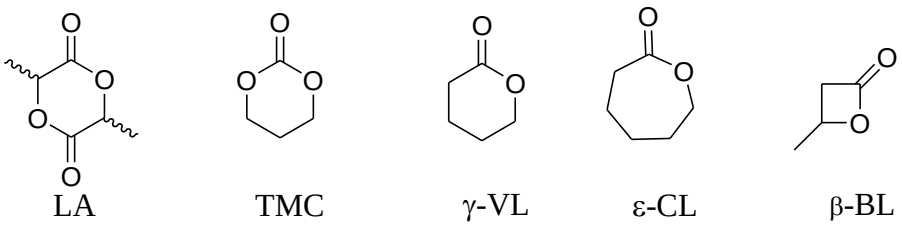
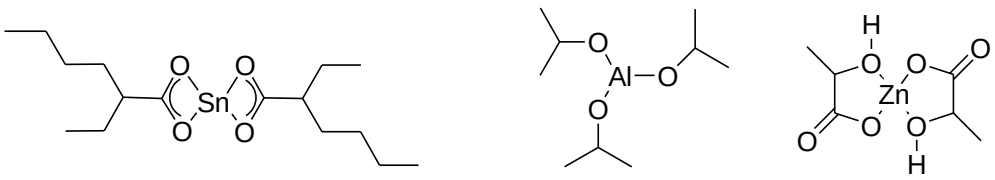


Schéma I-13 : Structures de composés cycliques polymérisables par ROP.

La ROP s'effectue en présence d'un catalyseur et d'un amorceur qui est généralement une espèce nucléophile (alcool, thiol, ...). Selon la nature du catalyseur et des conditions de réaction, il est possible d'accéder par ROP à des polyesters et polycarbonates de structure parfaitement contrôlée. Depuis les travaux de Kleine[53] dans les années 1950, la ROP d'esters cycliques en présence de systèmes catalytiques à base de métaux a été largement étudiée et de nombreuses études ont été menées pour élucider les mécanismes en fonction du système catalytique utilisé. Parmis les systèmes catalytiques synthétisés,[54] le bis(2-éthylhexanoate) d'étain ($Sn(Oct)_2$) (*Schéma I-14*) s'est révélé être très actif en ROP et a permis la synthèse de polymères de masses molaires élevées.[54] Bien que $Sn(Oct)_2$ soit accepté comme un additif alimentaire par la Food Drug Administration (FDA),[55] la toxicité associée à la plupart des composés de l'étain est un inconvénient considérable dans le cas d'applications biomédicales. Des amorceurs à base d'aluminium (Al) comme l'isopropoxyde d'aluminium ($Al(OiPr)_3$) (*Schéma I-14*) ont également été utilisés.[54] Ces amorceurs se sont révélées être moins actifs en ROP que les systèmes catalytiques à base d'étain, ce qui a limité leur utilisation. Les dérivés à base de zinc (Zn) combiné à une espece nucléophile ont donc fait l'objet d'un interêt particulier pour être utilisés en tant que système catalytique potentiellement non toxiques. Ces systèmes catalytiques ont révélé une activité proche de celle des amorceurs à base d'aluminium et les meilleurs résultats ont été obtenus pour le lactate de zinc ($Zn(Lact)_2$) (*Schéma I-14*).[56,57]



$Sn(Oct)_2$ $Al(Oi\text{-}Pr)_3$ $Zn(Lact)_2$

Schéma I-14 : Structures du bis(2-éthylhexanoate d'étain), de l'isopropoxyde d'aluminium et du lactate de zinc utilisés en ROP.

En raison des nombreuses applications des matériaux polyesters dans l'industrie plastique et plus particulièrement dans les domaines du biomédical et de la microelectronique, de nombreux efforts ont été menés pour développer des catalyseurs exempts de métaux de transition. La première étude de ROP organocatalysée a été rapportée par Nederberg *et al.*[58,59], qui ont utilisé la 4-(*N*,*N*-diméthylamino)pyridine (DMAP) (*Schéma I-15*) comme catalyseur pour la ROP du LA, leur permettant d'obtenir des polylactides (PLA) de degrés de polymérisation moyens en nombre mesurés par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du proton ($\overline{DP_{n,RMN}}$)

allant jusqu'à 120 pour une dispersité de 1,14. S'inspirant des travaux de Hedrick,[58,59] l'activité en ROP de nombreuses autres bases nucléophiles a été étudiée. Des résultats probants ont été obtenus pour la famille des carbènes NHC (*Schéma I-15*),[60,61,62] qui ont pu être utilisés pour une large gamme de monomères comme les lactones[63,64] ou encore les carbonates cycliques.[65] Ces catalyseurs se sont notamment révélés très actifs pour la ROP du LA où des conversions de 88% ont pu être atteintes en polymérisant 200 équivalents de LA par rapport à l'amorceur ($[LA]_0/[A]_0 = 200$).[66] Cependant, ces espèces sont très sensibles à l'air avec une désactivation du catalyseur en présence d'eau qui conduit à des réactivités plus faibles et à des problèmes de stockage à long terme. La génération de carbènes NHC *in-situ*[67-69] a permis de pallier à ces limitations. Néammoins, leur difficulté de synthèse a amené à considérer d'autres familles de composés. L'utilisation de *superbases* organiques telles que les guanidines comme le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBD), le 1,8-diazobicyclo[5.4.0]-undéc-7-ène (DBU), les bases phosphorées ou encore les acides organiques, commercialement disponibles, ont permis de rendre la ROP plus accessible en raison de leur haute activité en ROP.[70] L'utilisation de catalyseurs organiques permet également d'effectuer les ROP à des températures proches de la température ambiante et de s'affranchir de toute trace de métaux dans les polymères finaux. De plus, ces catalyseurs peuvent être facilement éliminés en fin de réaction par simple précipitation ou par piégeage dans des résines.

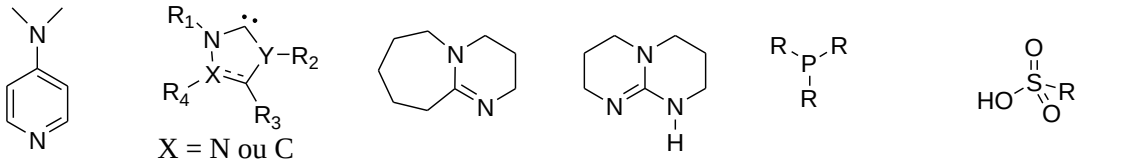


Schéma I-15 : Structures de catalyseurs organiques couramment utilisés pour la ROP organocatalysée.

I.2.2. Aspects mécanistique et cinétique

I.2.2.1. *ROP catalysée par les métaux de transition*

Les premières études sur les mécanismes mis en jeu lors des ROPs d'esters cycliques ont été menées à partir des années 1970 par Dittrich et Schulz[71] qui ont proposé un mécanisme de coordination-insertion en 3 étapes, avec dans un premier temps, la coordination du monomère avec le centre métallique suivie de son insertion

dans l'une des liaisons alcoolate par addition nucléophile du groupement alcoxy sur le carbone d'un groupement carbonyle. L'ouverture du cycle intervient ensuite par clivage acyle-oxygène (*Schéma I-16*). La première preuve expérimentale d'un tel mécanisme a été rapportée par Kricheldorf[72] et Teyssié[73] par analyse par spectroscopie infra rouge (IR) et par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C) et du proton (RMN ^{1}H) sur les intermédiaires réactionnels lors de la ROP de lactones à partir d'$Al(OiPr)_3$. Des études expérimentales[54,74,75] et théoriques[76,77] plus récentes ont permis de confirmer ce mécanisme de coordination-insertion. Le caractère contrôlé des ROP a également été mis en évidence par l'évolution linéaire des $\overline{DP_n}$ en fonction du rapport initial $[M]_0/[A]_0$.[73] De plus, l'influence des substituants et de l'encombrement autour du centre métallique sur l'activité des systèmes catalytiques à base d'aluminium a été observé, avec une augmentation de l'activité catalytique pour les trialkoxydes d'aluminium par rapport aux monoalkoxydes d'aluminium.[78]

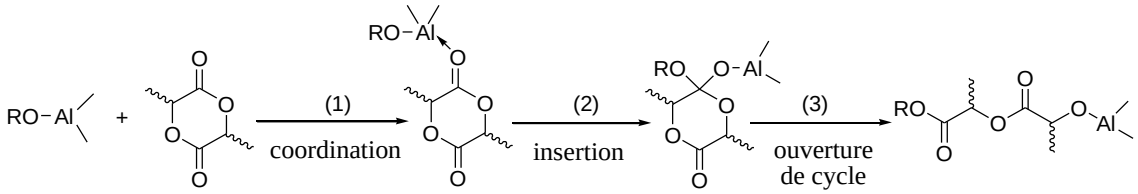


Schéma I-16 : Mécanisme de la ROP catalysée par des alcoxydes d'aluminium.

Les systèmes catalytiques à base d'étain comme $Sn(Oct)_2$ de réactivité plus élevée que ceux à base d'aluminium se sont révélés être encore plus actifs et ont permis un meilleur contrôle des polymérisations lorsqu'ils ont été combinés à un composé protique comme, par exemple, un alcool. Ici aussi, un mécanisme par coordination-insertion est le plus communément admis (*Schéma I-17*).[78-82] L'amorçage et la propagation lors des polymérisations étant, dans le cas présent, assuré par les intermédiaires réactionnels, formés *in-situe*, à partir des réactions entre les espèces protiques (ici, un alcool ROH) et les intermédiaires réactionnels à base d'étain (*Schéma I-17, 1, 2, 3 et 7).* Il est également généralement admis que les impuretés présentes dans le milieu (alcools, eau, …) peuvent agir en tant que co-amorceur, en particulier lorsque $Sn(Oct)_2$ est utilisé sans composé protique. Enfin, outre leur implication dans l'amorçage des polymérisations, les espèces protiques peuvent également être impliquées dans des réactions de transfert de chaînes sur la chaîne en croissance (*Schéma I-17, 4, 5, 8 et 9)* et de terminaison (*Schéma I-17, 6 et 10)* (réaction secondaire à la polymérisation). Il s'ensuit donc une perte sur le contrôle des polymérisations, d'où l'importance d'optimiser le rapport entre l'espèce protique et le catalyseur.[79]

$$Sn(Oct)_2 + ROH \rightleftharpoons OctSnOR + OctH \quad (1)$$

$$OctSnOR + ROH \rightleftharpoons Sn(OR)_2 + OctH \quad (2)$$

$$..{-}SnOR + nLA \rightleftharpoons ..{-}SnO{-}(LA)_n{-}R \quad (3)$$

$$..{-}SnO{-}(LA)_n{-}R + OctH \rightleftharpoons ..{-}SnOct + HO{-}(LA)_n{-}R \quad (4)$$

$$..{-}SnO{-}(LA)_n{-}R + ROH \rightleftharpoons ..{-}SnOR + HO{-}(LA)_n{-}R \quad (5)$$

$$..{-}Sn{-}(LA)_n{-}R + OctH \rightarrow ..{-}SnOH + Oct{-}(LA)_n{-}R \quad (6)$$

$$..{-}SnOH + nLA \rightleftharpoons ..{-}SnO{-}(LA)_n{-}H \quad (7)$$

$$..{-}SnO{-}(LA)_n{-}H + OctH \rightleftharpoons ..{-}SnOct + HO{-}(LA)_n{-}H \quad (8)$$

$$..{-}SnO{-}(LA)_n{-}H + ROH \rightleftharpoons ..{-}SnOR + HO{-}(LA)_n{-}H \quad (9)$$

$$..{-}SnO{-}(LA)_n{-}H + OctH \rightarrow ..{-}SnOH + Oct{-}(LA)_n{-}H \quad (10)$$

d'autres réactions possibles impliquant OctSnOH (par exemple, la formation des distannoxanes : OctSnOSnOct) ont été omises.

Schéma I-17 : Mécanisme proposé par Penczek[79] pour la ROP du lactide catalysée par $Sn(Oct)_2$.

Comparativement aux systèmes catalytiques à base d'aluminium et d'étain, le mécanisme de la ROP en présence d'un catalyseur à base de zinc a été assez peu étudié. La combinaison du catalyseur $Zn(Lact)_2$ en présence d'un alcool primaire a permis d'augmenter le contrôle des polymérisations ainsi que l'activité du catalyseur comme observé dans le cas de $Sn(Oct)_2$,[83] suggérant un mécanisme de polymérisation analogue à celui observé lors de l'utilisation de $Sn(Oct)_2$.

Au cours des polymérisations, le contrôle sur les masses molaires est influencé par le rapport k_p/k_i mais aussi par des réactions secondaires de transestérification des chaînes en croissance pouvant intervenir durant la polymérisation. Ces réactions de transestérification peuvent se produire de façon intramoléculaire, ce qui conduit à des espèces cycliques (formation de macrocycles) ou de façon intermoléculaire (redistribution des chaînes) (*Schéma I-18*).[84,85] Ainsi, l'ensemble de ces réactions secondaires donnent lieu à une augmentation des valeurs des dispersités des polymères obtenus. Toutefois, les proportions de ces réactions de transfert dépendent fortement du catalyseur.[72,84,85] Des réactions secondaires se produisent dès le début avec $Sn(Oct)_2$

alors qu'elles interviennent à des conversions élevées avec Al(O-*i*Pr)$_3$, conduisant à des dispersités plus faibles.[55,74]

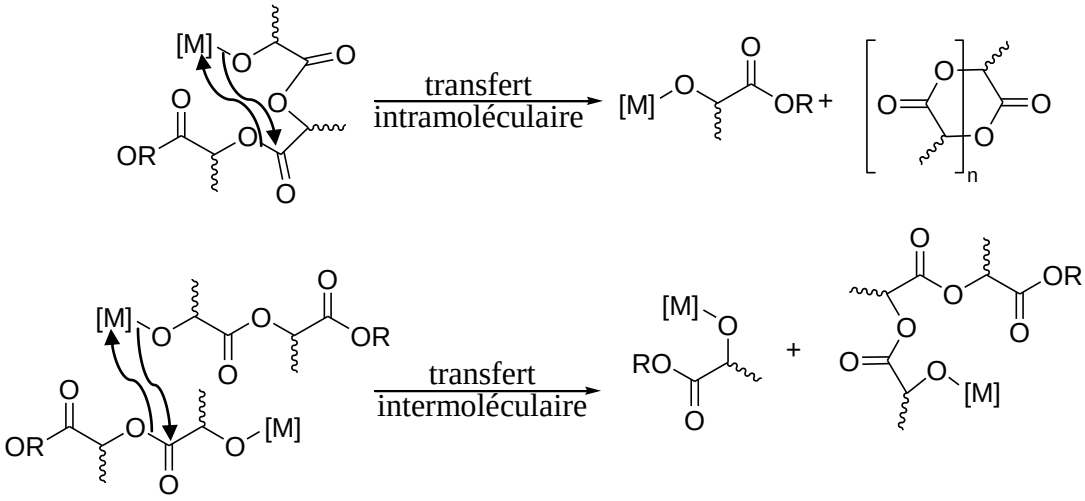


Schéma I-18 : Représentation des réactions secondaires de transestérification intramoléculaire et intermoléculaire se produisant au cours des ROPs.

La ROP catalysée par les métaux de transition présentant un mécanisme de coordination-insertion comme décrit ci-dessus est couramment utilisée car elle permet de polymériser une très grande variété de monomères cycliques tels que les lactones, les carbonates ou encore les dérivés phosphorés pour obtenir, en optimisant les conditions de réaction (choix du catalyseur, température, …), des polymères pouvant atteindre de très hautes masses molaires avec une distribution étroite.

II.2.2.1. *ROP organocatalysée*

Le développement de la ROP organocatalysée a permis d'accéder à de nouveaux catalyseurs induisant un mécanisme de polymérisation différent de celui observé pour les catalyseurs organométalliques. De plus, l'activité, la sélectivité, ainsi que le mécanisme des polymérisations dépend directement du catalyseur utilisé. Ainsi, le comportement en ROP d'un ester cyclique ou encore d'un carbonate pourra être radicalement différent d'un catalyseur à un autre. La DMAP est le premier catalyseur organique à avoir été utilisé pour la ROP. Nederberg *et al.*[58,59] ont étudié son comportement lors de la polymérisation du LA. Les polymérisations ont été effectuées en présence d'amorceurs de type alcool primaire ou secondaire. De faibles conversions (conv) de LA ont été observées pour des rapports $[DMAP]_0/[OH]_0$ de l'ordre de 0,1, mais l'augmentation de la concentration en DMAP a permis d'obtenir des conversions quantitatives de LA en PLA (conv = 100% pour un rapport

$[LA]_0/[DMAP]_0/[OH]_0 = 30/2/1)$. De plus, les polymères ont été obtenus avec de faibles polydipersités et celles-ci ainsi que les masses molaires moyennes n'ont pas varié pour les temps de réactions plus longs, indiquant l'absence de réactions de transestérification secondaires à la polymérisation. La polymérisation en masse du LA a également pu être réalisée et a conduit à des PLA avec des ($\overline{M_n}$) expérimentales relativement proches des $\overline{M_n}$ théoriques. De plus, les polymères obtenus présentent de faibles dispersités. Le caractère contrôlé des ROP a également été mis en évidence par la variation linéaire des $\overline{M_n}$ en fonction du rapport $[LA]_0/[A]_0$. Du point de vue mécanistique, la polymérisation à partir de l'activation de l'amorceur est admise,[86] l'activation du monomère se produisant seulement si toutes les fonctionnalités hydroxyle sont activées (typiquement pour un rapport $[DMAP]_0/[ROH]_0 \geq 2$) (*Schéma I-19*). L'amorçage intervient par activation basique de l'alcool et peut également intervenir, pour un rapport initial $[DMAP]_0/[ROH]_0 \geq 2$, par attaque nucléophile sur un complexe du LA et de la DMAP. La polymérisation se produit par attaque nucléophile des groupements OH activés situés aux extrémités des chaînes PLA en croissance sur le LA. Une attaque nucléophile des groupements terminaux OH des chaînes PLA en croissances sur le LA activé par la DMAP est également possible pour un rapport $[DMAP]_0/[ROH]_0 \geq 2$. En raison de sa faible activité, l'usage de la DMAP est resté limité à des monomères très réactifs en ROP comme les dérivés du LA et les carbonates.

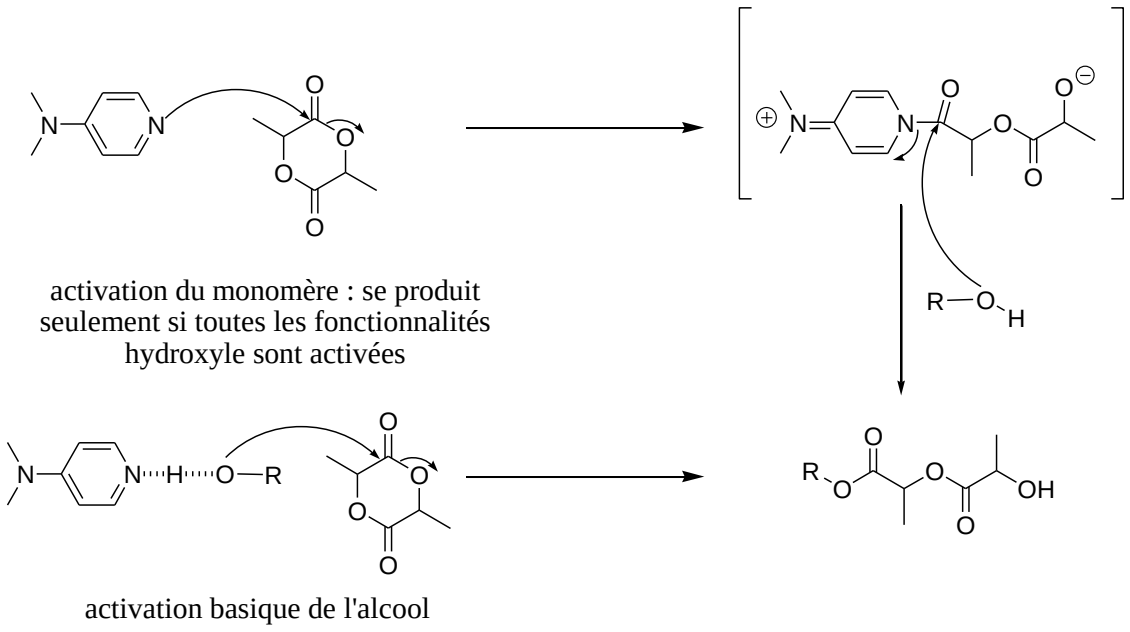


Schéma I-19 : Mécanisme proposé pour la ROP du LA catalysée par la DMAP.[86]

Plus récemment, l'utilisation de carbènes nucléophiles[60-66] et plus particulièrement de systèmes catalytiques bifonctionnels amine/thiourée[87] (*Schéma I-20*) et de *superbases* guanidine,[88,89] plus accessibles et plus facilement utilisables, ont permis, par leur activité élevée, d'élargir la gamme de monomères polymérisables par ROP organocatalysée.

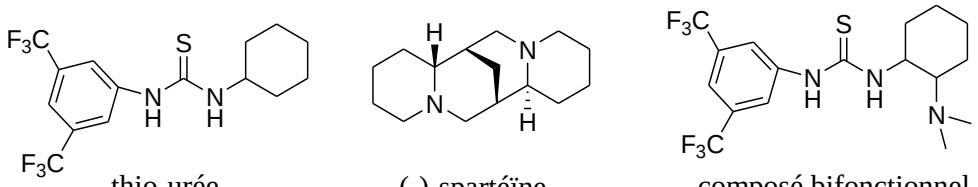


Schéma I-20 : Structures de composés utilisés en tant que (co)catalyseurs pour la ROP.

L'activité plus élevée du système catalytique amine/thio-urée par rapport à la DMAP s'explique par un mécanisme avec une activation simultanée du monomère, par liaison hydrogène, avec la thio-urée et de l'amorceur, également par liaison hydrogène, avec l'amine (*Schéma I-21*).

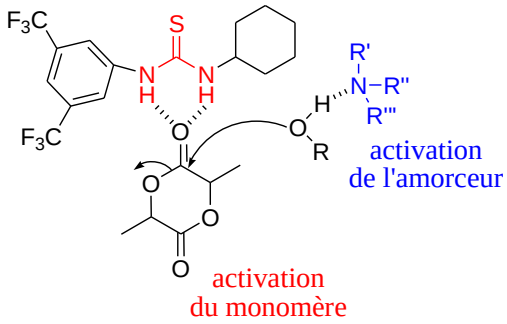


Schéma I-21 : Mécanisme de double activation proposé pour la ROP du LA catalysée par le système catalytique amine/thio-urée.

Ces systèmes catalytiques ont permis de polymériser du LA avec des conversions quantitatives et ceci, sans que soient observées des réactions secondaires de transestérifications sur les chaînes principales. Ce résultat a été expliqué par une activation préférentielle de l'ester cyclique par rapport aux esters aliphatiques des chaînes macromoléculaires en croissance[88] (reconnaissance supramoléculaire), ce qui en fait un système catalytique hautement sélectif en ROP. Des résultats similaires ont pu être observés pour la polymérisation d'esters cycliques dérivés d'acides glutarique[90] et malique[91] ainsi que pour des dérivés cycliques carbonate.[92,93] L'utilisation de l'amine (-)-spartéine (*Schéma I-20*) pour ces systèmes catalytiques s'est également révélée

efficace pour assurer un équilibre idéal entre réactivité et sélectivité.[88] Cependant, l'utilisation de systèmes catalytiques amine/thio-urée conduit à des polymérisations relativement lentes par rapport à celles catalysées par les carbènes.[87]

L'utilisation des *superbases* DBU et (*N*-méthyle)-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (MTBD), de basicité plus forte que la (-)-spartéine ont permis de polymériser du L-lactide (L-LA) à température ambiante sans la présence d'un co-catalyseur thio-urée.[89] Ces catalyseurs ont montré une activité très élevée avec des conversions du L-LA supérieures à 98% pour des rapports initiaux $[L\text{-}LA]_0/[A]_0$ de 500 avec des réactions de transestérifications secondaires intervenant seulement après des temps de réactions prolongés.[89] Bien que le DBU et le MTBD soient très efficaces pour catalyser la polymérisation du L-LA et des carbonates cycliques à six chaînons,[65,92] l'ajout d'un co-catalyseur a été nécessaire pour polymériser les lactones δ-VL et ε-CL.[89] Dans ces conditions, des conversions élevées des lactones (≥ 78%) ont ainsi pu être obtenues pour des rapports $[M]_0/[A]_0$ allant jusqu'à 200.[89]

Le TBD s'est révélée, parmi la famille des guanidines, le catalyseur le plus actif pour polymériser le LA avec des conversions de 95 % de LA obtenues après seulement 1 minute de réaction à température ambiante et ceci avec seulement 0,1% de catalyseur par rapport au LA (contre 0,5% et 1% dans le cas du MTBD et du DBU).[89,94] L'activité élevée du TBD comparativement au DBU et au MTBD s'explique par un mécanisme avec une activation simultanée du monomére et des fonctionnalités OH de l'amorceur et des chaînes en croissances par liaisons hydrogènes multiples avec le TBD (*Schémas I-22*).[95] Le TBD a aussi permis, de par sa haute activité, de polymériser des monomères présentant des tensions de cycles moins élevées avec de hautes conversions.[96-98] Cependant, la forte activité du catalyseur a également généré des réactions de transestérifications secondaires à la polymérisation, conduisant à un élargissement de la distribution des masses molaires avec le temps de réaction.[89] En revanche, le TBD s'est montrée moins active pour la ROP de lactones. Alors que la ROP du δ-VL en présence du TBD a permis d'aboutir à des conversions élevées pour des temps de réaction raisonnables, la ROP de l'ε-CL s'est accompagnée de réactions de transestérification à partir de conversions d'ε-CL de 75%, conduisant à une augmentation des valeurs des dispersités des polymères obtenus.[89]

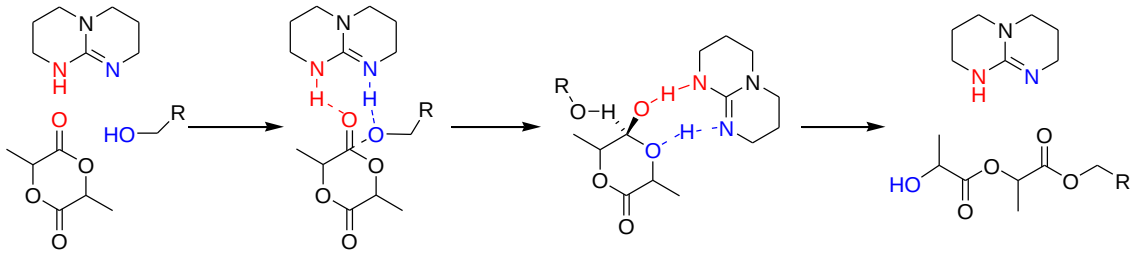


Schéma I-22 : Mécanisme de double activation proposé pour la ROP du LA catalysée par le TBD.[95]

La ROP catalysée par des phosphines basiques et des composés acides (*Schéma I-23*) a également été étudiée. Les phosphines basiques ont montré des activités similaires en ROP que les systèmes catalytiques précédents avec une activité plus forte pour les dérivés du LA et des carbonates comparé aux lactones.[99] Par contre, les catalyseurs acides ont montré une meilleure activité pour la ROP de lactones comme la δ-VL et l'ε-CL que pour la ROP de monomères diesters cycliques comme le LA, avec des activités comparables aux catalyseurs basiques les plus réactifs tout en gardant un excellent contrôle sur la structure des polymères obtenus. L'acide trifluorométhane sulfonique (TfOH) et l'acide méthane sulfonique (MsOH) se sont montrés très efficaces pour la ROP de lactones, notamment l'ε-CL,[100,101] ainsi que pour la ROP du TMC.[102] L'utilisation du diphénylphosphate (DPP) a également permis de polymériser la δ-VL et l'ε-CL avec de hautes conversions et de manière contrôlée.[103,104]

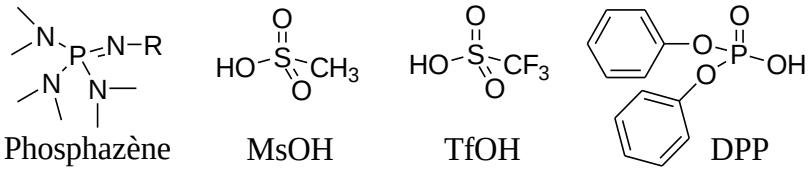


Schéma I-23 : Structures des catalyseurs basiques phosphazènes et de catalyseurs acides pour la ROP organocatalysée.

Au niveau du mécanisme (*Schéma I-24*), l'amorçage de la polymérisation s'effectue généralement par protonation du monomère suivie de l'attaque nucléophile de l'amorceur conduisant à l'ouverture de cycle. La propagation s'effectue ainsi de la même manière, par attaque nucléophile du groupement OH terminal des chaînes en croissance sur le monomère protoné.

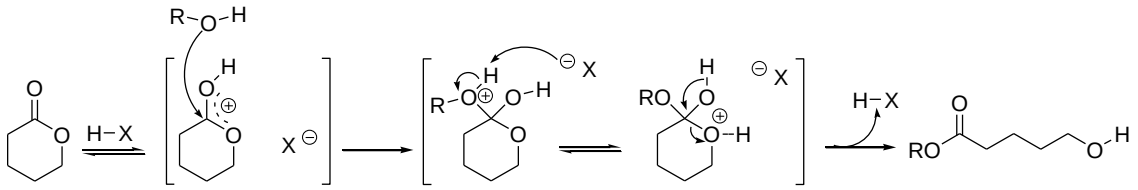


Schéma I-24 : Mécanisme proposé pour la ROP catalysée par des espèces acides.

Le choix de la nature du catalyseur de type métallique ou organique dépend de nombreux facteurs (*Tableau I-1*). Les catalyseurs à base de métaux de transition sont très utilisés pour la synthèse de polyesters de masses molaires élevées à partir de monomères de réactivité modérée en ROP. En revanche, de par leur accessibilité, leur haute activité en ROP et leur aptitude à catalyser la polymérisation d'une large gamme de monomères, l'utilisation de catalyseurs organiques offre une alternative efficace aux catalyseurs organométalliques. La possibilité d'effectuer les polymérisations à des températures proches de la température ambiante autorise l'utilisation d'amorceurs "fragiles" possédant des groupements fonctionnels sensibles à la chaleur. De plus, l'élimination facile des catalyseurs organiques par précipitation ou par piégeage dans des billes de résines, permet d'obtenir des polymères finaux compatibles avec des applications biologiques et biomédicales.

Tableau I-1 : ROP organocatalysée versus ROP catalysée par les métaux de transition.

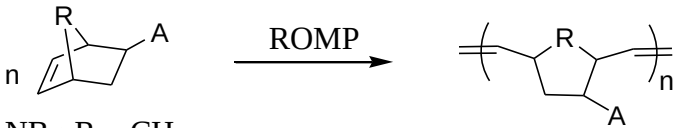
ROP organocatalysée	**ROP catalysée par les métaux de transition**
✓ Catalyseurs commerciaux ✓ Pas de résidus métalliques dans les polymères finaux ✓ Températures de réaction généralement proches de la température ambiante ✓ Elimination facile des catalyseurs ✓ Polymérisation d'une large gamme de monomères ✓ Possibilité d'atteindre des $\overline{M_n}$ élevées pour les monomères les plus réactifs	✓ Catalyseurs plus ou moins accessibles et souvent synthétisés au laboratoire ✓ Résidus métalliques dans les polymères finaux parfois difficiles à éliminer ✓ Températures de réaction parfois élevées ✓ Polymérisation d'une large gamme de monomères ✓ Possibilité d'atteindre des $\overline{M_n}$ élevées pour une large gamme de monomères

II. Copolymères greffés à squelette insaturé et à greffons polyester selon les méthodes *grafting from* et *grafting through* par combinaison ROMP/ROP

L'élaboration de copolymères greffés par combinaison de polymérisations contrôlées orthogonales a permis d'accéder à des architectures complexes avec des squelettes et des greffons de natures chimiques et de propriétés différentes. Ainsi, la synthèse de copolymères greffés par combinaison ROMP/ROP conduit à des architectures à squelette insaturé et à greffons polaires dont les propriétés peuvent être modulées en fonction de la structure du squelette, de la composition, de la nature et de la densité des greffons.

La synthèse de copolymères greffés à squelette insaturé et à greffons polyesters par combinaison ROMP/ROP est réalisée selon la stratégie *grafting from* ou la stratégie *grafting through*. Lorsque la stratégie *grafting from* est employée, le squelette est dans un premier temps synthétisé par ROMP d'un *inimer* ou d'un monomère possédant un groupement amorceur pour la ROP sous sa forme protégée. La croissance des greffons est ensuite effectuée à partir du squelette principal. La stratégie *grafting through* nécessite, quant-à-elle, la synthèse préalable d'un macromonomère fonctionnalisé par une extrémité polymérisable par ROMP, celui-ci est ensuite homopolymérisé ou copolymérisé avec un comonomère pour accéder à des copolymères greffés possédant des densités de greffons plus ou moins importantes.

Dans la plupart des cas, les motifs polymérisables en ROMP des *inimers* et des macromonomères sont des NB et des oxaNB, en raison de leur réactivité élevée[105] et de leur facilité d'accès (*Schéma I-25*).[106-108] Par contre, peu de travaux concernant la ROMP de composés CB ont été rapportés à ce jour,[36,42,109-117] principalement en raison de leur difficulté de synthèse.[118,119]



NB : R = CH_2
oxaNB : R = O
méthode *grafting from*, A : site amorceur
méthode *grafting through*, A : chaîne macromoléculaire

Schéma I-25 : Représentation schématique de la ROMP de NB et d'oxaNB possédant un site amorceur ou une chaîne macromoléculaire en position A.

Il est bien connu dans la bibliographie que la stéréochimie des dérivés NB et oxaNB influence grandement leur réactivité en ROMP,[120] les dérivés *exo*- possédant en général une plus grande réactivité.[120] Ainsi, une étude réalisée au Laboratoire sur des isomères *endo*- et *exo*- du 2-(norbornèn-5-yl)-4,4-diméthyl-5-oxazolone a démontré que, contrairement au composé *exo*-, l'isomère *endo*- ne s'homopolymérise pas.[121,122] Si, dans les études présentées dans ce chapitre, la stéréochimie des dérivés étudiés n'est pas précisée, il s'agit généralement de mélanges de stéréoisomères *endo*- et *exo*-.

II.1. Copolymères greffés possédant des greffons de nature identique poly(ε-caprolactone)

La première étude rapportée sur la synthèse de copolymères greffés à greffons poly(ε-caprolactone) (PCL) par combinaison ROMP/ROP a été réalisée par l'équipe de Jérôme.[123] Ils ont utilisé pour cela le NB et l'acétate de 5-norbornényle N1 (*Schéma I-26*) qu'ils ont, dans un premier temps, copolymérisé de manière statistique par ROMP dans le dichlorobenzène à 60°C en présence de l'amorceur [Ru]=CHSiMe$_3$, formé *in-situ*, pour conduire à des squelettes polynorbornène PNB-*co*-polyN1 de tailles et de compositions différentes pour des rapports $[NB]_0/[N1]_0$ allant de 0/100 à 94/6. Le contrôle des polymérisations a pu être mis en évidence en SEC par l'augmentation des $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ d'un facteur deux lorsque le rapport intial monomère/amorceur ($[M]_0/[[Ru]=CHSiMe_3]_0$) a été multiplié par deux. De plus, les dispersités obtenues pour l'ensemble des squelettes PNB-*co*-polyN1 sont restées faibles ($Đ_M \leq 1,4$).

NB N1

Schéma I-26 : Structures des précurseurs NB et de l'acétate de 5-norbornényle N1 copolymérisés de manière statistique par ROMP.

Un squelette PNB-*co*-polyN1 de masse molaire moyenne élevée ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 190 000g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,3) et contenant 5% molaire de groupements acétate a ensuite été utilisé comme macroamorceur pour polymériser l'ε-CL. Pour ce faire, les groupements acétate ont tout d'abord été convertis de manière quantitative en fonctionnalités OH par réaction avec du *n*-butyllithium (*n*-BuLi). Ces fonctionnalités OH ont ensuite été mises à réagir avec le triéthyl aluminium (Et_3Al) pour former un alcoxyde d'aluminium afin d'amorcer la ROP de l'ε-CL. Les auteurs ont ainsi obtenu un copolymère greffé poly-NB-*co*-poly-(N1-*g*-PCL) dont l'analyse en SEC a permis de

mettre en évidence la formation d'un copolymère greffé par un déplacement du chromatogramme vers les fortes masses molaires ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 301 000 g.mol^{-1}). L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) de ce copolymère greffé a montré une température de transition vitreuse (T_g) de -60°C et une température de fusion (T_f) de 60°C correspondant aux chaînes PCL semi-cristallines. D'après les auteurs, la T_f des chaînes PCL, probablement proche de la T_g du squelette PNB (observée aux alentours de 40 °C pour le squelette PNB-*co*-polyN1) a empêché l'observation de cette dernière.

Le comportement thermique du copolymère a aussi pu être étudié par analyse thermogravimétrique (ATG), où a été observée, dans un premier temps, la dégradation des greffons PCL à une température de 300°C et ensuite celle du squelette PNB à une température d'environ 400°C. L'analyse ATG a également permis de déterminer une composition molaire en PCL et en PNB (45% et 55% respectivement) en accord avec les valeurs mesurées par RMN ^{1}H.

Les mêmes auteurs ont rapporté la synthèse de copolymères greffés PNB-*g*-PCL par la méthode *grafting through*[124] en synthétisant des macromonomères PCL fonctionnalisés par une extrémité norbornène susceptible d'être polymérisée par ROMP à partir de l'*inimer* 2-hydroxyméthyl-5-norbormène **I1** (*Schéma I-27*).

I1

*Schéma I-27 : Structure de l'inimer 2-hydroxyméthyl-5-norbornène **I1** utilisé pour la synthèse des macromonomères PCL.*

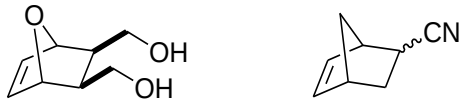
Les auteurs ont d'abord polymérisé de la même manière que précédemment l'ε-CL, afin d'obtenir des macromonomères I1-PCL de masses molaires moyennes bien définies de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ (étalonnage PCL) allant de 2 100 g.mol^{-1} à 9 600 g.mol^{-1} ($Đ_M \leq 1{,}20$). Les macromonomères obtenus ont, dans un premier temps, été copolymérisés avec le NB en présence du système catalytique [Ru(*p*-cymène)Cl$_2$]$_2$/PCy$_3$/Me$_3$SiCHN$_2$ dans le chlorobenzène, ce qui a permis d'obtenir des copolymères greffés à greffons PCL et à squelette PNB de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ allant jusqu'à 227 000 g.mol^{-1}. La composition PNB/PCL des copolymères greffés a pu être contrôlée en faisant varier le rapport initial [macromonomère]$_0$/[NB]$_0$. L'analyse par RMN ^{1}H des copolymères greffés a révélé une stéréochimie préférentiellement trans (80%) des doubles liaisons du squelette PNB.

La copolymérisation d'un macromonomère I1-PCL de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 9 600 g.mol^{-1} avec N1 *(Schéma I-26)*, moins réactif en ROMP que le NB, a également été réalisée en présence de [Ru]=CHSiMe$_3$, formé *in-situ*. Des copolymères greffés PNB-*g*-PCL de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ de l'ordre de 90 000 g.mol^{-1} ont été obtenus et présentent des dispersités plus faibles que celles obtenues lors de la copolymérisation des macromonomères avec le NB ($Đ_M \approx 1,5$ contre 2,4 pour des PNB-*g*-PCL issus de la copolymérisation avec le NB pour des copolymères greffés de masses molaires proches).

L'analyse en DSC des copolymères greffés synthétisés a permis de mettre en évidence deux T_g : une T_g de -60°C caractéristique des greffons PCL et une T_g de 45°C correspondant au squelette PNB. La cristallisation des greffons PCL n'a pas été observée. La caractérisation en ATG a montré un comportement intermédiaire, comparé à chacun des homopolymères, avec deux étapes de dégradation, la première correspondant aux greffons PCL et la deuxième au squelette PNB.

L'homopolymérisation des macromonomères à également été réalisée dans le but d'obtenir des copolymères greffés possédant une haute densité de greffons. Des polymacromonomères greffés ont ainsi été obtenus en polymérisant avec des conversions élevées des macromonomères I1-PCL de masses molaires moyenne de 2 900 g.mol^{-1} et de 9 600 g.mol^{-1}. Cette fois-ci, la taille du macromonomère et le rapport $[I1\text{-}PCL]_0/[[Ru]=CHSiMe_3]_0$ ont influencé les réactions de polymérisations. En effet, les conversions les plus élevées ont été obtenues pour les concentrations en macromonomères les plus élevées et pour les rapports $[I1\text{-}PCL]_0/[A]_0$ les plus faibles. Par exemple, un macromonomère I1-PCL ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 2 900 g.mol^{-1}) a pu être polymérisé avec une conversion de 90% pour une concentration initiale en macromonomère de 0,06 mol.L^{-1} et un rapport $[I1\text{-}PCL]_0/[A]_0$ de 3 contre 66% pour une concentration de 0,02 mol.L^{-1} pour un rapport initial identique. Les $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ augmentent avec les rapports $[I1\text{-}PCL]_0/[A]_0$ et la taille des macromonomères. De plus, les polymacromonomères obtenus présentent de faibles dispersités ($Đ_M < 1,2$).

L'équipe de Xie a obtenu des matériaux à mémoire de forme en copolymérisant des macromonomères PCL, synthétisés à partir de l'*exo,exo*-norbornène-2,3-diméthanol **I2** avec le monomère 5-cyano-norbornène **N2** (*Schéma I-28)*.[125]



I2 **N2**

*Schéma I-28 : Structures de l'exo,exo-norbornène-2,3-diméthanol **I2** et du 5-cyano-norbornène **N2**.*

Des macromonomères **I2-PCL$_{38}$** et **I2-PCL$_{76}$** de masses molaires moyennes en nombre mesurées par RMN ^{1}H ($\overline{M_{n,RMN}}$) de 4 500 g.mol^{-1} et 8 800 g.mol^{-1} ($Đ_M \leq 1,4$) ont, dans un premier temps, été synthétisés par ROP de l'ε-CL en utilisant **I2** comme amorceur et Sn(Oct)$_2$ comme catalyseur. La ROMP statistique des macromonomères **I2-PCL$_{38}$** et **I2-PCL$_{76}$** avec **N2** en présence de l'amorceur G2 a conduit à des copolymères greffés **polyN2-*co*-(PNB-*g*-PCL$_{38}$)** et **polyN2-*co*-(PNB-*g*-PCL$_{76}$)** possédant des $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ allant de 72 000 g.mol^{-1} ($Đ_M$ = 1,78) à 131 000 g.mol^{-1} ($Đ_M$ = 1,55). Cependant, les conversions obtenues n'excédent pas 50%, ce qui a été attribué, selon les auteurs, à la faible réactivité des extrémités norbornène encombrées des macromonomères I2-PCL$_n$ ainsi qu'au probable empoisonnement de l'amorceur par les groupements cyano du monomère **N2**.

La caractérisation d'un copolymère greffé **polyN2-*co*-(PNB-*g*-PCL$_{76}$)** de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 151 000 g.mol^{-1} en ATG a permis de révéler la présence de deux étapes de dégradation dont la première a été attribuée à la décomposition des greffons PCL entre 300 et 430°C. En revanche, pour un copolymère **polyN2-*co*-(PNB-*g*-PCL$_{38}$)** ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 72 000 g.mol^{-1}) possédant un plus faible pourcentage en PCL, une seule étape de dégradation intervenant à une température plus élevée a été observée. Des températures de transition thermique ont également pu être déterminées par DSC pour le copolymère greffé **polyN2-*co*-(PNB-*g*-PCL$_{76}$)** ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$= 151 000 g.mol^{-1}). Les auteurs ont ainsi obtenu une T_g à -42,1°C, une température correspondant à la cristallisation (T_c) de la phase PCL à 18°C et une T_f des zones cristallines PCL à 55,2°C.

La mémoire de forme du copolymère **polyN2-*co*-(PNB-*g*-PCL$_{76}$)** a été mise en évidence par une analyse mécanique dynamique où la chute rapide du module élastique (G') du copolymère en fonction de la température a notamment pu être observée.

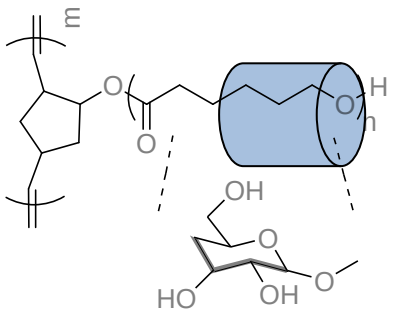
Dans le but d'obtenir des assemblages supramoléculaires, l'équipe de G. Qiao[126] a récemment rapporté la synthèse de copolymères greffés polypseudorotaxane de morphologie cylindrique en fixant, par inclusion-complexation, de l'α-cyclodextrine (α-CD) sur des copolymères greffés PNB-*g*-PCL. Les auteurs on tout d'abord polymérisé de manière contrôlée et avec des conversions élevées (> 95%) de l'ε-CL en présence de $Sn(Oct)_2$ à partir de l'*inimer* 5-norbornène-2-ol **I3** *(Schéma I-29)*, de façon à obtenir des macromonomères I3-PCL de masses molaires moyennes en nombre, mesurée par spectrométrie de masse par désorption-ionisation par laser assistée par matrice (MALDI-TOF) ($\overline{M_{n,MALDI}}$) allant de 2 100 g.mol^{-1} à 18 600 g.mol^{-1} ($Đ_M$ < 1,20).

I3

*Schéma I-29 : Structure de l'inimer 5-norbornène-2-ol **I3**, utilisé comme amorceur pour la synthèse des macromonomères I3-PCL.*

Les macromonomères I3-PCL, possédant une extrémité NB ont ensuite été polymérisés par ROMP à température ambiante en présence de l'amorceur G3'. Les auteurs ont ainsi synthétisé une gamme de copolymères greffés PNB-*g*-PCL à haute densité de greffons PCL avec un squelette de 200 unités NB pour des greffons PCL allant de 2 100 à 9 800 g.mol^{-1}. La ROMP du macromonomère I3-PCL de 18 600 g.mol^{-1} n'a cependant pas permis d'obtenir des conversions quantitatives du macromonomère en copolymère greffé (conv = 78% pour un rapport $[I3\text{-}PCL]_0/[G3']_0 = 200$).

Des copolymères greffés polypseudorotaxanes (*Schéma I-30*) ont ensuite été obtenus par inclusion-complexation de l'α-CD sur des copolymères greffés PNB-*g*-PCL. Les polypseudorotaxanes ainsi obtenus ont tout d'abord été caractérisés par RMN ^{1}H où l'apparition des signaux correspondant à l'α-CD a pu être observée. La valeur du rapport molaire α-CD/ε-CL passe de 0,26 à 0,18 pour des copolymères greffés PNB-*g*-PCL de masses molaires $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 418 000 g.mol^{-1} (**PNB_{200}-*g*-PCL_{20}**) et 1 346 000 g.mol^{-1} (**PNB_{200}-*g*-PCL_{34}**) pour un rapport molaire initial $[ε\text{-}CL]_0/[α\text{-}CD]_0$ de 1. Cet écart entre les rapports molaires observés et théoriques a été justifié par l'architecture spécifique des copolymères greffés, où l'encombrement stérique entre chaque greffon PCL est plus important que pour des PCL linéaires, pour lesquels des rapports molaires allant jusqu'à 0,69 ont été obtenus.



PNB-g-PCL_1-CDIs

Schéma I-30 : Structure des copolymères greffés polypseudorotaxanes obtenus par inclusion-complexation de l'α-CD sur les copolymères greffés PNB-g-PCL.

Le comportement thermique du macromonomère **I3-PCL_{20}**, du polypseudorotaxane linéaire correspondant **I3-PCL_{20}-CDICs** ainsi que celui du copolymère greffé **PNB_{200}-*g*-PCL_{20}** et de son homologue polypseudorotaxane **PNB_{200}-*g*-PCL_{20}-CDICs** a été étudié par DSC et ATG. Les macromonomères **I3-PCL_{20}** et les copolymères greffés **PNB_{200}-*g*-PCL_{20}** ont montré une température de fusion et de cristallisation beaucoup plus faible que leurs homologues **I3-PCL_{20}-CDICs** et **PNB_{200}-g-PCL_{20}-CDICs**, en raison de la complexation de l'α-CD sur les chaînes PCL qui bloque de manière significative leur cristallisation et leur fusion. L'analyse ATG a révélé une meilleure stabilité thermique du copolymère greffé **PNB_{200}-*g*-PCL_{20}** par rapport à son homologue linéaire **I3-PCL_{20}** en raison des interactions de Van der Walls intra- et intermoléculaires entre les chaînes PCL, plus fortes dans le cas des copolymères greffés. Concernant les polypseudorotaxanes **I3-PCL_{20}-CDICs** et **PNB_{200}-*g*-PCL_{20}-CDICs**, deux étapes de décomposition ont été observées : la première est attribuée à la dégradation de l'α-CD et la seconde à celle des chaînes PCL. Il a été également observé que la décomposition des α-CD intervient à des températures plus élevées pour les polypseudorotaxanes linéaires que pour leurs homologues greffés, ce qui est en accord avec les résultats précédents montrant une meilleure complexation de l'α-CD sur des architectures linéaires. De plus, le copolymère greffé **PNB_{200}-g-PCL_{20}-CDICs** montre une température initiale de dégradation plus faible que celle de son homologue linéaire **I3-PCL_{20}-CDICs**.

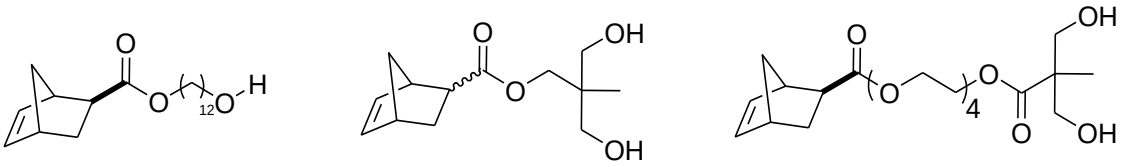
La morphologie des copolymères greffés a également été étudiée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et par microscopie électronique à transmission (TEM). Les diamètres hydrodynamiques (D_H) des copolymères greffés PNB-*g*-PCL augmentent de 29,5 nm à 71,5 nm pour des copolymères greffés de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ allant de 2 000 à 6 000 g.mol^{-1}. Les D_H mesurés pour les copolymères pseudorotaxanes correspondants augmentent de façon significative, passant de 29,5 nm pour le **PNB_{200}-*g*-PCL_{20}** à

347,9 nm pour le **PNB$_{200}$-*g*-PCL$_{20}$-CDICs**. L'augmentation du diamètre hydrodynamique a été expliquée par l'augmentation des répulsions stériques entre les greffons après l'insertion de l'α-CD sur les chaînes PCL, ce qui a eu pour effet d'allonger les squelettes des copolymères greffés et ainsi leur diamètre. Des clichés TEM ont également été obtenus et ont montré que les copolymères greffés polypseudorotaxane présentaient une morphologie en forme de cylindre rigide, de longueur d'environ 400 nm et de 60 nm de largeur, là où le copolymères greffé **PNB$_{200}$-*g*-PCL$_{20}$** a présenté une morphologie globulaire (15-40 nm de diamètre).

II.2. Copolymères greffés possédant des greffons de nature identique polylactide

II.2.1. Copolymères greffés à squelette polynorbornène

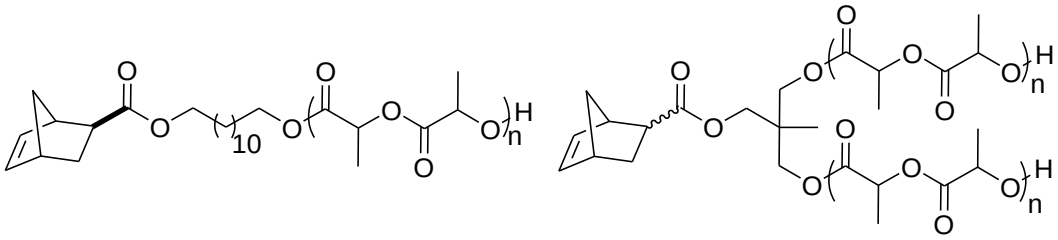
L'équipe de Bowden[127] s'est intéressée à la synthèse de copolymères greffés à greffons poly(L-lactide) (PLLA) par combinaison ROMP/ROP en utilisant les inimers **I4**, **I5** et **I6** *(Schéma I-31)* pour synthétiser des copolymères greffés PNB-*g*-PLLA selon les deux stratégies *grafting through* et *grafting from*.



I4 **I5** **I6**

Schéma I-31 : Structures des inimers synthétisés par l'équipe de Bowden et utilisés en combinaison ROMP/ROP.[127]

Les auteurs ont, dans un premier temps, démontré la possibilité de synthétiser par ROP des macromonomères NB-PLLA à partir des inimers *exo*-**I4**, *exo*-**I5** et d'un mélange d'inimers *endo*-**I5**/*exo*-**I5** avec 80% molaire de stéréoisomère *endo*-**I5** en présence du catalyseur Sn(Oct)$_2$ comme catalyseur. Les auteurs ont ainsi obtenu des macromonomères I4-PLLA et I5-PLLA *(Schéma I-32)* de masses molaires bien définies avec des chaînes PLLA de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ (étalonnage PLLA) allant de 4 300 g.mol^{-1} à 19 000 g.mol^{-1} tout en gardant des dispersités faibles ($Đ_M$ < 1,20).



I4-PLLA I5-PLLA

*Schéma I-32 : Structures des macromonomères obtenus par ROP du L-lactide en présence du catalyseur Sn(Oct)$_2$ à partir de **I4** et **I5**.*

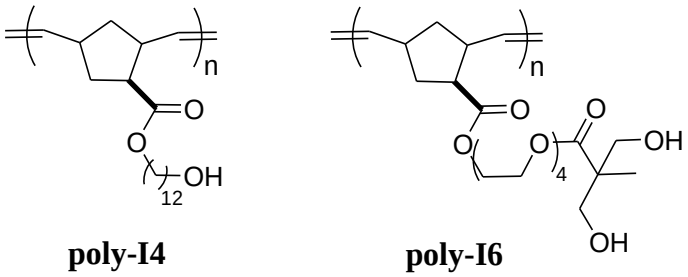
Ces macromonomères ont ensuite été polymérisés par ROMP en présence d'amorceurs de Grubbs en utilisant le dichlorométhane (DCM) comme solvant. L'amorceur G1 a permis de polymériser de façon quantitative (> 95%) un macromonomère I4-PLLA de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 4 300 g.mol^{-1} pour des rapports [I4-PLLA]$_0$/[G1]$_0$ allant de 290 à 1 160. Les polymères obtenus présentent des masses molaires moyennes, mesurées par SEC couplée à un détecteur de diffusion de la lumière ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$) élevées allant jusqu'à 5 200 000 g.mol^{-1} et des distributions étroites ($Đ_M$ < 1,20). Néanmoins, la ROMP d'un macromonomère I4-PLLA de masse molaire de 19 000 g.mol^{-1} dans les mêmes conditions a conduit à une faible conversion et ceci, même en augmentant les temps de réaction, probablement en raison d'une solubilité plus faible du macromonomère de masse molaire élevée ainsi que d'une diminution des concentrations en macromonomère et en amorceur.

Par contre, la polymérisation des macromonomères I4-PLLA en présence de l'amorceur G2, a permis d'accéder à des conversions élevées mais les polymères obtenus présentent des masses molaires mal définies. L'amorceur G2 présente une constante de propagation (k_p) très élevée par rapport à la constante d'amorçage (k_i),[41-43,45,46] qui entraîne une perte sur le contrôle des polymérisations. De plus, l'amorceur G2 est bien connu pour conduire à des réactions de transfert de chaînes, secondaires à la polymérisation.[41-43,45,46]

La polymérisation des macromonomères I5-PLLA, possédant deux chaînes PLLA par unité NB a ensuite été étudiée. L'amorceur G1 n'a pas permis de polymériser de façon quantitative les macromonomères I5-PLLA. Par contre, l'amorceur G2 a permis de polymériser de façon quantitative et contrôlée des macromonomères I5-PLLA de 9 800 g.mol^{-1} avec des rapports [I5-PLLA]$_0$/[G2]$_0$ allant jusqu'à 1 020. Pour des macromonomères de masse molaire plus élevée, les conversions obtenues sont plus faibles, en raison de la diminution de la solubilité des macromonomères ainsi que de la

diminution de la concentration en centres actifs. De plus, la conversion pour les ROMP des macromonomères I5-PLLA obtenus à partir d'un mélange d'inimers *endo*-**I5**/*exo*-**I5** s'est révélée faible comparée à celles des ROMP des macromonomères issus du composé *exo*-**I5**.

Les auteurs ont ensuite démontré la possibilité d'obtenir des squelettes de taille contrôlée à partir de **I4** et de **I6** *(Schéma I-33)* en présence d'amorceur G1, afin d'accéder à des PNB-*g*-PLLA selon la stratégie *grafting from*.



poly-I4 **poly-I6**

*Schéma I-33 : Structures des polymères obtenus par ROMP des inimers **I4** et **I6** en présence d'amorceur G1.*

Des squelettes de masses molaires très élevées, possédant des degrés de polymérisation moyens en nombre, mesurés par SEC couplé à un détecteur de diffusion de la lumière ($\overline{DP_{n,SEC}^{LS}}$) de 4 000 pour **I4** et supérieur à 1 500 pour **I6** ont été obtenus ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$= 1 240 000 g.mol^{-1}) avec des dispersités faibles ($Đ_M$ < 1,20). La ROP du L-LA en masse amorcée à partir d'un squelette poly-I4 à 110 °C en présence de $Sn(Oct)_2$ a conduit à un polymère insoluble en raison de réactions de réticulation. L'ajout d'un solvant a permis d'obtenir, à partir des squelette **poly-I4** de $\overline{DP_{n,SEC}^{LS}}$ = 444 ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 143 000 g.mol^{-1}, $Đ_M$ = 1,02) et **poly-I6** de $\overline{DP_{n,SEC}^{LS}}$ = 525 ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 226 000 g.mol^{-1}, $Đ_M$ = 1,12), des copolymères greffés possédant des chaînes latérales de masses molaires théoriques comprises entre 15 000 et 50 000 g.mol^{-1}. Les masses molaires moyennes en poids ($\overline{M_w}$) déterminées par diffusion de la lumière ($\overline{M_w^{LS}}$) des PNB-*g*-PLLA obtenus sont comprises entre 4 990 000 et 64 000 000 g.mol^{-1} et leur dispersité est très faible (1,02 < $Đ_M$ < 1,21).

Plus récemment, Yoo *et al.*[128] ont également publié la synthèse de copolymères greffés à blocs en forme de peigne, possédant un bloc greffé par des greffons PLLA et un bloc non greffé. Des copolymères à blocs polyoxanorbornène-*b*-PNB (PoxaNB-*b*-PNB) avec des $\overline{DP_n}$ élevés possédant un nombre d'unités PNB compris entre 100 et 200 et un nombre d'unités de PoxaNB compris entre 1 000 et 2 000 ont été

obtenus par copolymérisation séquentielle par ROMP de l'*inimer* **I7** et du monomère **O1** (*Schéma I-34*) en présence de l'amorceur G3'. Des copolymères à blocs de masses molaires très élevées ont été obtenus ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}} \leq 679\,000$ g.mol^{-1}) et ce, en conservant des dispersités faibles ($Đ_M$ < 1,4). Les doubles liaisons des copolymères à blocs ont ensuite été hydrogénées.

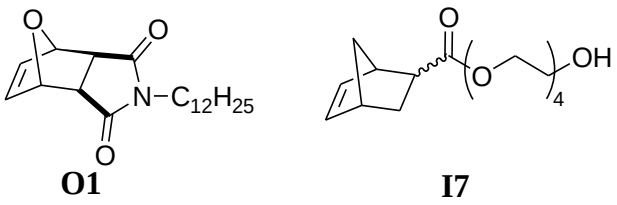
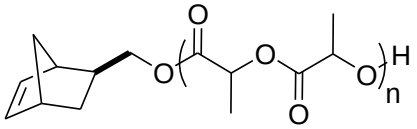


*Schéma I-34 : Structures du monomère **O1** et de l'inimer **I7**, copolymérisés par ROMP de manière séquentielle pour obtenir les squelettes PO1-b-PI7.*

Les fonctionnalités OH présentes sur le bloc PNB hydrogéné ont ensuite été utilisées pour amorcer la ROP du L-LA en présence de $Sn(Oct)_2$. En utilisant des rapports $[L\text{-LA}]_0/[OH]_0$ allant jusqu'à 447/1, les auteurs ont pu obtenir une gamme de copolymères en peigne PoxaNB-*b*-(PNB-*g*-PLLA) bien définis et possédant des dispersités ne dépassant pas 1,30, dont un copolymère **PoxaNB$_{1000}$-*b*-(PNB$_{100}$-*g*-PLLA$_{447}$)** de $\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 1 770 000 g.mol^{-1} ($Đ_M$ = 1,22) possédant des greffons PLLA de $\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 12 600 g.mol^{-1}.

L'équipe de K. L. Wooley[129] s'est intéressée à la synthèse de copolymères greffés triblocs en forme d'haltère à partir de macromonomères poly(DL-lactide) (PDLLA) à extrémité NB (NB-PDLLA). Les copolymères greffés obtenus ont ensuite été visualisés en microscopie à force atomique (AFM). Dans un premier temps, trois macromonomères **NB-PDLLA$_{15}$**, **NB-PDLLA$_{30}$**, et **NB-PDLLA$_{45}$** (*Schéma I-35*) de faibles dispersités ($Đ_M \leq 1{,}20$) ont été synthétisés à partir de l'*exo*-5-norbornène-2-méthanol (*exo*-**I1**) utilisé comme amorceur et du DBU utilisé comme catalyseur en faisant varier les rapports initiaux $[DL\text{-lactide}]_0/[\textbf{\textit{exo}-I1}]_0$.

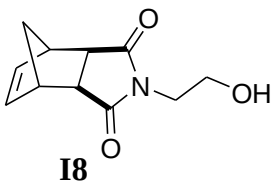


NB-PDLLA$_n$

Schéma I-35 : Structure des macromonomères NB-PDLLA.

Pour étudier la possibilité de synthétiser des copolymères greffés triblocs symétriques de type ABA ou dissymétriques de type ABC par additions séquentielles de macromonomères NB-PDLLA$_n$, des copolymères greffés triblocs à squelette PNB possédant un bloc central **PNB-*g*-PDLLA$_{15}$** ont été synthétisés en présence de l'amorceur G3'. Les auteurs ont notamment obtenu un copolymère tribloc symétrique **P(NB-*g*-PDLLA$_{45}$)$_{30}$-*b*-(PNB-*g*-PDLLA$_{15}$)$_{100}$-P(NB-*g*-PDLLA)$_{30}$** ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 660 000 g.mol^{-1}, $Đ_M$ = 1,14) ainsi qu'un copolymère tribloc dissymétrique **P(NB-*g*-PDLLA$_{45}$)$_{30}$-*b*-(PNB-*g*-PDLLA$_{15}$)$_{100}$-P(NB-*g*-PDLLA$_{30}$)$_{30}$** ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 562 000 g.mol^{-1}, $Đ_M$ = 1,12). Les résultats AFM ont montré que les copolymères greffés présentent une architecture en forme d'haltères, avec des "barres" de largeur et de longueur égales à 18±3 nm et 55±9 nm respectivement, correspondant au bloc central. Ces valeurs sont proches des valeurs calculées (0,62 et 0,45 nm par unité monomère PNB du squelette et par unité PDLLA des greffons, respectivement), suggérant la conformation étendue du bloc central. Les largeurs mesurées pour les "boules", correspondant aux premier et troisième blocs, sont égales à 34±6 nm.

L'équipe de Grubbs[130] a tout récemment rapporté la synthèse de copolymères greffés PNB-*g*-PLLA et PNB-*g*-poly(D-lactide) (PNB-*g*-PDLA) et ont utilisé les interactions entre les chaînes PLLA et PDLA pour former des stéréocomplexes PNB-*g*-PLA. Pour ce faire, des macromonomères I8-PLLA et I8-PDLA ($\overline{M_{n,RMN}}$=5 400-17 400 g.mol^{-1} ; $Đ_M \leq$ 1,24) ont tout d'abord été synthétisés par ROP du L-LA ou du D-lactide (D-LA) en partant de l'inimer **I8** comme amorceur (*Schéma I-36*) et du carbène 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène (IMes) comme catalyseur. La ROMP des macromonomères obtenus en présence de l'amorceur G3' a permis aux auteurs d'obtenir des copolymères greffés PNB-*g*-PLLA et PNB-*g*-PDLA avec des squelettes PNB de $\overline{DP_n}$ compris entre 100 et 200 ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 1 070 000 - 2 550 000 g.mol^{-1} ; $Đ_M \leq$ 1,16).



I8

*Schéma I-36 : Structure de l'inimer **I8**, utilisé en tant qu'amorceur pour la synthèse des macromonomères I8-PLLA et I8-PDLA.*

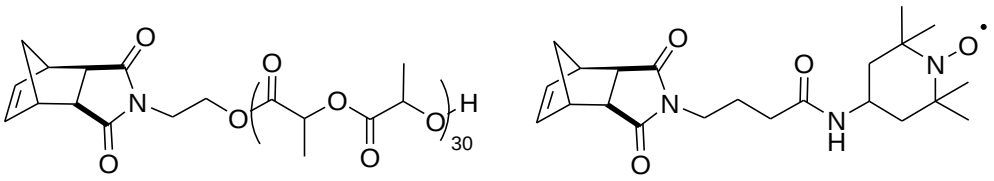
L'analyse DSC des macromonomères I8-PLA et des copolymères greffés PNB-*g*-PLA a montré des T_f comprises entre 129°C et 150°C et des variations

d'enthalpies de fusion (ΔH_f) inférieures à leur précurseur I8-PLA. Les activités optiques ($[\alpha]_0$) des copolymères greffés et des macromonomères correspondants sont quant-à-elles, restées similaires.

Des mélanges I8-P$_L$LA$_n$/PNB-*g*-P$_D$LA$_n$ et I8-P$_D$LA$_n$/PNB-*g*-P$_L$LA$_n$ ont ensuite été réalisés afin de former des stéréocomplexes par interactions entre les macromonomères et les greffons des copolymères greffés. La formation quantitative de ces stéréocomplexes a été identifiée par une augmentation des T_f (T_f = 183°C - 212°C) des chaînes PLA en DSC pour des mélanges à partir de macromonomères de $\overline{M_{n,RMN}}$ < 11 700 g.mol^{-1}. Lorsque les mélanges ont été effectués avec des composés de $\overline{M_n}$ élevées ($\overline{M_{n,RMN}}$ (PLA) > 13 700 g.mol^{-1}), deux T_f ont été observées, dont une correspondant au PLA stéréocomplexé et une autre aux chaînes PLA non stéréocomplexées, indiquant la formation non quantitative de stéréocomplexes.

La formation non quantitative de stéréocomplexes PLA à partir de mélanges PNB-*g*-P$_L$LA$_n$/PNB-*g*-P$_D$LA$_n$ possédant des greffons PLA de masses molaires élevées (13 000 g.mol^{-1} ≤ $\overline{M_{n,RMN}}$ (PLA) ≤ 17 400 g.mol^{-1}) a pu être mise en évidence par la présence en DSC de deux transitions thermiques, dont une transition à environ 190-200°C correspondant à la fusion des chaînes PLA stéréocomplexées et une autre vers 130-140°C correspondant aux chaînes PLA non stéréocomplexées. La formation de stéréocomplexes à partir de copolymères greffés avec des greffons PLA de $\overline{M_n}$ plus faible, quoique limitée, a pu être observée après recuit des échantillons. Le recuit du mélange des copolymères greffés de masse molaire élevée n'a en revanche pas permis d'augmenter la stéréocomplexation.

En partant de **I8**, Xia *et al.*[131] ont également rapporté la synthèse de copolymères greffés PNB-*g*-P$_{DL}$LA où des radicaux nitroxyde ont été incorporés à l'extrémité du squelette principal, au milieu du squelette principal ou à l'extrémité des greffons. La mobilité et la réactivité des radicaux nitroxyde selon leur position ont ensuite été étudiées par spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE). Dans un premier temps, la ROMP séquentielle d'un macromonomère **I8-P$_{DL}$LA$_{30}$** et d'un monomère *exo*-norbornène possédant un groupement 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl (NB-TEMPO) (*Schéma I-37*) a été effectuée en présence de l'amorceur G3' et a permis aux auteurs d'obtenir des PNB-*g*-P$_{DL}$LA possédant des groupements TEMPO le long du squelette.



I8-PDLLA$_{30}$ NB-TEMPO

*Schéma I-37 : Structures des macromonomères **I8-PDLLA$_{30}$** et du monomère NB-TEMPO copolymérisés de manière séquentielle par ROMP.*

Les groupements TEMPO ont été introduits à l'extrémité de la chaîne principale par ROMP séquentielle du monomère NB-TEMPO ($[NB\text{-}TEMPO]_0/[G3']_0$ = 5), et du macromonomère **I8-PDLLA$_{30}$**. Les groupements TEMPO ont été introduits au milieu de la chaîne principale par ROMP séquentielle du macromonomère **I8-PDLLA$_{30}$** et de 5 équivalents de NB-TEMPO, suivie d'une nouvelle addition de **I8-PDLLA$_{30}$**. Pour synthétiser des copolymères greffés possédant des groupements TEMPO à l'extrémité des greffons, un copolymère greffé PNB-*g*-PDLLA a tout d'abord été synthétisé par ROMP du macromonomère **I8-PDLLA$_{30}$**, puis les groupements TEMPO ont été introduits par couplage entre l'acide *N*-TEMPO-succinamique et les extrémités OH des greffons PDLLA ([TEMPO]/[OH]= 5/100). Les auteurs ont ainsi obtenu par ces trois stratégies différentes, trois copolymères greffés PNB-*g*-PDLLA possédant des $\overline{M_n}$ proches (410 000 g.mol^{-1}≤ $\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ ≤ 474 000 g.mol^{-1}) et de faibles dispersités ($Đ_M \leq 1{,}04$), dont le nombre d'unités TEMPO par chaîne macromoléculaire a été mesuré à 6 lorsque les groupements TEMPO ont été introduits sur le squelette principal et à 4 lorsqu'ils ont été introduits sur les greffons.

L'étude par RPE des copolymères greffés obtenus a permis de mettre en évidence la plus grande mobilité des groupements TEMPO au sein des copolymères greffés lorsque la viscosité du solvant diminue. Les groupements TEMPO se trouvant à l'extrémité des greffons sont les plus mobiles et ceci, quel que soit le solvant utilisé. La réduction des groupements nitroxyde par un polymère polystyrène (PSt) ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 2 350 g.mol^{-1}, $Đ_M$ = 1,10) fonctionnalisé par des groupements hydrazine a également été effectuée et a révélé que la réactivité des groupements TEMPO dépendait fortement de leur position au sein des copolymères greffés PNB-*g*-PDLLA. Les groupements TEMPO se situant à l'extrémité des greffons PDLLA (70% de groupements nitroxyde réduits en 30 minutes) sont beaucoup plus réactifs que ceux se situant à l'extrémité ou au milieu du squelette (30% et 20%, respectivement). En revanche, pratiquement aucune différence n'a été observée lorsque le réducteur utilisé est une petite molécule.

II.2.2. Copolymères greffés à squelette polycyclooctadiène-co-polynorbornène

F. Jing et M. A. Hillmyer[132] ont rapporté la synthèse de copolymères greffés polycyclooctadiène (PCOD)-*co*-PNB-*g*-PLLA en partant du composé original **I9** *(Schéma I-38)*, possédant deux cycles tendus lactide et norbornène.

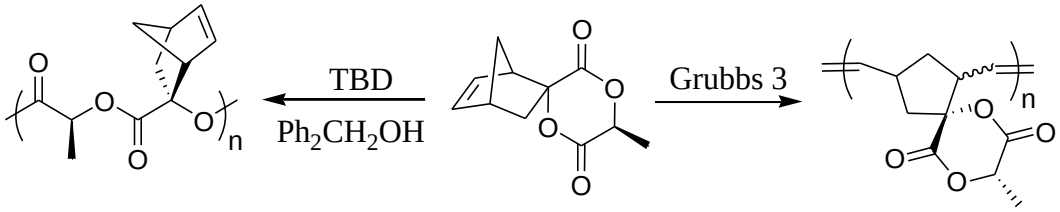


*Schéma I-38 : Structures du composé **I9** et des macromonomères **poly-I9** et **I9-P_LLA** pour la synthèse de copolymères greffés PNB-g-PLLA.*

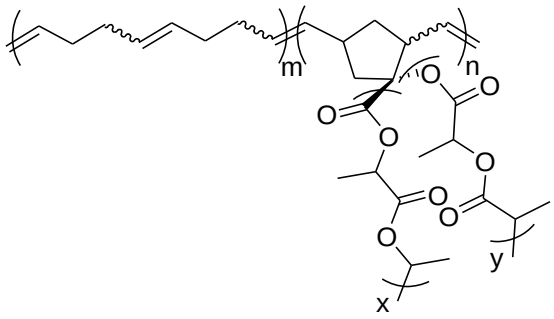
A partir de ce composé **I9**, des macromonomères I9-PLLA ont été synthétisés par ROP dans le DCM à partir de l'alcool benzylique comme amorceur et du TBD comme catalyseur. Les macromonomères synthétisés ont été obtenus avec des masses molaires élevées allant jusqu'à 33 600 g.mol^{-1} ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$) et des dispersités inférieures à 1,70. Une T_g très élevée de 113 °C a été mesurée par DSC pour les macromonomères de fortes masses molaires, une des plus hautes T_g mesurée à ce jour pour les dérivés PLA.[133-135]

La ROMP de **I9** a aussi été réalisée en utilisant l'amorceur G3 dans le DCM, ce qui a permis d'obtenir des squelettes poly-I9 de fortes masses molaires en faisant varier le rapport $[\mathbf{I9}]_0/[G3]_0$ de 50 à 1000 et, ceci, tout en gardant une dispersité faible ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 154 000 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,22 pour un rapport $[\mathbf{I9}]_0/[G3]_0$ de 1 000). La T_g mesurée en DSC pour le squelette de plus haute masse molaire est de 192°C.

Dans le but d'obtenir des matériaux à base de PLA moins fragiles et moins cassants, les auteurs ont copolymérisé de manière statistique un mélange de **I9** et de COD en présence de l'amorceur G2. La ROMP d'un mélange de rapport molaire COD/**I9** = 97/3 a fourni un copolymère statistique de masse molaire moyenne $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 46 600 g.mol^{-1} pour une dispersité de 1,69.

Un mélange de copolymère greffé PCOD-*co*-PNB-*g*-PDLLA et de PDLLA de masse molaire élevée ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 48 700 g.mol^{-1}, $Đ_M$ = 2,89, w_{PLA} = 80%) *(Schéma I-39)* a ensuite été obtenu en faisant réagir le copolymère statistique en présence d'alcool

benzylique, de DL-lactide (DL-LA) et de TBD. Le mélange ainsi obtenu a ensuite été caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB), par TEM et par diffusion de la lumière aux petits angles, ce qui a permis de montrer la formation d'une phase continue de PLA présentant des nanodomaines de PCOD. Les tests mécaniques ont montré un allongement à la rupture qui est beaucoup plus important pour le copolymère greffé que celui d'un homopolymère PDLLA (65% contre 5%) ainsi qu'un module d'Young de plus faible valeur pour le PCOD-*co*-PNB-*g*-PDLLA.



PCOD-*co*-PNB-*g*-PDLLA

Schéma I-39 : Structure du copolymère greffé PCOD-co-PNB-*g-PDLLA.*

Theryo *et al.*[136] ont également obtenu des copolymères greffés PCOD-*co*-PNB-*g*-PDLLA par la stratégie *grafting from* en partant de l'inimer **I1** et du COD *(Schéma I-40)*.

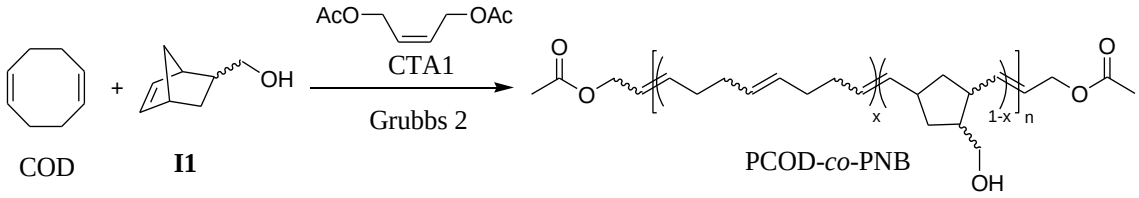


Schéma I-40 : Schéma de synthèse du squelette PCOD-co-PNB.

Un squelette **$PNB_{10,9}$-*co*-$PCOD_{332}$** ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 55 600 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,69) a, dans un premier temps, été synthétisé en copolymérisant par ROMP l'inimer **I1** et le COD en présence de l'amorceur G2 et de l'agent de transfert de chaîne CTA1 qui a été utilisé pour contrôler le $\overline{DP_n}$ du squelette PNB-*co*-PCOD.[137] Les fonctionnalités OH présentes sur le squelette ont ensuite été utilisées pour amorcer la ROP du DL-LA en présence de TBD comme catalyseur pour obtenir un copolymère greffé **$PCOD_{332}$-*co*-$PNB_{10,9}$-*g*-$P_{DL}LA_{95}$** de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 305 000 g.mol^{-1} ($Đ_M$ = 2,34). Cependant, les auteurs observent en SEC la présence d'épaulements à la fois vers les faibles et les fortes masses molaires. L'épaulement vers les faibles masses molaires a été attribué à des squelettes

PNB$_{10,9}$-*co*-PCOD$_{332}$ non fonctionnalisés ou/et à la présence d'homopolymère PDLLA en fin de réaction.

L'analyse en DSC du copolymère greffé **PCOD$_{332}$-*co*-PNB$_{10,9}$-*g*-PDLLA$_{95}$** a révélé une T_g de l'ordre de 57°C qui a été attribuée au PDLLA (car du même ordre de grandeur de celle d'un homopolymère PDLLA de $\overline{M_n}$ proche de celles des greffons) ainsi qu'un très faible endotherme de fusion vers 20°C. La T_g du squelette n'a pas été observée dans le cas du copolymère greffé mais a pu être mesurée à -81°C pour le squelette **PNB$_{10,9}$-*co*-PCOD$_{332}$** avant greffage du PDLLA. Des analyses complémentaires par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et par TEM du **PCOD$_{332}$-*co*-PNB$_{10,9}$-*g*-PDLLA$_{95}$** ont permis de mettre en évidence la formation de microphases constituées de domaines sphéroïdaux riches en PCOD dans une matrice PDLLA.

Les propriétés mécaniques du copolymère greffé **PCOD$_{332}$-*co*-PNB$_{10,9}$-*g*-PDLLA$_{95}$** ont été évaluées par des tests de tractions où un taux de déformation à la rupture de 238 ± 43 % a été mesuré, soit une augmentation de 1 700 % par rapport à un homopolymère PDLLA ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 94 000 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,88) de masse molaire comparable à celle des greffons du **PCOD$_{332}$-*co*-PNB$_{10,9}$-*g*-PDLLA$_{95}$**.

II.2.3. Copolymères greffés à squelette polyoxanorbornène

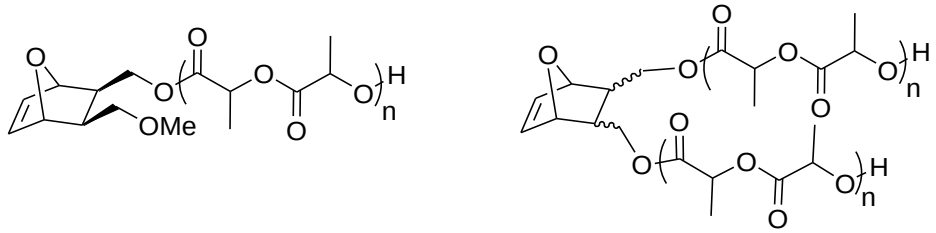
L'équipe de Ansell[138] a décrit la synthèse de copolymères greffés polyoxanorbornène-*g*-PDLLA (PoxaNB-*g*-PDLLA) par la méthode *grafting through* à partir des *inimers* oxanorbornène **I10**, **I11** et **I12** (*Schéma I-41*) et a ensuite étudié leur dégradation en milieu aqueux.

I10 **I11 : *exo, exo***
I12 : *endo, exo*

Schéma I-41 : Structures des inimers utilisés pour la synthèse de macromonomères oxaNB-PDLLA.

Dans un premier temps, des macromonomères PDLLA à extrémité oxanorbornène (oxaNB-PDLLA) et possédant une ou deux chaînes PDLLA par unité oxanorbornène (*Schéma I-42*) ont été synthétisés par ROP du DL-LA amorcée à partir de **I10**, **I11** ou **I12** en présence du catalyseur Sn(Oct)$_2$. Les auteurs ont obtenu, en faisant varier le rapport

$[_{DL}\text{-LA}]_0/[\textit{inimer}]_0$, une gamme de macromonomères possédant des masses molaires bien définies ($\overline{M_{n,RMN}}$ = 1 000 – 14 800 g.mol^{-1}) et de dispersités inférieures à 2.



I10-PDLLA

exo, exo : I11-PDLLA
endo, exo : I12-PDLLA

*Schéma I-42 : Structures des macromonomères obtenus par ROP du DL-LA en présence de Sn(Oct)$_2$ à partir des inimers **I10**, **I11** et **I12**.*

Le macromonomère I10-PDLLA de faible masse molaire ($\overline{M_{n,RMN}}$ = 1 000 g.mol^{-1}) a été polymérisé en présence de l'amorceur G1 de façon quantitative pour des $\overline{DP_n}$ visés de 25 et 50. Cependant, le chromatogramme obtenu par SEC du produit final montre la présence du copolymère greffé et d'une seconde population possédant un temps de rétention identique à celui du macromonomère. Les auteurs ont attribué ce second pic à la présence d'homopolymère PDLLA non fonctionnalisé par l'extrémité oxaNB. Cette interprétation s'appuie, d'une part, sur le fait qu'ils n'observent plus le signal du motif oxanorbornène sur le spectre RMN^{1}H du produit final et, d'autre part, sur l'augmentation du temps de réaction qui ne conduit pas à une diminution de l'intensité du second pic. La ROMP de macromonomères I10-PDLLA de plus forte masse molaire a conduit à une conversion incomplète et ce, même pour des temps de réaction plus longs ou des rapports $[\text{I10-P}_{DL}\text{LA}]_0/[\text{G1}]_0$ plus faibles. Des résultats similaires ont été observés lors de la polymérisation des macromonomères I11-PDLLA. La polymérisation des macromonomères I12-PDLLA, possédant une chaîne PDLLA en position *endo* et une chaîne PDLLA en position *exo* a abouti à de faibles conversions et cela, même pour des macromonomères de faibles masses molaires ($\overline{M_{n,RMN}}$ = 1 600 g.mol^{-1}), pour des rapports $[\text{I12-P}_{DL}\text{LA}]_0/[\text{G1}]_0 \leq 10$.

L'amorceur G2, possédant une plus forte réactivité, a ensuite été utilisé afin de polymériser les macromonomères I11-PDLLA et I12-PDLLA. Des conversions élevées des macromonomères ont été atteintes. Cependant, les auteurs observent en SEC une distribution des masses molaires élevée ou plusieurs populations de copolymères greffés en raison du non-contrôle des polymérisations.

L'amorceur G3 a finalement été utilisé. Des macromonomères I10-PDLLA ($\overline{M_{n,RMN}}$ = 3 500 g.mol^{-1}), I11-PDLLA ($\overline{M_{n,RMN}}$ = 14 800 g.mol^{-1}) et I12-PDLLA ($\overline{M_{n,RMN}}$ = 1 600 g.mol^{-1}) ont été polymérisés avec des conversions totales pour des $\overline{DP_n}$ visés de 25 pour I10-PDLLA et 10 pour I11-PDLLA et I12-PDLLA. Des conversions quantitatives ont été obtenues pour I12-PDLLA ($\overline{M_{n,RMN}}$ = 10 200 g.mol^{-1} ; $\overline{DP_{n,RMN}}$ (PLA) = 35) pour un $\overline{DP_n}$ visé de 10 lorsque le DCM a été remplacé par le tétrahydrofurane (THF), qui pourrait être dû, selon les auteurs, à une meilleure solubilité des chaînes PDLLA dans le THF par rapport au DCM.

L'ensemble des copolymères greffés obtenus a été purifié par passage sur colonne de silice afin d'éliminer l'homopolymère PDLLA non fonctionnalisé et le macromonomère non incorporé. La seule caractérisation fournie dans cette étude est la dispersité, comprise entre 1,05 et 1,14 des polymacromonomères (après purification) obtenus avec l'amorceur G3.

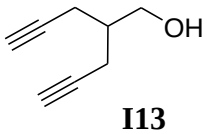
Dans l'optique de potentielles applications biomédicales, la dégradation des macromonomères et des copolymères greffés obtenus a été étudiée par hydrolyse en milieu aqueux en présence d'une solution tampon phosphate salin (pH = 7,4) à 50°C. Les auteurs constatent que divers paramètres tels que le rapport PoxaNB/PDLLA, la purification des copolymères greffés ou encore la configuration des chaînes PDLLA jouent des rôles essentiels sur leur comportement en milieu aqueux. En effet, les vitesses de dégradation augmentent dans le cas de rapports PoxaNB/PDLLA faibles ou encore en présence d'impuretés PDLLA et sont plus lentes pour les PoxaNB-*g*-PDLLA obtenus à partir de **I12**). Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les macromonomères et les copolymères greffés synthétisés à partir de **I10**, possédant une chaîne PDLLA par unité oxaNB.

II.3. Copolymères greffés possédant des greffons poly(ε-caprolactone), poly(L-lactide) et poly(δ-valérolactone)

II.3.1. Copolymères greffés à squelette polyène

L'équipe de T.-L. Choi[139] a synthétisé de manière originale, à partir de l'*inimer* **I13** (*Schéma I-43*), des copolymères greffés de hautes masses molaires contenant un tronc polyène semi-conducteur et des greffons polaires PLLA et PCL. Les copolymères ont été obtenus selon la méthode *grafting through* par cyclopolymérisation[140] de

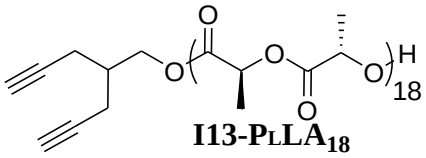
macromonomères PCL ou PLLA possédant une extrémité de chaîne fonctionnalisée par un groupement hepta-1,6-diyne *(Schéma I-44)*.



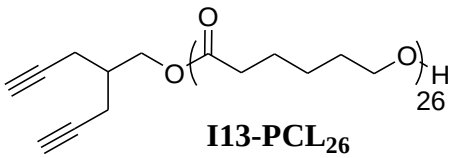
I13

*Schéma I-43 : Structure de l'inimer **I13** utilisé comme amorceur pour la synthèse des macromonomères **I13-PLLA$_{18}$** et **I13-PCL$_{26}$**.*

Dans un premier temps, un macromonomère **I13-PLLA$_{18}$** de $\overline{M_{n,RMN}}$ = 2 720 g.mol^{-1} ($\overline{DP_{n,RMN}}$ = 18 ; $Đ_M$ = 1,12) ainsi qu'un macromonomère **I13-PCL$_{26}$** de $\overline{M_{n,RMN}}$ = 3 090 g.mol^{-1} ($\overline{DP_{n,RMN}}$ = 26 ; $Đ_M$ = 1,20) ont été synthétisés par ROP de l'ε-CL ou du L-LA en présence de **I13** comme amorceur et de TfOH (pour la ROP de l'ε-CL) ou Sn(Oct)$_2$ (pour la ROP du L-LA) comme catalyseur.



I13-PLLA$_{18}$



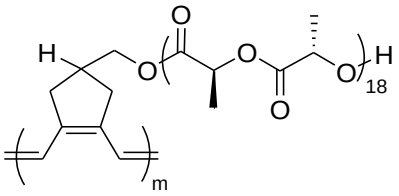
I13-PCL$_{26}$

*Schéma I-44 : Structures des macromonomères **I13-PLLA$_{18}$** et **I13-PCL$_{26}$**.*

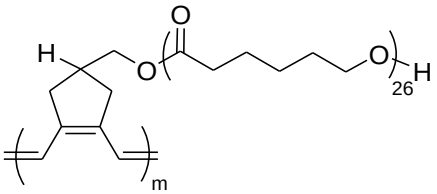
La cyclopolymérisation des macromonomères polyesters a ensuite été réalisée. Dans un premier temps, le macromonomère **I13-PLLA$_{18}$** a été soumis à une ROMP en présence de l'amorceur HG2 dans le THF avec un rapport [**I13-PLLA$_{18}$**]$_0$/[HG2]$_0$ de 100. Au bout d'une heure de réaction, le macromonomère **I13-PLLA$_{18}$** a été converti à 90%. Suite à ces résultats, l'amorceur G3, possédant une vitesse d'amorçage rapide en ROMP[46-48] a été testé. Un copolymère greffé **PI13-*g*-PLLA$_{18}$** ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 132 000g.mol^{-1}, $Đ_M$ = 1,18) a été obtenu pour un rapport [**I13-PLLA$_{18}$**]$_0$/[G3]$_0$ de 50. Cependant, lorsque le rapport [**I13-PLLA$_{18}$**]$_0$/[G3]$_0$ a été augmenté à 100, les copolymères greffés ont été obtenus avec une large dispersité ($Đ_M$ > 1,4), comme cela avait déjà été observé avec l'amorceur HG2. Ce dernier lui a donc été préféré pour la suite en raison de sa plus grande stabilité thermique,[141] permettant de travailler à plus hautes températures et ainsi augmenter les conversions des macromonomères.

La ROMP des macromonomères **I13-PLLA$_{18}$** et **I13-PCL$_{26}$** a donc été menée dans le THF à 50°C, conduisant à une gamme de copolymères greffés **polyène-*g*-PLLA$_{18}$** et

polyène-*g*-PCL$_{26}$ (*Schéma I-45*) de masses molaires élevées ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 209 000 – 583 000 g.mol^{-1}, $Đ_M \leq 1{,}63$) pour des rapports initiaux [macromonomère]$_0$/[HG2]$_0$ ([MM]$_0$/[HG2]$_0$) variant de 100 à 300.



polyène-g-PLLA$_{18}$



polyène-g-PCL$_{26}$

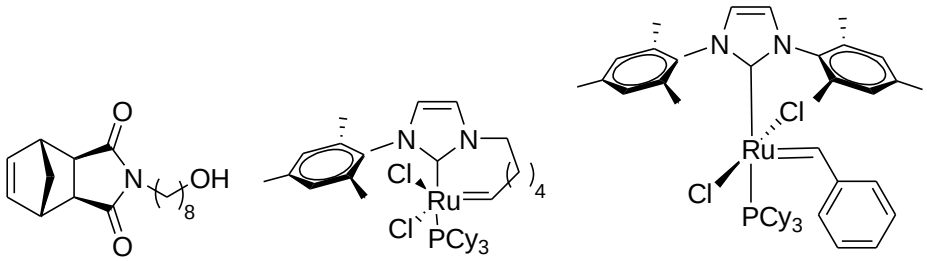
*Schéma I-45 : Structures des copolymères greffés **polyène-g-PLLA$_{18}$** et **polyène-g-PCL$_{26}$**.*

Les macromonomères ainsi que les copolymères greffés ont ensuite été analysés en DSC. Le macromonomère **I13-PCL$_{26}$** présente la plus forte cristallinité (85% contre 56% pour le macromonomère **I13-PLLA$_{18}$**). L'analyse des copolymères greffés a montré que les copolymères greffés **PI13-*g*-PCL$_{26}$** présentent une cristallinité bien plus grande que les copolymères greffés **PI13-*g*-PLLA$_{18}$**, ce qui pourrait expliquer la plus faible solubilité des copolymères greffés à greffons PCL dans les solvants organiques usuels. L'analyse des copolymères greffés à l'aide de la spectrophotométrie ultraviolet-visible (UV-vis) et de la SEC a également permis aux auteurs de mettre en évidence le changement de conformation des polymères en solution dans le THF au cours du temps. En effet, une transition de pelote à bâtonnets rigides est observée lors du vieillissement d'une solution de copolymères greffés **PI13-*g*-PLLA$_{18}$**, la conformation bâtonnet rigide étant favorisée, car plus stable thermodynamiquement.

Un cliché AFM obtenu à partir d'une solution vieillie de copolymères greffés **PI13-*g*-PLLA$_{18}$** a permis de visualiser la conformation étendue des chaînes polymères. La conformation des copolymères greffés **PI13-*g*-PCL$_{26}$** n'a pas pu être observée à cause de leur faible solubilité dans les solvants organiques.

II.3.2. Copolymères greffés cycliques à squelette polynorbornène

L'équipe de Tew[142] a montré qu'il est possible d'obtenir des copolymères greffés cycliques bien définis à partir de l'inimer **I14** *(Schéma I-46)* en combinant la polymérisation par expansion de cycle par métathèse (REMP)*[143,144] et la ROP du L-LA, de l'ε-CL ou encore de la δ-VL selon la stratégie *grafting from*.



I14 A9 Nolan

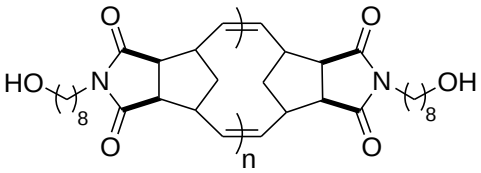
*Schéma I-46 : Structures de l'inimer **I14**, de l'amorceur A9 permettant de synthétiser des polymères cycliques et de l'amorceur de Nolan.*

Ils ont, dans un premier temps, polymérisé **I14** en présence de l'amorceur A9 *(Schéma I-46)*, avec un rapport $[\mathbf{I14}]_0/[A9]_0$ de 200/1, ce qui leur a permis d'obtenir un polyI14 cyclique de masse molaire moyenne élevée et présentant une dispersité relativement faible pour ce genre de polymère ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 1 090 000 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,24). La topologie cyclique des polymères obtenus a pu être mise en évidence par SEC et RMN ^{1}H.

Les fonctionnalités OH du polyI14 *(Schéma I-47)* ont ensuite été utilisées pour amorcer les ROP organocatalysées du L-LA et de l'ε-CL en présence de TBD. La polymérisation du L-LA s'est déroulée dans le THF à température ambiante avec seulement 0,5% de TBD par rapport au L-LA, ce qui a permis d'atteindre des conversions du monomère de l'ordre de 90 %. Des copolymères greffés polyI14-*g*-PLLA de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ de 823 000 g.mol^{-1} ($Đ_M$ = 1,35) et de 1 029 000 g.mol^{-1} ($Đ_M$ = 1,29) ont ainsi été obtenus pour des rapports $[L\text{-LA}]_0/[OH]_0$ de 5 et 15, respectivement. Les auteurs ont polymérisé l'ε-CL dans les mêmes conditions, mais en augmentant le rapport initial $[TBD]_0/[monomère]_0$ à 1%. Pour un rapport initial $[\varepsilon\text{-CL}]_0/[OH]_0$ de 30, une conversion de seulement 20% du monomère a été atteinte

* La REMP est une technique de polymérisation identique à la ROMP. Cependant, la nature cyclique des amorceurs utilisés permet d'obtenir, après polymérisation, des polymères de topologie cyclique.

après 6 heures de réaction, conduisant à un copolymère greffé polyI14-*g*-PCL présentant une $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ de 917 000 g.mol^{-1} ($Đ_M$ = 1,29).



polyI14

Schéma I-47 : Structure des copolymères greffés cycliques polyI14 obtenus par REMP.

Afin d'étudier l'influence de la topologie du macroamorceur (linéaire ou cyclique) sur la formation des copolymères greffés, Zhang *et al.*[142] ont synthétisé un polyI14 cyclique ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 823 000 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,69) ainsi qu'un polyI14 linéaire ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 823 000 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,56) possédant des masses molaires et des dispersités proches. Ces deux polymères ont ensuite été utilisés en tant que macroamorceurs pour préparer des copolymères greffés poly-I14-*g*-poly(δ-valérolactone) (poly-I14-*g*-PVL). Au cours des polymérisations par ROP du δ-VL, un déplacement des chromatogrammes (qui restent monomodaux) vers les fortes masses molaires a été observé et, ceci, pour les deux macroamorceurs. Cependant, les auteurs observent que la croissance des greffons se fait plus rapidement à partir du macroamorceur linéaire. D'après les auteurs, cela pourrait être dû à la conformation plus compacte du polymère cyclique par rapport à son homologue linéaire. Un copolymère greffé cyclique poly-I14-*g*-PVL de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 1 063 000 g.mol^{-1} ($Đ_M$ = 1,28) a tout de même été obtenu pour un rapport initial $[\delta\text{-VL}]_0/[OH]_0$ = 15 (39% de conversion de la δ-VL).

La combinaison de la ROMP et de la ROP associées aux stratégies *grafting from* et *grafting through* a permis la synthèse contrôlée de copolymères greffés polyène-*g*-polyesters. La stratégie *grafting through*, permettant un excellent contrôle de la densité des greffons a essentiellement été utilisée sur des macromonomères à extrémité NB, très réactifs en ROMP. Dans ce cas, des copolymères à haute densité de greffons de $\overline{DP_n}$ allant jusqu'à 130 et possédant des squelettes PNB de $\overline{DP_n}$ élevé allant jusqu'à 1 000 ont été obtenus (*Tableau I-2*). Des macromonomères à extrémité oxaNB et hepta-1,6-diyne ont également pu être polymérisés selon la même stratégie, conduisant également à des copolymères greffés bien définis avec des squelettes de tailles plus limitées ($\overline{DP_n} \leq 300$) (*Tableau I-3*). La stratégie *grafting from* a permis d'obtenir des copolymères greffés de masses molaires moyennes élevées ($524\,000 \leq \overline{M_w^{LS}} \leq 64\,000\,000$ g.mol^{-1}) par homopolymérisation ou copolymérisation

d'*inimers* NB avec des comonomères réactifs en ROMP tels que le COD ou l'oxaNB, donnant accès, dans un premier temps, à des squelettes de $\overline{DP_n}$ élevées ($200 \leq \overline{DP_n} \leq 2\,100$) (*Tableau I-4*). Des greffons polyesters pouvant atteindre des $\overline{DP_n}$ allant jusqu'à 447 ont ensuite été introduits, tout en conservant de faibles dispersités ($Đ_M \leq 1{,}30$).

La synthèse des squelettes, quelle que soit la stratégie, a été effectuée par ROMP en présence d'amorceurs de Grubbs bien définis à base de Ru, tels que l'amorceurs G2, principalement utilisé pour les macromonomères ou les *inimers* encombrés et/ou moins réactifs, et les amorceurs G3 ou G3', permettant de polymériser la plupart des macromonomères et *inimers* de façon contrôlée. En revanche, la synthèse des greffons par ROP a pu être effectuée aussi bien en présence de catalyseurs organométalliques tels que $Sn(Oct)_2$ ou Et_3Al, qu'en présence d'organocatalyseurs comme le TBD, le DBU ou encore TfOH, ce qui a conduit, à chaque fois, à des structures de masses molaires contrôlées, montrant la complémentarité des différents systèmes catalytiques. Les principaux résultats obtenus dans la bibliographie concernant la synthèse des copolymères greffés polyène-*g*-polyesters selon les deux stratégies *grafting from* et *grafting through* sont rassemblés dans les *Tableaux I-2, I-3* et *I-4*, figrant ci-après.

Tableau I-2 : Synthèse de copolymères greffés selon la stratégie grafting through par ROMP en présence d'amorceur de Grubbs, de macromonomères à extrémité NB obtenus par ROP.

Macromonomères					**Copolymères greffés**				
Réf [a]	Nature des chaînes	Catalyseur	$\overline{M_n} \times 10^3$ (g.mol^{-1})	$Đ_M$	$[MM]_0/[A]_0$	Amorceur	$\overline{M_n} \times 10^3$ (g.mol^{-1})	$Đ_M$	Conv (%)
124	PCL	Et_3Al	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 2,1 – 9,6 [b]	1,10 – 2,05	Non précisé [c]	[Ru]=CHSiMe$_3$	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 82 – 227 [e]	1,25 – 2,40	40 – 90
					0,9 -12		$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 24 – 88 [e]	1,10 – 1,15	66 – 90
125	bis PCL	$Sn(Oct)_2$	$\overline{M_{n,RMN}}$ = 4,5 – 8,8	1,2 – 1,4	500/25/1 - 1 000/25/1 [c]	G2	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 82 – 227 [e]	1,55 – 1,78	49 - 54
126	PCL	$Sn(Oct)_2$	$\overline{M_{n,MALDI}}$ = 2,4 – 17,7	1,15 - 1,24	200	G3'	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 418,7 – 2 554	1,24 – 1,34	78 - 99
127	mono P_LLA	$Sn(Oct)_2$	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 4,3 – 19 [d]	1,06 - 1,08	290 – 1 160	G1	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 1 800 – 6 400	1,05 – 1,25	51 - 95
					1 160	G2	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 13 000	1,30	> 95
	bis P_LLA		$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 9,8 – 52 [d]	1,09 – 1,19	51 – 1 020	G1	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 430 – 1 000	1,03 – 1,07	10 – 86
					230 – 1 020	G2	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 520 – 12 000	1,08 – 1,39	10 - 95
129	$P_{DL}LA$	DBU	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 2 – 7	1,10 - 1,20	30 – 160	G3'	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 230 – 660	1,04 – 1,14	91 - 92
130	P_DLA	$IMesH_2$	$\overline{M_{n,RMN}}$ = 5,9 – 13	1,11 - 1,24	100 – 200	G3'	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 1 070 – 2 150 [e]	1,02 – 1,06	77 – 100
	P_LLA		$\overline{M_{n,RMN}}$ = 6,6 – 17,4	1,05 - 1,17	100 – 200	G3'	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 1 070 – 2 550 [e]	1,03 – 1,16	78 - 100
131	$P_{DL}LA$	$Sn(Oct)_2$	$\overline{M_n}$ = 4,4 [f]	- [f]	100	G3'	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 410 – 474	1,01 – 1,04	> 99
132	P_LLA	TBD	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 3,3 – 30,1 [e]	1,27 - 2,13	- [g]	- [g]	- [g]	- [g]	- [g]

[a] Référence (Réf). [b] Déterminée par SEC couplée à un détecteur RI, étalonnage PCL. [c] Représente les rapports $[MM]_0/[NB]_0/[A]_0$ (copolymérisation avec le NB). [d] Déterminée par SEC couplée à un détecteur RI, étalonnage P_LLA. [e] Déterminée par SEC couplée à un détecteur RI, étalonnage PSt. [f] Méthode de mesure non précisée. [g] Non effectué.

Tableau I-3 : Synthèse de copolymères greffés selon la stratégie grafting through en présence d'amorceur de Grubbs, de macromonomères à extrémité oxaNB et hepta-1,6-diyne obtenus par ROP.

Macromonomères						**Copolymères greffés**				
Réf [a]	Extrémité polymérisable	Nature des chaînes	Catalyseur	$\overline{M_n} \times 10^3$ (g.mol^{-1})	$Đ_M$	$[MM]_0/[A]_0$	Amorceur	$\overline{M_n} \times 10^3$ (g.mol^{-1})	$Đ_M$	Conv (%)
138	OxaNB	mono $P_{DL}LA$	$Sn(Oct)_2$	$\overline{M_{n,RMN}}$ = 1,0 – 8,8	1,20-1,28	10 - 50	G1	- [b]	- [b]	22 - 83
						10 - 50	G3	- [b]	1,05 - 1,44	60 - 81
		bis $P_{DL}LA$		$\overline{M_{n,RMN}}$ = 1,6 – 14,8	1,22-1,90	5 - 50	G1	- [b]	- [b]	0 - 82
						10 - 50	G2	- [b]	- [b]	22 - 84
						10 - 50	G3	- [b]	- [b]	36 - 100
139	Hepta-1,6-diyne	P_LLA	$Sn(Oct)_2$	$\overline{M_{n,RMN}}$ = 2,72	1,12	100 - 300	HG2	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 424 – 583	1,42 – 1,51	74 - 99
						50 - 100	G3	- [b]	1,18 - >1,4	- [b]
		PCL	CH_3SO_3H	$\overline{M_{n,RMN}}$ = 3,09	1,20	100	HG2	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 209	1,63	99

[a] Référence (Réf). [b] Non précisé.

Tableau I-4 : Synthèse de copolymères greffés selon la stratégie grafting from par ROP à partir de squelettes obtenus par ROMP.

Squelettes					**Copolymères greffés**					
Réf [a]	Nature du squelette	Amorceur	$\overline{M_n} \times 10^3$ (g.mol^{-1})	$Đ_M$	Monomère	$[M]_0/[OH]_0$	Amorceur	$\overline{M_n} \times 10^3$ (g.mol^{-1})	$Đ_M$	Conv (%)
123	PNB-OH	[Ru]=CHSiMe$_3$	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 77 – 257 [b]	1,1 – 1,4	ε-CL	29	Et$_3$Al	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 301 [b]	≈ 1,2	80
127	PNB mono-OH	G1	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 143 [b]	1,02	L-LA	10 - 50	Sn(Oct)$_2$	$\overline{M_w^{LS}}$ = 4 990 – 13 600	1,02 – 1,05	- [c]
	PNB bis-OH		$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 226 [b]	1,12	L-LA			$\overline{M_w^{LS}}$ = 18 300 – 64 000	1,03 – 1,21	- [c]
128	Poly(oxaNB)-*b*-PNB	G3’	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 396 – 679	1,23 - 1,38	L-LA	28 - 447	Sn(Oct)$_2$	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 524 – 1 777	1,09 – 1,30	> 99
132	PNB	G3	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 14 – 154 [b]	1,04 - 1,22	- [d]	- [d]	- [d]	- [d]	- [d]	- [d]
	PNB-*co*-PCOD	G2	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 46,6 [b]	1,69	DL-LA	- [c]	TBD	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 48,7 [b]	2,89	- [c]
136	PNB-*co*-PCOD	G2	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 55,6 [b]	1,69	DL-LA	- [c]	TBD	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 305 [b]	2,34	- [c]
142	PNB$_{cyclique}$	A1	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 1 090	1,24	δ-VL	1 – 15	TBD	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 576 – 1 063 [b]	1,28 – 1,50	27 – 42
					L-LA	5 – 15		$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 823 – 1 029 [b]	1,29 – 1,35	89
					ε-CL	30		$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 917 [b]	1,29	20

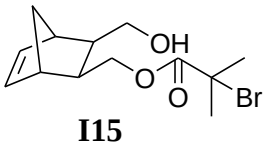
[a] Référence (Réf). [b] Déterminé par SEC couplée à un détecteur RI, étalonnage PSt. [c] Non précisé. [d] Non effectué.

III. Copolymères greffés à squelette obtenu par ROMP et à greffons obtenus par ROP, polymérisation radicalaire contrôlée et "chimie click"

III.1. Copolymères greffés à squelette polynorbornène et à greffons poly(ε-caprolactone)/poly(2-(*N*,*N*-diméthylamino)éthylméthacrylate)

L'équipe de Y. Zhang[145] a rapporté la synthèse de copolymères greffés à squelette PNB, possédant deux greffons PCL et poly(2-(*N*,*N*-diméthylamino)éthylméthacrylate) (PDMAEMA) par unité NB en utilisant la combinaison de trois techniques différentes de polymérisation contrôlée, la ROP, la ROMP et la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)[146] dans le but d'obtenir des copolymères greffés amphiphiles.

La synthèse de *macroinimers* I15-PCL a été réalisée en polymérisant par ROP de l'ε-CL à partir de l'*inimer* trifonctionnel **I15** *(Schéma I-48)*, possédant un groupement OH susceptible d'amorcer une ROP. Les auteurs ont ainsi obtenu, en utilisant le catalyseur $Sn(Oct)_2$, des *macroinimers* de masses molaires contrôlées et de faibles dispersités ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 940 - 4 300 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,10) pour des rapports initiaux $[\varepsilon\text{-CL}]_0/[\mathbf{I15}]_0$ égaux à 10/1 et 25/1.



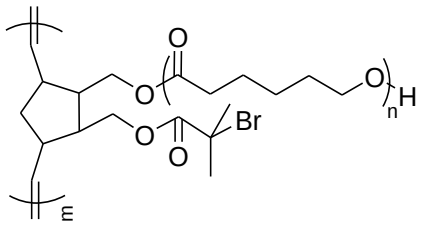
I15

*Schéma I-48 : Structure de l'inimer trifonctionnel **I15**, susceptible d'amorcer une ROP et une ATRP et possédant une double liaison polymérisable en ROMP.*

Le macromonomère **I15-PCL$_{27}$**, de masse molaire $\overline{M_{n,RMN}}$ = 3 380 g.mol^{-1} (27 unités PCL, $Đ_M$ = 1,10) a ensuite été polymérisé par ROMP dans le toluène en présence de l'amorceur G2. Seul le rapport initial $[\text{I15-PCL}]_0/[\text{G2}]_0$ égal à 5 a permis d'atteindre une conversion quantitative conduisant à un copolymère greffé **PNB$_5$-*g*-PCL$_{27}$** de masse molaire moyenne $\overline{M_{n,RMN}}$ = 20 300 g.mol^{-1} ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ =24 700 g.mol^{-1}) et possédant une dispersité de 1,2. Pour des rapports initiaux $[\text{I15-PCL}]_0/[\text{G2}]_0$ de 25 et 50, l'analyse SEC en fin de réaction a révélé trois pics bien distincts, dont un pic correspondant au macroinimer résiduel n'ayant pas réagi et deux

autres pics correspondant à des copolymères greffés obtenus avec une distribution bimodale et des masses molaires élevées ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 128 500 – 228 000 g.mol^{-1}, $Đ_M$ = 1,7 - 1,8).

Les fonctionnalités brome du copolymère **PNB$_5$-*g*-PCL$_{27}$** ont ensuite été utilisées pour amorcer l'ATRP du 2-(*N*,*N*-diméthylamino)éthylméthacrylate (DMAEMA). La polymérisation a été effectuée en masse à 60°C en présence du système catalytique chlorure cuivreux/2,2'-bipyridine (CuCl/bPy). Un copolymère greffé PNB-*g*-(PCL/PDMAEMA) *(Schéma I-49*) de masse molaire moyenne $\overline{M_{n,RMN}}$ de 126 800 g.mol^{-1} ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 92 900 g.mol^{-1}) a été obtenu après 6h de réaction (42% de conversion). L'analyse SEC du copolymère a montré un seul pic, possédant une distribution monomodale de dispersité égale 1,8 mettant en évidence la formation du copolymère greffé.



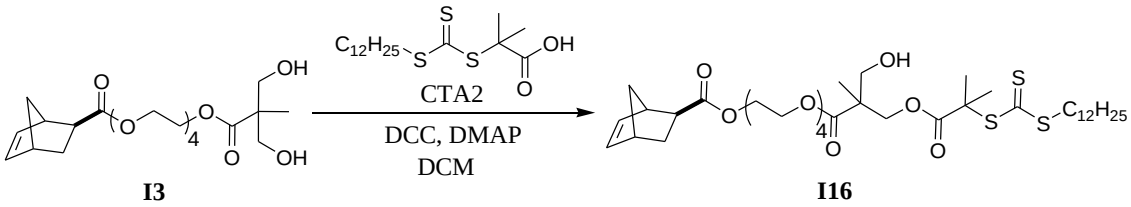
PNB-*g*-PCL

Schéma I-49 : Structure des copolymères greffés PNB-g-PCL, possédant des extrémités brome susceptibles d'amorcer l' ATRP du DMAEMA.

III.2. Copolymères greffés à squelette polynorbornène et à greffons polylactide/polystyrène

L'équipe de C. Cheng[147] a récemment élaboré des nanoparticules de Janus unimoléculaires à partir de copolymères greffés possédant un squelette principal PNB portant à la fois des greffons PDLLA et des greffons PSt.

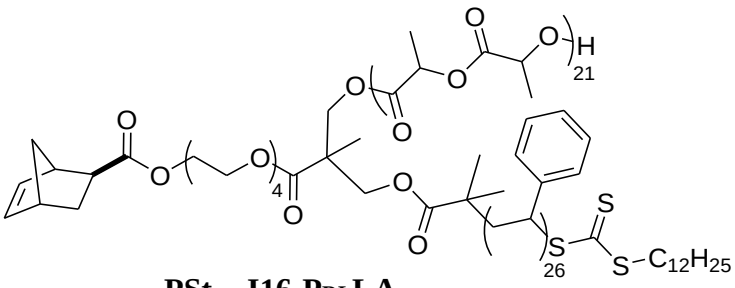
Un *inimer* **I16** (*Schéma I-50*) possédant une extrémité trithiocarbonate et une extrémité OH a tout d'abord été synthétisé par réaction entre l'agent de transfert de chaîne CTA2 et le diol *exo*-NB **I3**, en présence de *N*,*N*'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et de DMAP.



I3 **I16**

*Schéma I-50 : Schéma de synthèse de l'inimer **I16**, possédant des extrémités OH et trithiocarbonate.*

Les extrémités OH et trithiocarbonate de **I16** ont ensuite été utilisées pour polymériser, en une seule étape *one-pot* et de manière contrôlée, le styrène (St) par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT)[148] et le DL-LA par ROP. La polymérisation a été effectuée dans le 1,2-dichloroéthane à 59°C en présence de 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) et de DMAP selon les conditions suivantes : $[\mathbf{I16}]_0/[St]_0/[DLLA]_0/[AIBN]_0/[DMAP]_0$ = 1/70/35/0,1/4, ce qui a permis d'obtenir après 24h de réaction (conversion : 71% en LA et 24% en St, mesurée en RMN ^{1}H) un macromonomère dibloc **PSt_{26}-I16-$P_{DL}LA_{21}$** (*Schéma I-51*) de masse molaire moyenne $\overline{M_{n,RMN}}$ = 6 200 g.mol^{-1} et possédant une dispersité de 1,14.



PSt_{26}-I16-$P_{DL}LA_{21}$

*Schéma I-51 : Structure du macromonomère **PSt_{26}-I16-$P_{DL}LA_{21}$** synthétisé par combinaison one-pot RAFT/ROP.*

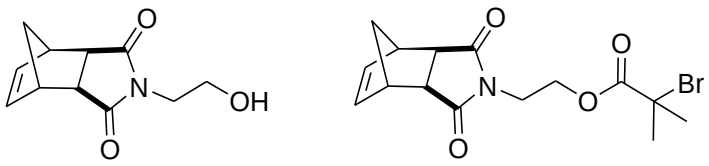
Le macromonomère **PSt_{26}-I16-$P_{DL}LA_{21}$** a ensuite été polymérisé par ROMP en présence de l'amorceur G3 dans le DCM avec différents rapports $[\mathbf{PSt_{26}\text{-}I16\text{-}P_{DL}LA_{21}}]_0/[G3]_0$ allant de 59 à 176. Des conversions élevées du macromonomère (> 85%) ont été atteintes, conduisant à des copolymères greffés bien définis et possédant des masses molaires élevées (435 000 g.mol^{-1} ≤ $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ ≤ 892 000 g.mol^{-1} ; 1,15 ≤ $Đ_M$ ≤ 1,28 ; 70 ≤ $\overline{DP_{n,RMN}}$ (PNB) ≤ 143).

Les copolymères greffés ont ensuite été caractérisés par DLS afin de déterminer leur D_H. L'analyse a été réalisée à température ambiante dans le DCM qui est un bon

solvant des deux blocs PSt et PDLLA. Le D_H mesuré pour les copolymères greffés augmente avec les masses molaires moyennes, allant de 18,8 nm pour un **PNB$_{70}$-*g*-(PSt$_{26}$/PDLLA$_{21}$)** à 27,1 nm pour un **PNB$_{143}$-*g*-(PSt$_{26}$/PDLLA$_{21}$)**. Les copolymères greffés ont également montré une stabilité thermique importante, avec une température de début de dégradation mesurée à 231°C en ATG, ainsi qu'une seule T_g observée à 58,6°C en DSC.

Les structures macromoléculaires ont également été observées par AFM et par TEM. Avec son squelette plus long que ses greffons, le copolymère greffé **PNB$_{143}$-*g*-(PSt$_{26}$/PDLLA$_{21}$)** a montré en AFM une morphologie en forme de cylindre, de longueur d'environ 98 nm et de largeur de l'ordre de 20 nm. Les clichés TEM ont permis de mettre en évidence la formation de nanoparticules rondes de Janus de diamètre d'environ 20,6 ± 5,8 nm, qui ont pu être observées après recuit d'un échantillon de **PNB$_{143}$-*g*-(PSt$_{26}$/PDLLA$_{21}$)** à une température de 180°C pendant 12h, afin de promouvoir l'auto-assemblage des chaînes polymères.

Sveinbjörnsson *et al.*[149] ont rapporté la synthèse de copolymères greffés diblocs symétriques (PNB-*g*-PLLA)-*b*-(PNB-*g*-PSt) et ont ensuite étudié leur auto-assemblage à l'état solide. Des macromonomères I8-PLLA ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 6 100 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ =1,20) et I17-PSt ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ =5 700 g.mol^{-1}, $Đ_M$ = 1,02) ont tout d'abord été synthétisés par ROP du L-LA à partir de **I8** en présence de $Sn(Oct)_2$ et par ATRP du St à partir de **I17** (*Schéma I-52*).

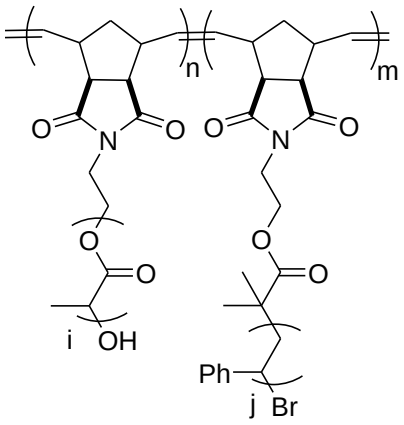


I8 **I17**

*Schéma I-52 : Structure des inimers **I8** et **I17**, utilisés pour synthétiser les macromonomères I8-PLLA et I17-PSt.*

La ROMP séquentielle des macromonomères I8-PLLA et I17-PSt a ensuite été effectuée en présence de l'amorceur G3' et en visant des $\overline{DP_n}$ en PNB similaires pour chaque bloc PNB-*g*-PLLA et PNB-*g*-PSt de façon à obtenir des copolymères greffés possédant des fractions massiques équivalentes en PLLA et en PSt. Les auteurs obtiennent ainsi des copolymères greffés à blocs (PNB-*g*-PLLA)-*b*-(PNB-*g*-PSt) (*Schéma I-53*) de $\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ comprises entre 1 080 000 et 6 640 000 g.mol^{-1}

(1,07≤ $Đ_M$ ≤ 1,58 ; 84 ≤ $\overline{DP_{n,RMN}}$ (PLLA) ≤ 497 ; 98 ≤ $\overline{DP_{n,RMN}}$ (PSt) ≤ 624) en faisant varier les rapports initiaux [macromonomères]$_0$/[G3']$_0$.



(PNB-*g*-PLLA)-*b*-(PNB-*g*-PSt)

Schéma I-53 : Structure des copolymères greffés diblocs (PNB-g-PLLA)-b-(PNB-g-PSt).

L'auto-assemblage des copolymères greffés a ensuite été étudié. Le recuit des copolymères greffés a préalablement été effectué selon deux protocoles différents : par évaporation contrôlée à partir d'une solution de copolymère dans le THF ou le DCM ou par recuit direct des poudres obtenues sous compression. Les échantillons obtenus ont ensuite été visualisés par MEB. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque le recuit a été effectué directement sur les poudres, où les auteurs sont parvenus à obtenir des structures lamellaires à partir de copolymères greffés de masses molaires élevées ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ > 3 000 000 g.mol^{-1}). Lorsque la méthode par évaporation contrôlée a été utilisée, seul le recuit de la solution de copolymères greffés de $\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ inférieures à 3 000 000 g.mol^{-1} dans le THF a permis d'observer des structures lamellaires. Cette différence est attribuée, selon les auteurs, à la qualité du solvant ainsi qu'à la volatilité plus faible du THF qui conduit à l'amélioration de la mobilité des chaînes, qui peuvent se réarranger durant l'évaporation avant qu'elles entrent dans leur état vitreux, une fois le solvant évaporé.

La formation de structures lamellaires pour les copolymères greffés diblocs symétriques (PNB-*g*-PLLA)-*b*-(PNB-*g*-PSt) a également été observée par l'équipe de Russel.[150] Ils ont pu mettre en évidence par SAXS la formation de lamelles hautement ordonnées avec des distances entre les domaines allant de 19,8 nm pour un copolymère greffé dibloc **(PNB$_{19}$-*g*-PLLA$_{31}$)-*b*-(PNB$_{25}$-*g*-PSt$_{41}$)** à 235 nm pour un copolymère greffé dibloc **(PNB$_{206}$-*g*-PLLA$_{31}$)-*b*-(PNB$_{278}$-*g*-PSt$_{41}$)**, et une longueur qui augmente de

façon quasiment linéaire avec la masse molaire des copolymères greffés, indiquant une conformation étendue des squelettes PNB.

Burts *et al.*[151] ont décrit la première synthèse d'architectures en forme d'étoile *miktoarm*[152,153] possédant un cœur photodégradable à partir de copolymères greffés PNB-*g*-PSt/PDLLA synthétisés par ROMP selon la stratégie *grafting through*. L'*inimer* **I18**, possédant une extrémité alcyne et une extrémité OH a, dans un premier temps, été synthétisé par réaction entre le composé *exo*-N3 et le 3-aminopropanol (*Schéma I-54*). La synthèse d'un macromonomère dibloc PSt-I18-PDLLA a ensuite été réalisée à partir de l'inimer **I18** en introduisant, dans un premier temps, le PSt par une réaction "click" 1,3-dipolaire de Huisgen[154] entre un PSt_{48}-N_3 et **I18**. Le second bloc PDLLA a été obtenu par ROP du DL-LA à partir de la fonctionnalité OH de l'inimer **I18** en présence de $Sn(Oct)_2$. Les auteurs ont ainsi obtenu un macromonomère **PSt_{48}-I18-PDL$LA_{42,5}$** de $\overline{M_{n,RMN}}$ = 11 800 g.mol^{-1} ($Đ_M$ = 1,01) avec des fractions massiques (w) respectives en PSt et en PDLLA de 43% et 52%.

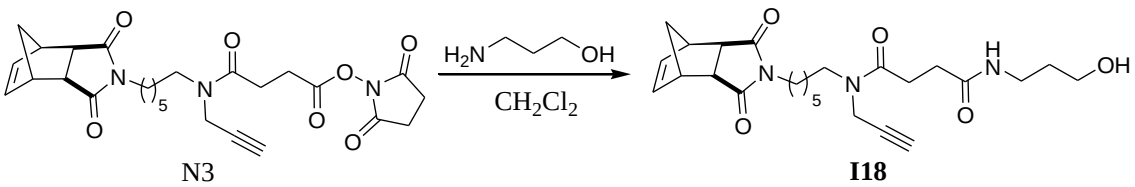
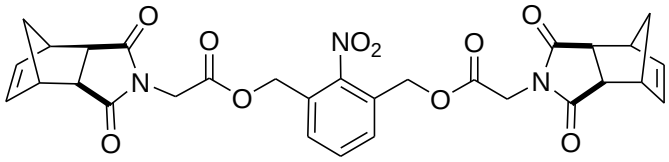


*Schéma I-54 : Synthèse de l'inimer **I18**, possédant des extrémités hydroxyle et alcyne.*

Pour obtenir les *miktoarms* **$PNB_{réticulé}$-*g*-(PSt_{48}-PDL$LA_{42,5}$)** possédant des bras PDLLA et PSt, le macromonomère **PSt_{48}-I18-PDL$LA_{42,5}$** a tout d'abord été polymérisé par ROMP en présence de l'amorceur G3' avec des rapports [**PSt_{48}-I18-PDL$LA_{42,5}$**]$_0$/[G3']$_0$ ≤ 10. Les chaînes propageantes **PNB-*g*-PSt_{48}/PDL$LA_{42,5}$** ont ensuite été ajoutées à une solution contenant une certaine quantité d'agent de réticulation P1 photodégradable (*Schéma I-55*), de façon à former des étoiles à forte densité de bras. Des rapports [**PSt_{48}-I18-PDL$LA_{42,5}$**]$_0$/[G3']$_0$ = 5 et [P1]$_0$/[G3']$_0$ = 10, 20 et 30 ont permis d'obtenir après réticulation, une conversion supérieure à 95% de copolymères greffés **PNB_5-*g*-PSt_{48}/PDL$LA_{42,5}$** en *miktoarms* **$PNB_{réticulé}$-*g*-(PSt_{48}-PDL$LA_{42,5}$)** bien définis ($Đ_M$ ≤ 1,11). Un *miktoarm* **$PNB_{réticulé}$-*g*-(PSt_{48}-PDL$LA_{42,5}$)** possédant une $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ de 2 832 000 g.mol^{-1} ($Đ_M$ = 1,11), soit un nombre de bras (N_{bras}) égal à 400 a notamment été obtenu pour un rapport [P1]$_0$/[G3']$_0$ = 30.

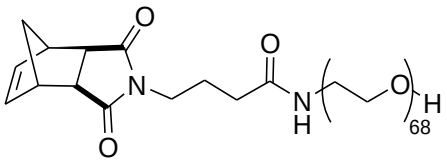


P1

Schéma I-55 : Structure du composé P1, agent de réticulation photodégradable en ROMP.

Les images des *miktoarms* **PNB$_{\text{réticulé}}$-*g*-(PSt$_{48}$-PDLLA$_{42,5}$)** obtenus par TEM ont permis d'observer des agrégats de différentes tailles où ceux de plus petites tailles ont montré une morphologie de Janus avec trois phases bien distinctes. La dégradation des cœurs des *miktoarms* **PNB$_{\text{réticulé}}$-*g*-(PSt$_{48}$-PDLLA$_{42,5}$)** a ensuite été effectuée par irradiation UV dans une solution de THF/H_2O 90/10 (v/v). La visualisation par TEM des particules ainsi obtenues a montré la formation de micelles avec un cœur contenant le PSt et une couronne PDLLA. Ce changement de morphologie est attribué à l'augmentation de la mobilité des chaînes après dégradation des cœurs des *miktoarms* permettant ainsi la ségrégation des chaînes PSt fortement hydrophobes au cœur des micelles.

L'universabilité de cette méthode pour synthétiser des *miktoarms* a été mise en évidence également en synthétisant des *miktoarms* possédant trois bras PSt, PDLLA et poly(oxyde d'éthylène) (POE) **PNB$_{\text{réticulé}}$-*g*-(PSt$_{48}$-PDLLA$_{42,5}$-POE$_{68}$)** par polymérisation séquentielle du macromonomère **PSt$_{48}$-I18-PDLLA$_{42,5}$** avec un macromonomère **NB-POE$_{68}$** (*Schéma I-56*) ([**NB-POE$_{68}$**]$_0$/[G3']$_0$ = 2,5 ; [**PSt$_{48}$-I18-PDLLA$_{42,5}$**]$_0$/[G3']$_0$ = 2,5). L'observation en TEM d'un *miktoarm* **PNB$_{\text{réticulé}}$-*g*-(PSt$_{48}$-PDLLA$_{42,5}$-POE$_{68}$)** de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 274 000 g.mol^{-1} (N_{bras} = 274 ; $Đ_M$ = 1,22) a montré la formation d'agrégats de morphologie plus complexe que celle des miktoarms **PNB$_{\text{réticulé}}$-*g*-(PSt$_{48}$-PDLLA)$_{42,5}$** (domaines de POE dans une matrice PSt-PDLLA).

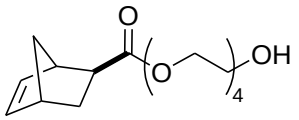


NB-POE$_{68}$

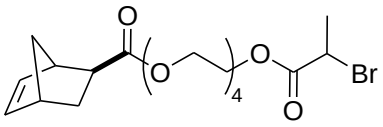
*Schéma I-56 : Structure du macromonomère **NB-POE$_{68}$**.*

III.3. Copolymères greffés à squelette polynorbornane et à greffons poly(L-lactide)/polystyrène

Runge *et al.*[155] ont rapporté la synthèse de copolymères greffés à greffons PLLA et PSt selon la stratégie *grafting through* par copolymérisation séquentielle des *inimers* **I19** et **I20** (*Schéma I-57*), suivie d'une ATRP du St et d'une ROP du L-LA.



I19



I20

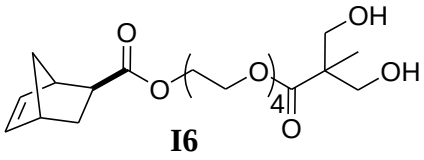
*Schéma I-57 : Structures des inimers **I19** et **I20**, copolymérisés de manière séquentielle par ROMP.*

Un squelette comportant 1/3 de motifs **I19** et 2/3 de motifs **I20** ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 500 000 g.mol^{-1}, $Đ_M$ = 1,34) a été synthétisé puis hydrogéné à l'issue de la ROMP par ajout de gel de silice et sous pression de dihydrogène (1500 Psi). Ce squelette a ensuite été engagé dans une ATRP du St. Les auteurs sont parvenus, en diluant énormément le milieu (environ 200 mL de St pour 62 mg de squelette) et en se limitant à des conversions très faibles (3%), à obtenir un (polynorbornane-*g*-PSt)-*b*-polynorbornane de $\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 17 000 000 g.mol^{-1} ($Đ_M$ = 1,32). Afin de caractériser les greffons, ceux-ci ont été clivés du squelette par action d'une solution de potasse dans le méthanol au reflux, ce qui a permis de mettre en évidence le contrôle sur la taille des chaînes PSt obtenues ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 28 000 g.mol^{-1}, $Đ_M$ = 1,05).

Après élimination des bromes en extrémité des greffons PSt par substitution nucléophile par réaction avec la diéthylamine, une ROP du L-LA a été amorcée à partir des sites OH provenant de l'inimer **I19** du (polynorbornane-*g*-PSt)-*b*-polynorbornane. La conversion du L-LA est limitée à 10% en raison d'une gélification du milieu réactionnel, néanmoins les chaînes PLLA introduites ont des $\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ comprises entre 58 800 et 110 000 g.mol^{-1}. Les copolymères greffés finaux (polynorbornane-*g*-PSt)-*b*-(polynorbornane-*g*-PLLA) de $\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ comprises entre 3 900 000 et 5 900 000 g.mol^{-1} ($1{,}36 \leq Đ_M \leq 2{,}35$) ont ensuite fait l'objet d'une étude par MEB afin d'observer l'arrangement entre les différents blocs. Les clichés d'un film ayant subi un recuit et un traitement avec NaOH (conduisant à la coupure des chaînes PLLA) montrent l'organisation du copolymère en domaines de grandes tailles (~ 100 nm).

III.4. Copolymères greffés à squelette polynorbornène et à greffons poly(L-lactide)/poly(oxyde d'éthylène)

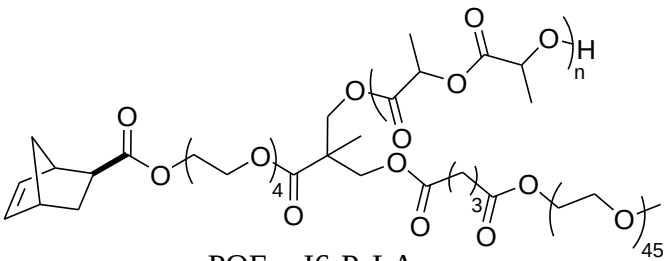
L'équipe de C. Cheng[156] s'est intéressée à la synthèse de copolymères greffés à squelette PNB portant des greffons PLLA et POE. Les copolymères obtenus ont ensuite été utilisés en tant que tensioactifs pour la stabilisation d'émulsions. L'*inimer* **I6** (*Schéma I-58*) possédant deux fonctions OH, dont l'une a été utilisée pour introduire le bloc POE et l'autre pour amorcer la ROP du L-LA, a préalablement été synthétisé.



I6

*Schéma I-58 : Structure de l'inimer **I6** possédant deux extrémités OH.*

Un macromonomère **I6-POE$_{45}$** ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 2 550 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,02) a ensuite été obtenu par estérification d'un **POE$_{45}$** possédant une extrémité acide carboxylique avec un excès d'*inimer* **I14** (*Schéma I-45*) en présence de DCC et de 4-(*N*,*N*-diéthylamino)-pyridine-4-toluènesulfonate (DPTS). La formation du produit mono-estérifié a pu être mise en évidence par RMN ^{1}H et spectroscopie de masse MALDI-TOF. La fonctionnalité OH du macromonomère **I6-POE$_{45}$** a ensuite été utilisée pour amorcer la ROP du L-LA en présence de DMAP comme catalyseur. Des macromonomères diblocs POE$_{45}$-I6-PLLA$_n$ (*Schéma I-59*) de $\overline{M_{n,RMN}}$ comprises entre 4 260 et 8 870 g.mol^{-1} ($12 \leq \overline{DP_{n,RMN}}$ (PLLA) ≤ 44 ; $1{,}03 \leq Đ_M \leq 1{,}10$) ont été obtenus avec des conversions élevées (> 75%).



POE$_{45}$-I6-PLLA$_n$

Schéma I-59 : Structure des macromonomères diblocs POE$_{45}$-I6-PLLA$_n$.

Les macromonomères ont ensuite été polymérisés par ROMP en présence de l'amorceur G3 dans le DCM avec des rapports initiaux [POE$_{45}$-I6-PLLA$_n$]$_0$/[G3]$_0$ allant de 50 à 250. Lors des polymérisations, des conversions des macromonomères

supérieures à 70% ont été obtenues pour des macromonomères présentant un nombre d'unités de répétition L-LA allant jusqu'à 20. Au-delà de cette valeur, la conversion chute, et ce, d'autant plus que le rapport initial $[POE_{45}\text{-I6-P}_L\text{LA}_n]_0/[G3]_0$ est élevé.

Les copolymères greffés obtenus ont été observés en microscopie AFM, ce qui a permis de mettre en évidence leur morphologie cylindrique, dont la longueur augmente avec la taille du squelette. Comparativement aux copolymères greffés **PNB-*g*-(PSt_{26}/$P_{DL}LA_{21}$)** (Li *et al.*[147] pages 53-55), les clichés des copolymères greffés **PNB-*g*-(POE_{45}/$P_L LA_n$)** possédant des squelettes de tailles similaires ont montré des cylindres de longueurs beaucoup plus faibles. Cette différence de comportement est attribuée à la flexibilité plus importante des greffons POE par rapport aux greffons PSt, ce qui créerait moins de gène stérique. De plus, les greffons POE étant plus hydrophiles que les greffons PSt, ils seraient plus fortement adsorbés sur la surface polaire de mica, ce qui pourrait aussi expliquer l'absence de conformation de Janus pour les copolymères greffés **PNB-*g*-(POE_{45}/$P_L LA_n$)** contrairement aux copolymères greffés **PNB-*g*-(PSt_{26}/$P_{DL}LA_{21}$)**.

Les propriétés à l'état solide et en solution des copolymères greffés ont également été étudiées. L'analyse DSC d'un copolymère greffé **PNB_{81}-*g*-(POE_{45}/$P_L LA_{22}$)** a montré une cristallinité et des températures de fusion plus faibles pour chaque domaine POE et PLLA comparativement au macromonomère **POE_{45}-I6-$P_L LA_{22}$**. Les auteurs expliquent cette différence par la présence du squelette PNB des copolymères greffés, qui entrave considérablement les mouvements des greffons POE et PLLA et donc les empêche de s'assembler de manière régulière et ainsi de cristalliser.

Le comportement des polymères en solution dans les solvants organiques usuels tels que le toluène, le THF ou encore l'acétate d'éthyle a été étudié par DLS. Les copolymères greffés PNB-*g*-(POE_{45}/$P_L LA_n$) ont un D_H compris entre 16,2 et 32,5 nm quel que soit le solvant. Dans les mêmes conditions, les macromonomères ont montré un tout autre comportement, avec la formation d'assemblages intermoléculaires, comme en témoignent les valeurs des D_H mesurés (> 100 nm) pour les macromonomères **POE_{45}-I6-$P_L LA_{12}$** et **POE_{45}-I6-$P_L LA_{22}$** et ce, quel que soit le solvant utilisé. Ces résultats suggèrent donc que les copolymères greffés possèdent des interactions intermoléculaires plus faibles que leurs macromonomères respectifs et donc une plus faible tendance à s'auto-assembler dans les solvants organiques.

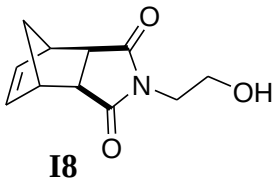
Du fait du caractère amphiphile des copolymères greffés PNB-*g*-(POE_{45}/PLLA_n) et des macromonomères diblocs POE_{45}-I6-PLLA_n, leur comportement en solution aqueuse a également été étudié. Les D_H des copolymères greffés sont compris entre 15,2 nm (pour un copolymère **PNB_{50}-*g*-(POE_{45}/PLLA_{12})**) et 20,9 nm (pour un copolymère **PNB_{205}-*g*-(POE_{45}/PLLA_{12})**), soit des valeurs de D_H inférieures à celles mesurées dans le toluène, suggérant qu'avec des greffons POE plus longs que les greffons PLLA (fraction massique en POE : w_{POE} = 46,9%), les copolymères greffés **PNB-*g*-(POE_{45}/PLLA_{12})** s'organisent en micelles unimoléculaires avec les greffons POE solubles dans l'eau et un cœur composé des greffons PLLA. Les copolymères greffés **PNB-*g*-(POE_{45}/PLLA_{22})** (w_{POE} = 35,1%) et **PNB-*g*-(POE_{45}/PLLA_{44})** (w_{POE} = 22,5%) précipitent dans l'eau à cause de leur fraction en POE insuffisante. Pour les macromonomères, la formation d'agrégats intermoléculaires a été observée, avec des valeurs des D_H mesurés comprises entre 68 nm (pour le macromonomère **POE_{45}-I14-PLLA_{44}**) et 165 nm (pour le macromonomère **POE_{45}-I14-PLLA_{12}**).

Les copolymères greffés ne s'étant pas auto-assemblés de manière intermoléculaire dans une variété de solvants organiques usuels, ils ont donc été utilisés en tant que tensioactifs pour stabiliser des interfaces eau-huile dans le cas de mini-émulsions. Les performances en tant que tensioactif des copolymères greffés et des macromonomères ont été étudiées, en utilisant les copolymères greffés **PNB-*g*-(POE_{45}/PLLA_{22})** et le macromonomère **POE_{45}-I6-PLLA_{44}** pour stabiliser une mini-émulsion eau-toluène ($V_{eau}/V_{toluène/hexadécane}$ = 225/1, avec $w_{toluène}$:$w_{hexadècane}$:$w_{polymère}$ = 20:2:1). La surface moyenne de l'interface stabilisée par le tensioactif (A_{surf}) a tout d'abord été calculée. Les valeurs de A_{surf} de 410 nm^2 pour le copolymère **PNB_{48}-*g*-(POE_{45}/PLLA_{22})** et de 1700 nm^2 pour le copolymère **PNB_{180}-*g*-(POE_{45}/PLLA_{22})**) sont supérieures à celle du macromonomère **POE_{45}-I14-PLLA_{44}** (8,3 nm^2), ce qui suggère que les couches de tensioactifs du copolymère greffé peuvent potentiellement conduire à une résistance importante de la diffusion des substances nanoscopiques au sein de l'interface eau/toluène. La stabilité des mini-émulsions a été suivie par DLS. Lorsque les copolymères greffés ont été utilisés, la taille des gouttes d'huile a augmenté de seulement 2 à 5% en 23 jours alors que, dans le même temps, la taille des gouttes a augmenté de 17% avec le macromonomère **POE_{45}-I14-PLLA_{44}**. Les copolymères greffés **PNB-*g*-(POE_{45}/PLLA_{22})** ont aussi montré une très bonne stabilité aux changements environnementaux, avec une variation maximum de la taille des gouttes de 2% lorsqu'une deuxième mini-émulsion a été introduite, là où les tailles ont varié de 7% lorsque le macromonomère **POE_{45}-I14-PLLA_{44}** a été utilisé.

III.5. Copolymères greffés à squelette polynorbornène et à greffons poly(DL-lactide)/poly(acrylate de *n*-butyle)

L'équipe de R. H. Grubbs a rapporté la synthèse de copolymères greffés de masses molaires élevées en copolymérisant par ROMP des macromonomères PDLLA avec un second macromonomère poly(acrylate de *n*-butyle) P*n*BA.[157] L'auto-assemblage des copolymères greffés obtenus a ensuite été étudié à l'état solide par AFM et par SAXS.

Les macromonomères I8-PDLLA, possédant une extrémité NB, ont été synthétisés en polymérisant par ROP le DL-LA à partir de **I8** comme amorceur *(Schéma I-60)* et de $Sn(Oct)_2$ comme catalyseur, permettant d'obtenir des macromonomères **I8-PDLLA$_{31}$** et **I8-PDLLA$_{47}$** de masses molaires moyennes $\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 4 700 g.mol^{-1} et 7 000 g.mol^{-1} ($Đ_M$ < 1,15), respectivement.



I8

*Schéma I-60 : Structure de l'inimer **I8**, utilisé en tant qu'amorceur pour synthétiser les macromonomères I8-PDLLA.*

Le macromonomère **I8-P*n*BA$_{28}$** ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 4 000 g.mol^{-1} ; $\overline{DP_{n,SEC}^{LS}}$ = 28 ; $Đ_M$ = 1,06), a été obtenu par couplage entre un **P*n*BA$_{28}$** fonctionnalisé par un groupement azoture et le composé N3 (*Schéma I-61*). Cette stratégie a également été utilisée pour accéder à des macromonomères **I8-poly(acrylate de *tert*-butyle)$_{33}$** (**I8-P*t*BA$_{33}$**) ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 4 700 g.mol^{-1} ; $\overline{DP_{n,SEC}^{LS}}$ = 33 ; $Đ_M$ = 1,03) ou encore **I8-PSt$_{17\text{-}60}$** ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 2 200 – 6 600 g.mol^{-1} ; $\overline{DP_{n,SEC}^{LS}}$ = 17 – 60 ; $Đ_M$ = 1,02 – 1,03).

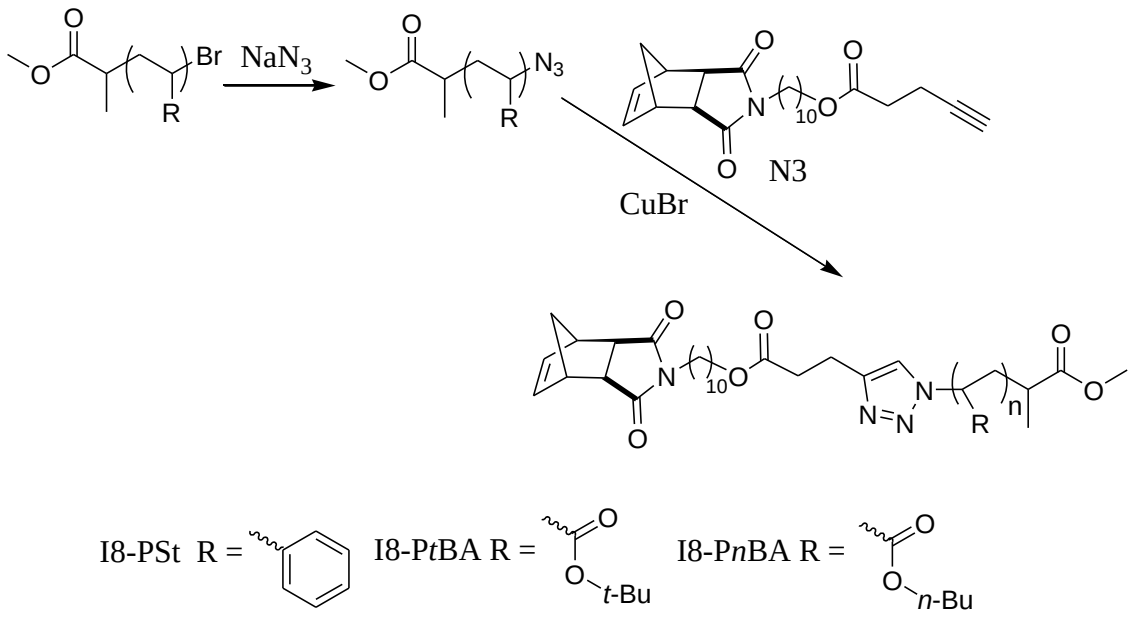


Schéma I-61 : Structures des macromonomères I8-PSt, I8-PtBA et I8-PnBA, possédant une extrémité NB, polymérisable en ROMP.

L'homopolymérisation par ROMP des macromonomères **I8-P$_{DL}$LA$_{31-47}$** ainsi que des macromonomères **I8-P*n*BA$_{28}$-N3** a ensuite été effectuée dans le THF à température ambiante en utilisant l'amorceur G3'. Les résultats ont montré une cinétique d'ordre 1 pour chaque macromonomère, mettant en évidence que la concentration en centres actifs au cours du temps est restée constante. De plus, l'analyse par SEC de chaque polymacromonomère a montré des chromatogrammes monomodaux et étroits avec des masses molaires moyennes qui augmentent avec la conversion du macromonomère et ce, tout en conservant des dispersités faibles ($Đ_M$ < 1,1). Les auteurs ont également pu déterminer les constantes de vitesse de polymérisation (k_p) pour chaque macromonomère. Les macromonomères I8-P$_{DL}$LA et I8-P*n*BA (k_p≈ 0,33-0,35 min^{-1} ; $\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 4000-4700 g.mol^{-1}) se sont révélés plus réactifs en ROMP que les macromonomères I8-PSt et I8-P*t*BA (k_p ≈ 0,079-0,13 min^{-1} ; $\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 4000-6 600 g.mol^{-1}). Ces différences de réactivité sont attribuées, par les auteurs, à la nature du solvant, qui peut être plus ou moins bon pour chacun des macromonomères ainsi qu'à l'encombrement stérique autour de l'espèce carbène propageante, qui peut varier avec la nature chimique des chaînes.

Les auteurs se sont ensuite servis de la nature contrôlée de la ROMP et des conversions élevées des macromonomères (> 85%) pour synthétiser à partir des macromomonomères **I8-P$_{DL}$LA$_{31}$** (k_p = 0,35 min^{-1}) et **I8-P*n*BA$_{28}$** (k_p = 0,33 min^{-1}) des

copolymères greffés (**PNB-*g*-P$_{DL}$LA$_{31}$)-*b*-(PNB-*g*-P*n*BA$_{28}$)** par ROMPs séquentielles et des copolymères greffés (**PNB-*g*-P$_{DL}$LA$_{31}$)-*co*-(PNB-*g*-P*n*BA$_{28}$)** par ROMP statistique. Des copolymères greffés de $\overline{M}_{n,SEC}^{LS}$ comprises entre 820 000 g.mol^{-1} et 1 700 000 g.mol^{1} ont été obtenus avec des faibles dispersités ($Đ_M$ < 1,1). La taille du squelette et la composition en greffons a pu être contrôlée en faisant varier les rapports $[I8\text{-}P_{DL}LA]_0/[G3']_0$ et $[I8\text{-}PnBA]_0/[G3']_0$.

Les copolymères greffés ont ensuite été caractérisés par DSC. L'analyse d'un copolymère greffé **PNB$_{200}$-*g*-P$_{DL}$LA$_{28}$** a montré une T_g de 49°C, correspondant aux greffons amorphes P$_{DL}$LA, température qui est plus élevée que celle du macromonomère **I8-P$_{DL}$LA$_{28}$** (T_g = 42°C), due à une augmentation des masses molaires et/ou à la moindre mobilité des greffons P$_{DL}$LA par rapport aux homopolymères P$_{DL}$LA. La T_g des copolymères greffés à blocs **(PNB-*g*-P$_{DL}$LA$_{31}$)-*b*-(PNB-*g*-P*n*BA$_{28}$)** proche de 49°C, est en accord avec la séparation de phases qui se produit dans le cas des copolymères greffés pour conduire à deux domaines bien distincts. Les valeurs des T_g des copolymères statistiques greffés **(PNB-*g*-P$_{DL}$LA$_{31}$)-*co*-(PNB-*g*-P*n*BA$_{28}$)** sont fonction de la fraction volumique en P$_{DL}$LA, avec une T_g allant de 38°C à 42°C pour des copolymères greffés **(PNB$_{130}$-*g*-P$_{DL}$LA$_{31}$)-*co*-(PNB$_{70}$-*g*-P*n*BA$_{28}$)** et **(PNB$_{160}$-*g*-P$_{DL}$LA$_{31}$)-*co*-(PNB$_{40}$-*g*-P*n*BA$_{28}$)** possédant des fractions volumiques en P$_{DL}$LA égales à 0,49 et 0,79, respectivement. Ces valeurs de T_g plus faibles que celle mesurées dans le cas des copolymères à blocs greffés **(PNB-*g*-P$_{DL}$LA$_{31}$)-*b*-(PNB-*g*-P*n*BA$_{28}$)** ont indiqué la présence de domaines (microphases) P$_{DL}$LA et P*n*BA de taille plus petite.

L'auto-assemblage des copolymères greffés à l'état fondu a été étudié par SAXS et par AFM. Dans le cas des copolymères greffés statistiques **(PNB-*g*-P$_{DL}$LA$_{31}$)-*co*-(PNB-*g*-P*n*BA$_{28}$)** possédant des fractions volumiques en P$_{DL}$LA et en P*n*BA proches, des morphologies lamellaires ont été observées avec une distance entre chaque domaine (≈ 14,3 nm) indépendante de la taille des squelettes PNB. Une transition ordre-désordre correspondant au passage de lamelles à des microphases désordonnées a pu être observée à une certaine température, dite température de transition ordre-désordre (T_{ODT}) qui varie de 75°C à 85°C pour des copolymères greffés de masses molaires $\overline{M}_{n,SEC}^{LS}$ allant de 450 000 g.mol^{-1} à 1 880 000 g.mol^{-1}. Les images AFM des copolymères greffés (recuit en dessous de la T_{ODT}) ont montré des domaines isolés de taille uniforme avec des épaisseurs comprises entre 17 et 20 nm. La non-dépendance de la masse molaire avec l'épaisseur des lamelles a également pu être vérifiée par l'observation de domaines de même épaisseur que précédemment lorsque deux copolymères greffés ont été mélangés dans des proportions arbitraires. Contrairement

aux copolymères greffés symétriques (même fraction volumique en PDLLA et P*n*BA), les copolymères greffés non symétriques n'ont pas montré d'aptitude à s'auto-organiser.

L'auto-assemblage des copolymères à blocs greffés **(PNB-*g*-PDLLA$_{31}$)-*b*-(PNB-*g*-P*n*BA$_{28}$)** a également été étudié. Pour les copolymères possédant des blocs PDLLA et P*n*BA de même taille, des structures en forme de lamelles avec des distances entre domaines dépassant 100 nm ont été observées, suggérant une conformation étendue des squelettes PNB lors de l'auto-assemblage. La microscopie AFM (méthode spin-coating) a également révélé la morphologie cylindrique d'un copolymère **(PNB$_{100}$-*g*-PDLLA$_{31}$)-*b*-(PNB$_{100}$-*g*-P*n*BA$_{28}$)**. Pour les copolymères à blocs greffés asymétriques, des morphologies lamellaires n'ont pas été observées, en revanche, une séparation de phases avec des domaines PDLLA de tailles comprises entre 38 et 67 nm dans une matrice P*n*BA a été suspectée.

La synthèse de copolymères greffés à squelette obtenu par ROMP et possédant des greffons polyesters introduits par ROP et des greffons de natures différentes introduits par des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée ou par "chimie click" a été réalisée (*Tableau I-5*). L'utilisation de la stratégie *grafting through* à partir de macromonomères fonctionnalisés par une extrémité NB a permis d'obtenir des copolymères greffés avec des squelettes PNB de $\overline{DP_n}$ élevés ($5 \leq \overline{DP_n} \leq 561$; $1{,}01 \leq Đ_M \leq 1{,}80$) et parfaitement définis en terme de taille, de densité et de composition de greffons. Des copolymères à blocs greffés ou encore en forme d'étoile ont également été obtenus. Ces architectures ont conduit à la formation de structures lamellaires pour des copolymères greffés possédant des greffons PLA/PSt et PDLLA/P*n*BA dans des proportions proches. Des structures de Janus ont également été obtenues pour des copolymères greffés à greffons PDLLA et PSt. Des copolymères greffés amphiphiles à greffons PLLA/POE ont également été synthétisés et leur comportement en solution aqueuse a permis de mettre en évidence la formation de micelles unimoléculaires. Le seul exemple d'utilisation de la stratégie *grafting from* a conduit à partir d'*inimers* NBs à la formation de copolymères à blocs greffés (polynorbornane-*g*-PSt)-*b*-(polynorbornane-*g*-PLLA) possédant des squelettes de $\overline{DP_n}$ allant jusqu'à 1 500 et des greffons pouvant atteindre des $\overline{DP_n}$ de 770 ($39\,000\,000 \leq \overline{M_{n,SEC}^{LS}} \leq 59\,000\,000$ g.mol^{-1} ; $1{,}01 \leq Đ_M \leq 1{,}80$). La caractérisation de ces copolymères greffés par MEB a permis de mettre en évidence leur organisation à l'état solide. On notera également qu'une seule étude a été rapportée concernant la synthèse de copolymères greffés possédant des greffons PCL, conduisant à des

copolymères greffés PNB-*g*-(PCL/PDMAEMA) possédant des squelettes de $\overline{DP_n}$ compris entre 5 et 25 et des greffons PCL de $\overline{DP_n}$ égale à 30 ($1,2 \leq Đ_M \leq 1,8$).

Tableau I-5 : Copolymères greffés à squelette PNB synthétisés par combinaison ROMP/ROP/polymérisation radicalaire contrôlée ou " chimie click" selon les stratégies grafting through ou grafting from.

Macromonomères / Squelettes					**Copolymères greffés**				
Réf [a]	Amorceur /Catalyseur	Nature des chaînes	$\overline{M_n} \times 10^3$ (g.mol^{-1})	$Đ_M$	$[MM]_0/[A]_0$	Amorceur/ Catalyseur	$\overline{M_n} \times 10^3$ (g.mol^{-1})	$Đ_M$	Conv (%)
147 [b]	DMAP	PSt-*b*-P$_{DL}$LA	$\overline{M_{n,RMN}}$ = 6,2	1,14	59 – 176	Grubbs 3	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 348 – 938	1,15 – 1,28	86 - 95
149 [b]	$Sn(Oct)_2$	P$_{DL}$LA	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 6,3	1,20	$[P_{DL}LA]/[PSt]_0/[A]_0$ 78/74/1 – 273/288/1	Grubbs 3’	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 1 080 – 6 640	1,07 – 1,58	> 99
	CuBr	PSt	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 6,1	1,02					
150 [b]	$Sn(Oct)_2$	P$_{DL}$LA	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 2,4 – 4,5	- [e]	$[P_{DL}LA]/[PSt]_0/[A]_0$ 25/19/1 – 278/206/1	Grubbs 3’	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 104 – 2 089	1,01 – 1,61	> 99
	CuBr	PSt	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 2,4 – 4,3	- [e]					
151 [b]	$Sn(Oct)_2$	PSt-*b*-P$_{DL}$LA	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 11,7	1,01	5	Grubbs 3’	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 51,3	1,03	> 99
	–	POE	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 3,2	1,03	$[PSt\text{-}b\text{-}P_{DL}LA]/[POE]_0/[A]_0$ 2,5/2,5/1	Grubbs 3’	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 29,9	1,05	> 99
156 [b]	DMAP	POE-*b*-P$_L$LA	$\overline{M_{n,RMN}}$ = 4,26 – 8,87	1,03 - 1,10	50 - 250	Grubbs 3	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 276 – 1 730 [d]	1,11 – 1,23	49 - 100
157 [b]	$Sn(Oct)_2$	P$_{DL}$LA	$\overline{M_{n,RMN}}$ = 4,7 – 7,0	1,06 - 1,12	$[P_{DL}LA]/[PnBA]_0/[A]_0$ 20/180/1 – 200/200/1	Grubbs 3’	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 820 – 1 770	1,02 – 1,06	96 – 98
	CuBr	P*n*BA	$\overline{M_{n,RMN}}$ = 4,0	1,06	$[P_{DL}LA]/[PnBA]_0/[A]_0$ 50/50/1 – 200/200/1	Grubbs 3’	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 450 – 1 880	1,03 – 1,16	97 - 98
145 [b]	$Sn(Oct)_2$	PCL	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 0,94 – 4,3 [d]	1,1	5 - 50	Grubbs 2	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 24,7 – 228 [d]	1,2 – 1,8	98,5 - 99
	CuCl/bPy	PDMAEMA							
155 [c]	Grubbs 1	P$_L$LA-*b*-PSt	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 475 – 1 100 [d]	1,10 – 1,68	10	$Sn(Oct)_2$	$\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ = 39 000 – 59 000	1,36 – 2,35	10

[a] Références (Réf). [b] Méthode *grafting through*. [c] Méthode *grafting from*. [d] Déterminée par SEC couplée à un détecteur RI, étalonnage PSt. [e] Non précisé.

Conclusion

Les stratégies *grafting through* et *grafting from* associées à la combinaison ROMP/ROP constituent donc des techniques de choix pour la synthèse de copolymères greffés à squelette insaturé et à greffons polyesters.

L'approche *grafting from* a permis d'accéder à des copolymères greffés de masses molaires élevées par homopolymérisation ou copolymérisation d'*inimers* NB avec des comonomères réactifs en ROMP tels que le COD ou l'oxaNB. Cependant, le contrôle sur la longeur des greffons ainsi que leur densité n'est pas optimal.

L'approche *grafting through* a été la plus utilisée, car elle permet l'obtention de structures finales parfaitement définies ainsi que d'architectures plus complexes du type structures de Janus, lamellaire ou encore *miktoarm* pour des copolymères greffés possédant des greffons de natures multiples. Il est à noter que la grande majorité des copolymères greffés obtenus possèdent un squelette PNB, en raison de la grande réactivité des dérivés NBs en ROMP ainsi qu'à leur facilité d'accès. L'utilisation de motifs oxaNB ou encore hepta-1,6-diyne a aussi été décrite, cependant très peu d'études ont été rapportées concernant ces fonctions, traduisant leur utilisation peu commune pour la synthèse de copolymères greffés. Il est également intéressant d'observer que peu de travaux ont été rapportés sur la synthèse de copolymères greffés à greffons PCL comparativement aux copolymères greffés à greffons PLA, qui eux, ont été beaucoup plus étudiés, et qui ont fait l'objet de caractérisations à l'état liquide et solide, mettant en évidence leur organisation en structure lamellaire, en structure de Janus ou encore en micelles en présence d'un solvant sélectif.

Nous nous sommes, pour notre part, intéressés à la synthèse de copolymères greffés à greffons polyesters possédant un squelette de type poly(1,4-butadiène) par combinaison ROMP/ROP. Les deux stratégies *grafting from* et *grafting through* seront étudiées. Nous décrirons ainsi le premier exemple de synthèse de copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters.

Références

[1] Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Pitsikalis, M.; Iatrou,H.; Lohse, D. *"Graft Copolymers"*, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley, New York **2002**.
[2] Hadjichristidis, N.; Pitsikalis,M.; Iatrou, H.; Pispas, S. *Macromol. Rapid. Commun.* **2003**, *24*, 979.
[3] Ito; K. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 581.
[4] Lahitte, J.; Pelascini, F.; Peruch, F.; Meneghetti, S. P.; Lutz, P. J. *C.R. Chimie* **2002**, *5*, 225.
[5] Paulo, C.; Puskas, J. E. *Macromolecules* **2001**, *34*, 734.
[6] Puskas, J. E.; Grasmüller, M. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1998**, *132*, 117.
[7] Bernaerts, K. V.; Prez, F. E. D. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 671.
[8] Hadjichristidis, N.; Iatrou, H. Pitsikalis, M.; Mays, J. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1068.
[9] Grubbs R. H. (Ed.) *Handbook of Metathesis*, vol. 1&3, Wiley-VHC, Weinheim, **2003**.
[10] Schrock, R. R.; Hoveyda. A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592.
[11] *Poly(Lactic Acid) : Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications* ; Auras, R.; Lim, L. -T.; Selke, S. E. M.; Tsuji, H.; Eds.; John & Sons, Inc. : Hoboken, NJ, **2010**.
[12] Dubois, P. (Ed.); Coulembier, O. (Ed.); Raquez, J. M. (Ed.) *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, Wiley-VHC, **2009**.
[13] Anderson, A. W.; Merckling, N. G. (Du Pont) US Patent **1955**, *2*,721,189, Chem. Abstr. 50: 3008i.
[14] Truett, W. L.; Johnson, D. R.; Robinson, I. M.; Montague, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2337.
[15] Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Juday, W. A. *J. Polym. Sci. A-1*, **1967**, *5*, 2209.
[16] Dall'Asta, G.; Motroni, D. *Eur. Polym. J.* **1971**, *7*, 707.
[17] Mol, J. C.; Moulijn, J. A.; Boelhouwer, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 633.
[18] Bielawski, C. W.; Grubbs R. H.; Muller, A.; Matyjaszewski Eds., Wiley, **2009**, 297.
[19] Benson, S.W.; Cruickshank, F. R.; Golden, D. M.; Haugen, G.R.; O'Neal, H. E.; Rodgers A. S. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 279.
[20] Hérisson J.L.; Chauvin Y. *Makromol. Chem.* **1971**, *141*,161.
[21] Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1561.
[22] Webster, O. W. *Science* **1991**, *251*, 887.
[23] Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1787.
[24] Pampus, G.; Lehnert, G. *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 2605.
[25] Natta, G.; Dall'Asta, G.; Mazzanti, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 723.
[26] Saito, K.; Yamaguchi, T.; Tanabe, K.; Ogura, T.; Yagi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 3192.
[27] Mango, F. D. *US Patent* **1969**, *3*,424, 811.
[28] Katz, T. J.; Lee, S. J.; Acton, N. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *47*, 4247.
[29] Katz, T.J.; Acton, N. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *47*, 4251.
[30] Gilliom, L. R.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **1986**, *5*, 721.
[31] Gilliom, L. R.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 733.

[32] Cannizzo, L. F.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1961.
[33] Wallace, K. C.; Schrock, R. *Macromolecules* **1987**, *20*, 448.
[34] Schrock, R. R.; Feldman, J.; Cannizzo, L . F.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1169.
[35] Ivin, K. J.; Kress, J.; Osborn, J. A. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1695.
[36] Perrott., M. G.; Novak B. M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3492.
[37] Trzaska, S. T.; Lee, L.-B. W.; Register, R. A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9215.
[38] Bazan, G. C.; Schrock, R. R. *Macromolecules* **1991**, *24*, 817.
[39] Bazan, G. C.; Oskam, J. H.; Cho, H.-N.; Park, L. Y.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6899.
[40] Bazan G. C.; Khosravi, E.; Schrock, R. R. Feast W. J.; Gibson, V. C.; O'Regan, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378.
[41] Lynn, D. M.; Kanoaka, S.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 784.
[42] Maughon, B. R.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3459.
[43] Maughon, B. R; Weck, M.; Mohr, B.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 257.
[44] Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903.
[45] Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
[46] Love, J. A.; Sanford, M. S.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10103.
[47] Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2001**, *20*, 5314.
[48] Choi, T.-L.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1743.
[49] Albertsson, A.-C.; Varma, I. K. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1466.
[50] Kamber, N. E.; Jeong, W.; Waymouth, R. M.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Hedrick, J. L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813.
[51] Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147.
[52] Helou, M.; Olivier Miserque, O.; Brusson J. M.; Carpentier J. F., Guillaume S. M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13805.
[53] Kleine, J.; Kleine, H.-H. *Makromol. Chem.* **1959**, *30*, 23.
[54] Degée, P.; Dubois, P.; Jerôme, R.; Jacobsen, S.; Fritz, H.-G. *Macromol. Symp.* **1999**, *144*, 289.
[55] Tanzi, M.C.; Verderio, P.; Lampugnani, M.G.; Resnati, M.; Dejana, E.; Sturani, E. *J. Mater Sci.: Mater Med.* **1994**, *5*, 393.
[56] Kricheldorf, H. R.; Damrau, D. O. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1753.
[57] Kreiser-Saunders, I.; Kricheldorf, H. R. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1081.
[58] Nederberg, F.; Connor, E. F.; Moeller, M.; Glauser, T.; Hedrick, J. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2712.
[59] Nederberg, F.; Connor, E. F.; Moeller, M.; Glauser, T.; Hedrick, J. L. *Chem. Commun.* **2001**, 2066.
[60] Connor, E. F.; Nyce, G. W.; Myers, M.; Mock, A.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 914.
[61] Dove, A. P.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Culkin, D. A.;
Hagberg, E. C.; Nyce, G. W.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Polymer* **2006**, *47*, 4018.
[62] Fèvre, M.; Pinaud, J.; Gnanou, Y.; Vignolle J.; Taton D. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2142.

[63] Coulembier, O.; Mespouille, L.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M.; Dubois, P. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4001.
[64] Nyce, G. W.; Glauser, T.; Connor, E. F.; Mock, A.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3046.
[65] Nederberg, F.; Lohmeijer, B. G. G.; Leibfarth, F.; Pratt, R. C.; Choi, J.; Dove, A. P.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 153.
[66] Culkin, D. A.; Csihony, S.; Jeong, W.; Sentman, A. C.; Nyce, G. W.; Dove, A. P.; Pratt, R.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M. *Polym. Prepr.* **2005**, *46*, 710.
[67] Coulembier, O.; Dove, A. R.; Pratt, R. C.; Sentman, A. C.; Culkin, D. A.; Mespouille, L.; Dubois, P.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4964.
[68] Nyce, G. W.; Csihony, S.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4073.
[69] Fevre, M.; Pinaud, J.; Leteneur, A.; Gnanou, Y.; Vignolle, J.; Taton, D.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6776.
[70] Kiesewetter, M. K.; Shin, E. J.; Hedrick J. L.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2093.
[71] Dittrich, W.; Schulz, R. C. *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, *15*, 109.
[72] Kricheldorf, H. R.; Berl, M.; Scharnagl, N. *Macromolecules* **1988**, *21*, 286.
[73] Dubois, P.; Jacobs, C.; Jérôme, R.; Teyssié, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2266.
[74] Degée, P.; Dubois, P.; Jerôme, R. *Macromol. Symp.* **1997**, *123*, 67.
[75] Degée, P.; Dubois, P.; Jérôme, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1973.
[76] Eguiburu, J. L.; Fernandez-Berridi, M. J.; Cossio, F. P.; San Roman, J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8252.
[77] Von Schenk, H.; Ryner, M.; Albertsson, A.-C.; Svensson, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1556.
[78] Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Stricker, A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 702.
[79] Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7359.
[80] Du, Y. J.; Lemstra, P. J.; Nijenhuis, A. J.; van Aert, H. A. M.; Bastiaansen, C. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2124.
[81] In't Veld, P. J. A.; Velner, E. M.; van de Witte, P.; Hamhuis, J.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 219.
[82] Ryner, M.; Stridsberg, K.; Albertsson, A.-C.; von Schenk, H.; Svensson, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3877.
[83] Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Damrau, D.-O. *Macromol. Symp.* **2000**, *159*, 247.
[84] Baran, J.; Duda, A.; Kowalski, A.; Szymanski, R.; Penczek, S. *Macromol. Symp.* **1997**, *123*, 93.
[85] Penczek, S.; Duda, A.; Szymanski, R. *Macromol. Symp.* **1998**, *132*, 441.
[86] Coulembier, O.; Dubois, P. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2012**, *50*, 1672.
[87] Dove, A. P.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13798.
[88] Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Long, D. A.; Lundberg, P. N. P.; Dove, A. P.; Li, H. B.; Wade, C. G.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7863.
[89] Lohmeijer, B. G. G.; Pratt, R. C.; Leibfarth, F.; Logan, J. W.; Long, D. A.; Dove, A. P.; Nederberg, F.; Choi, J.; Wade, C.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8574.

[90] Pounder, R. J.; Dove, A. P. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 1930.
[91] du Boullay, O. T.; Saffon, N.; Diehl, J. P.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 1921.
[92] Pratt, R. C.; Nederberg, F.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Chem. Commun.* **2008**, 114.
[93] Tempelaar, S.; Mespouille, L.; Dubois, P.; Dove, A. P. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2084.
[94] Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Long, D. A.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4556.
[95] Chuma, A.; Horn, H. W.; Swope, W. C.; Pratt, R. C.; Zhang, L;. Lohmeijer, B. G. G.; Wade, C. G.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L.; Rice, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6749.
[96] Bouyahyi, M.; Pepels, M. P. F.; Heise, A.; Duchateau, R. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3356.
[97] Kim, H.; Olsson, J. V.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 845.
[98] Martello, M. T.; Burns, A.; Hillmyer, M. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 131.
[99] Zhang, L.; Nederberg, F.; Pratt, R. C.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L.; Wade, C. G. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4154.
[100] Susperregui, N.; Delcroix, D.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D.; Maron, L. J. *Org. Chem.* **2010**, *75*, 6581.
[101] Gazeau-Bureau, S.; Delcroix, D.; Martin-Vaca, B.; Bonrissou, D.; Navarro, C.; Magnet, S. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3782.
[102] Couffin, A.; Delcroix, D.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D.; Navarro, C. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4354.
[103] Makiguchi, K.; Satoh, T.; Kakuchi, T. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1999.
[104] Delcroix, D.; Couffin, A.; Susperregui, N.; Navarro, C.; Maron, L.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2249.
[105] Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1.
[106] Parham, W. E.; Hunter, W. T.; Hanson, R.; Lahr, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5646.
[107] Hine, J.; Brown, J. A.; Zalkow, L. H.; Gardner, W. E.; Hine, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 594.
[108] Binger , P.; Wedemann, P.; Brinker, U. H. *Org. Synth.* **2000**, *77*, 254.
[109] Song, A., Lee, J. C.; Parker, K. A.; Sampson, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10513.
[110] Lee, J. C.; Parker, K. A.; Sampson, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4578.
[111] Le, D.; Morandi, G.; Legoupy, S.; Pascual, S.; Montembault, V.; Fontaine, L.; *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 972.
[112] Wu, Z.; Wheeler, D. R.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 146.
[113] Wu, Z.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3502.
[114] Perrot, M. G.; Novak B. M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1817.
[115] Song, A.; Parker, K. A.; Sampson, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3444.
[116] Song, A. R.; Parker, K. A.; Sampson, N. S. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3729.
[117] Lee, K.; Choi, T. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3908.
[118] Gauvry, N.; Comoy, C.; Lescop, C.; Huet, F. *Synthesis* **1999**, *4*, 574.
[119] Mévellec, L.; Evers, M.; Huet, F. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 15103.
[120] Slugovc, C.; *Macromol. Rapid. Commun.* **2004**, *25*, 1283.

[121] Lapinte, V.; Brosse, J.C.; Fontaine, L. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 824.
[122] Lapinte, V.; Fontaine, L.; Montembault, V.; Campistron, I.; Reyx, D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *190*, 117.
[123] Lecomte, P.; Mecerreyes, D.; Dubois P.; Demonceau, A.; Noels A. F.; Jérôme R. *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 631.
[124] Mecerreyes, D.; Dahan D.; Lecomte, P.; Dubois P.; Demonceau, A.; Noels A. F.; Jérôme R. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2447.
[125] Yang, D.; Huang, W.; Yu, J.; Jiang, J.; Liya, Z.; Xie, M. *Polymer* **2010**, *51*, 5100.
[126] Fu, Q.; Ren, J. M.; Qiao, G. G. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 343.
[127] Jha, S.; Dutta, S.; Bowden, N. B. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4365.
[128] Yoo, J.; Runge, B.; Bowden, N. B. *Polymer* **2011**, *52*, 2499.
[129] Li, A.; Li, Z.; Zhang, S.; Sun, G.; Policarpio D. M.; Wooley, K. L. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 241.
[130] Sveinbjörnsson, B. R.; Miyake, G. M.; El-Batta A.; Grubbs, R. H. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 26.
[131] Xia, Y.; Li, Y.; Burts, A. O.; Ottaviani, M. F.; Tirrell, D. A.; Johnson, J. A.; Turro N. J.; Grubbs R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19953.
[132] Jing, F.; Hillmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13826.
[133] Liu, T. Q.; Simmons, T. L.; Bohnsack, D. A.; Mackay, M. E.; Smith, M. R.; Baker, G. L. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6040.
[134] Jing, F.; Smith, M. R.; Baker, G. L. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9304.
[135] Marcincinova-Benabdillah, K.; Boustta, M.; Coudane, J.; Vert, M. *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 1279.
[136] Theryo, G.; Jing, F.; Pilet, L. M.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7394.
[137] Hillmyer, M. A.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 718.
[138] Czelusniak I., Khosravi, E.; Kenwright, A. M.; Ansell, C. W. G. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1444.
[139] Kang, E.-H.; Lee, I.-H.; Choi, T.-L. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1098.
[140] Choi, S.-K.; Gal, Y.-S.; Jin, S.-H.; Kim, H. K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1645.
[141] Garber, S. B., Kingsbury, J. S., Gray, B. L. & Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168.
[142] Zhang, K.; Tew G. N. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 574.
[143] Bielawski, C. W.; Benitez, D.; Grubbs, R. H. *Science* **2002**, *20*, 2041.
[144] Bielawski, C. W.; Benitez, D.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8424.
[145] Xie, M.; Dang, J.; Han, H.; Wang, W.; Liu, J.; He, X.; Zhang, Y. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9004.
[146] Pyun, J.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 1043.
[147] Li, Y.; Zou, J.; Das B. P.; Tsianou, M.; Cheng C. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4623.
[148] Chiefai, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. G.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
[149] Sveinbjörnsson, B. R.; Weitekamp, R. A.; Miyake, G. M.; Xia, Y.; Atwater, H. A.; Grubbs, R. H. *PNAS* **2012**, *109*, 14332.
[150] Gu, W.; Huh, J.; Hong, S. W.; Sveinbjornsson, B. R.; Park, C.; Grubbs, R. H.; Russell T. P. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2551.

[151] Burts, A. O.; Gao, A. X.; Johnson, A. *Macromol. Rapid. Commun.* **2014**, *35*, 168.
[152] Khanna, K.; Varshney, S.; Kakkar, A. *Polym. Chem.* **2010**, *1* , 1171.
[153] Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 857.
[154] Huisgen, R. « Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions », *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 633.
[155] Runge, M. B.; Dutta, S.; Bowden, N. B. *Macromolecules* **2006**, *39*, 498.
[156] Li, Y.; Themistou, E.; Zou, J.; Das B. P.; Tsianou, M.; Cheng C. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 52.
[157] Xia, Y.; Olsen, B. D.; Kornfield, J. A.; Grubbs R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18525.

Chapitre II

Synthèse de poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters par combinaison ROP/ROMP selon la stratégie *grafting through*

Introduction

La polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP : Ring-Opening Metathesis Polymerization) s'est révélée une méthode polymérisation particulièrement adaptée à la synthèse de copolymères greffés en raison de son orthogonalité avec d'autres techniques de polymérisation telles que la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) et la polymérisation par ouverture de cycle (ROP). Les trois stratégies mises en œuvre pour accéder à des copolymères greffés sont : *grafting onto*, *grafting from* et *grafting through*.[1-5] La stratégie la plus souvent utilisée est la stratégie *grafting through*, qui repose sur la ROMP de macromonomères bien définis possédant un cycle tendu polymérisable par ROMP tel que le norbornène (NB)[6-15] ou l'oxanorbornène (oxaNB).[16-19] Au sein du Laboratoire, nous avons développé des stratégies efficaces, basées sur la ROMP de macromonomères cyclobutène (CB), qui ont été utilisées pour la synthèse de copolymères greffés bien définis, ayant un squelette principal strictement 1,4-polybutadiène et présentant une densité de greffons élevée.[20-29] Les dérivés du CB ont été beaucoup moins étudiés en ROMP par rapport à leurs homologues NB ou oxaNB,[20,30-39] en raison de leur difficulté à être synthétisés, bien que cette approche permette d'obtenir des polymères ayant une microstructure strictement 1,4-polybutadiène, qui n'est pas facilement accessible par d'autres procédés de polymérisations (radicalaires, anioniques). D'autre part, la double liaison du CB n'est pas réactive vis-à-vis des PRC telles que la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP)[25-27] et la polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT),[28] et aux cycloadditions 1,3-dipolaire alcyne-azoture catalysées par le cuivre (CuAAC).[29]

De façon à développer de nouvelles méthodes efficaces pour préparer des copolymères greffés bien définis à squelette strictement 1,4-polybutadiène, nous nous sommes intéressés, dans ce travail, à la combinaison de la ROMP et de la ROP pour préparer des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters à partir de macromonomères possédant un groupement CB et portant une ou deux chaînes polyesters poly(L-lactide) (PLLA) ou poly(ε-caprolactone) (PCL).*

Le PLLA et la PCL sont des polymères importants car ils sont facilement biodégradables et présentent des applications considérables dans l'industrie plastique ou encore dans le domaine biomédical.[40-44] Une caractéristique importante des

* Ce travail a été publié dans *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3476.

copolymères greffés polyesters est leur aptitude à générer des nanomatériaux grâce à la dégradabilité des greffons polyesters par hydrolyse.[7] Comme cela a été décrit dans le chapitre précédent, la plupart des travaux portant sur la synthèse de copolymères greffés polycycloalcène-*g*-polyesters à partir de la méthode *grafting through* ont été effectués par ROMP de macromonomères polylactide (PLA) et PCL possédant une extrémité NB ou oxaNB en utilisant les amorceurs de Grubbs à base de ruthénium (Ru). Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse et à la ROMP de macromonomères PLLA et PCL fonctionnalisés par un cycle CB obtenu par ROP des lactones correspondantes, rapportant ainsi le premier exemple de préparation de copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters.

Les macromonomères PLLA et PCL ont été synthétisés par ROP organocatalysée du L-lactide (L-LA) ou de l'ε-caprolactone (ε-CL) en présence d'*inimers* cyclobutényle mono- ou di-hydroxylés. La ROP organocatalysée a été choisie car elle requiert des températures de réaction plus faibles que la ROP catalysée par le bis(2-éthylhexanoate) d'étain ($Sn(Oct)_2$) et est par conséquent plus compatible avec la stabilité thermique du CB.[25-27] La ROMP de ces macromonomères a ensuite été effectuée en présence d'amorceurs de Grubbs pour fournir les copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters.

I. Synthèse des *inimers* cyclobutène

I.1. Synthèse de l'anhydride *cis*-cyclobut-3-ène-1,2-dicarboxylique

La synthèse des *inimers* cyclobutène a été effectuée à partir de l'anhydride *cis*-cyclobut-3-ène-1,2-dicarboxylate **A-CB** (*Schéma II-1*). Le précurseur **A-CB** est généralement obtenu par réaction de cycloaddition photochimique [2+2] entre l'anhydride maléique et l'acétylène.[34,45-48] Bien que la réaction nécessite des réactifs peu couteux et se fasse en une seule étape avec des rendements convenables, elle n'est pas sûre[45,47] et la purification du composé **A-CB** est très délicate, nécessitant une distillation sous vide du produit final à haute température conduisant à la dégradation d'une partie du produit. Ce caractère dangereux et les difficultés d'accès aux précurseurs CB peuvent expliquer, en partie, le nombre limité d'études consacrées à la ROMP des dérivés du CB par rapport à leurs homologues NB et oxaNB. Au regard des difficultés opératoires de la principale voie d'accès aux CB, une nouvelle voie de synthèse, plus sûre, a été développée au sein du Laboratoire,[49] en utilisant le

(*E*)-1,2-dichloroéthylène à la place de l'acétylène, et l'anhydride maléique (*Schéma II-1*). L'étape de photocycloaddition se fait à température ambiante et est ainsi plus sûre. L'étape suivante est une élimination réductrice des chlores en présence de zinc (Zn) activé pour générer la double liaison cyclique. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec 12 équivalents d'anhydride acétique (Ac_2O) et 25 équivalents de Zn activé en utilisant le toluène comme solvant avec une température de réaction de 85°C. Dans ces conditions, la conversion est complète en 3 jours, comme indiqué par la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), et le précurseur **A-CB** a pu être isolé avec un rendement de 60% après purification par distillation sous vide ($T_{ébullition}$ = 80 - 120°C ; sous une pression de 0,3 mbar).

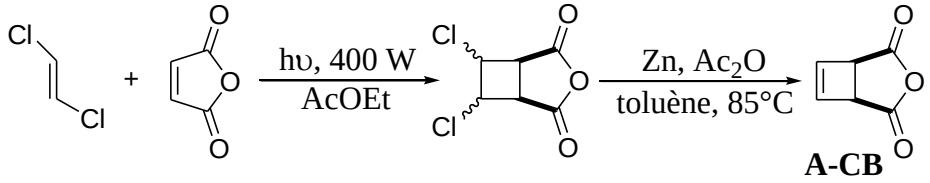
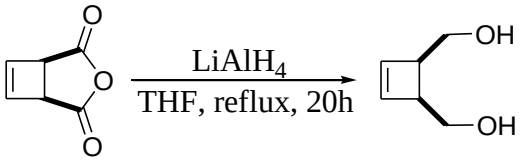


*Schéma II-1 : Synthèse de l'anhydride cis-cyclobut-3-ène-1,2-dicarboxylate anhydride **A-CB**.*

I.2. Synthèse de l'*inimer* bifonctionnel *cis*-3,4-bis(hydroxyméthyl)cyclobutène

Le *cis*-3,4-bis(hydroxyméthyl)cyclobutène **2**[†] a été synthétisé par réduction du précurseur **A-CB** (*Schéma II-2*) en utilisant un excès d'hydrure de lithium aluminium ($LiAlH_4$) comme agent de réduction dans le tétrahydrofurane (THF). Un rendement de 92% a été obtenu après purification du produit brut par colonne sur gel de silice en utilisant l'éther diéthylique (Et_2O) comme éluant. La formation du *cis*-bis(hydroxyméthyl)cyclobutène a été confirmée par RMN ^1H et la masse molaire expérimentale ($[M+H]^+$ = 115,0768) de **2**, mesurée par spectrométrie de masse haute résolution (SM-HR) est en accord avec celle calculée ($[M+H]^+$ = 115,0759).

[†] Le *cis*-bis(hydroxyméthyl)cyclobutène est noté **2**, car il possède deux groupements OH. Le *cis*-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène, possédant 1 groupement OH est donc noté **1**. Cette notation facilitera l'appellation des macromonomères synthétisés par la suite, selon qu'ils possèdent une ou deux chaînes polyester par unité CB.

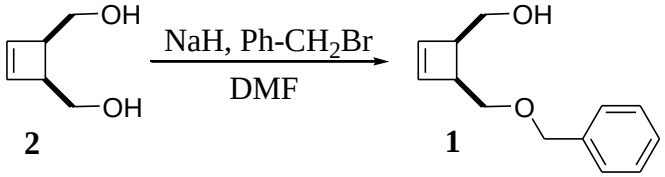


A-CB **2**

*Schéma II-2 : Synthèse du cis-3,4-bis(hydroxyméthyl)cyclobutène **2**.*

I.3. Synthèse de l'*inimer* monofonctionnel *cis*-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène

Le *cis*-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène **1** a été synthétisé à partir du composé **2** (*Schéma II-3*). La déprotonation d'un groupement OH a, dans un premier temps, été effectuée en utilisant 1,1 équivalent d'hydrure de sodium (NaH) par rapport au composé **2** dans le *N*,*N*-diméthylformamide (DMF). La réaction de substitution nucléophile entre le composé déprotoné et 1,1 équivalent de bromure de benzyle (Ph-CH_2Br) a conduit au produit brut **1**. La purification de **1** par colonne sur gel de silice en utilisant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (AcOEt) (5/1 ; v/v) comme éluant a permis d'obtenir le produit pur avec un rendement global de 55%. La formation du produit **1** a été confirmée par RMN ^{1}H et par SM-HR ($[M+H]_{exp}^+$ = 205,1220 ; $[M+H]_{calc}^+$ = 205,1229).



2 **1**

*Schéma II-3 : Synthèse du cis-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène **1**.*

II. Synthèse des macromonomères polyesters fonctionnalisés par une extrémité CB

II.1. Synthèse des macromonomères PLLA

Les macromonomères PLLA, fonctionnalisés par un groupement CB ont été synthétisés par ROP organocatalysée en utilisant le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBD) ou la 4-*N*,*N*-(diméthylamino)pyridine (DMAP) comme catalyseur en présence des amorceurs monofonctionnel **1** ou bifonctionnel **2** (*Schéma II-4*). Les résultats obtenus sont regroupés dans le *Tableau II-1*.

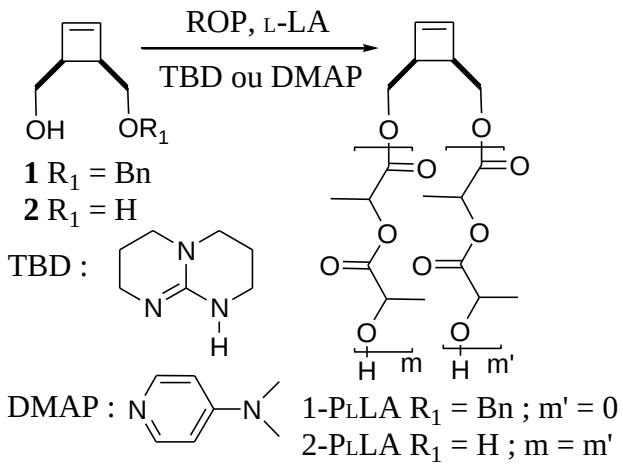


Schéma II-4 : Synthèse des macromonomères 1-PLLA et 2-PLLA.

La polymérisation du L-LA a d'abord été étudiée à partir de l'*inimer* monofonctionnel **1** en utilisant le TBD comme catalyseur. Le TBD a été choisi en raison de sa réactivité élevée pour la ROP du L-LA et donc, la possibilité d'obtenir des macromonomères PLLA bien définis pour des temps de réaction courts.[50]

Les polymérisations ont été effectuées à 35°C dans le dichlorométhane (DCM) en fixant un rapport $[L\text{-LA}]_0/[OH]_0$ = 14 (*Tableau II-1, Entrée 1*). Le degré de polymérisation moyen en nombre ($\overline{DP_{n,RMN}}$) du PLLA a été calculé à partir du spectre RMN ^{1}H du macromonomère 1-PLLA précipité par comparaison des intégrations des pics correspondant aux protons de la double liaison CB à δ = 6,10-6,15 ppm et du proton méthine du PLLA à δ = 5,10-5,20 ppm. Le spectre RMN ^{1}H du macromonomère **1-PLLA$_{26}$** montre un déplacement chimique des protons méthylène du groupement amorceur de δ = 3,60-3,80 ppm à δ = 4,20-4,40 ppm pour le **1-PLLA$_{26}$** ainsi que l'apparition des signaux à δ = 1,55 ppm et à δ = 5,10-5,20 ppm correspondant aux protons du groupement CH_3 et aux protons du groupement CH du PLLA, respectivement (*Figure II-1*).

*Tableau II-1 : Caractéristiques des macromonomères 1-PLLA et 2-PLLA, synthétisés par ROP du L-LA à partir des inimers **1** ou **2**, en présence du catalyseur TBD ou DMAP.*

Entrée	Echantillon [a]	Catalyseur	$[L\text{-}LA]_0/[inimer]_0/[catalyseur]_0$	Temps [b] (h)	$\overline{DP_{n,RMN}}$ [c]	$\overline{M_{n,\,théo}}$ [d] ($g.mol^{-1}$)	$\overline{M_{n,\,RMN}}$ [e] ($g.mol^{-1}$)	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ [f] ($g.mol^{-1}$)	$Đ_M$ [f]
1	1-PLLA$_{26}$	TBD	14/1/0,5	1	24	2 220	3 660	4 400	1,50
2	1-PLLA$_{26}$	TBD	14/1/0,5	0,3	24	2 220	3 660	4 400	1,34
3	1-PLLA$_{18}$	DMAP	14/1/4	24	18	2 220	2 800	4 100	1,15
4	1-PLLA$_{24}$	DMAP	14/1/4	24	24	2 220	3 660	4 400	1,18
5	1-PLLA$_{41}$	DMAP	35/1/4	48	41	5 244	6 110	6 600	1,16
6	1-PLLA$_{76}$	DMAP	70/1/4	72	76	10 284	11 150	7 500	1,17
7	2-PLLA$_{20}$	DMAP	14/1/8	22	20	2 130	2 990	4 600	1,09
8	2-PLLA$_{40}$	DMAP	34,5/1/8	24	40	5 082	5 870	9 500	1,10
9	2-PLLA$_{77}$	DMAP	70/1/8	24	77	10 194	11 200	12 200	1,14

[a] Pour le nom de l'échantillon, le premier chiffre indique l'*inimer* et le second nombre, en indice, indique le nombre d'unités L-LA déterminé par RMN ^1H.

[b] Le temps de la réaction n'a pas nécessairement été optimisé.

[c] Calculé à partir du spectre RMN ^1H du macromonomère précipité par comparaison des intégrations des signaux correspondants aux protons de la double liaison CB à δ = 6,10-6,15 ppm et du proton méthine du PLLA à δ = 5,10-5,20 ppm.

[d] $\overline{M_{n,\,théo}} = M_{L\text{-}LA} \times [L\text{-}LA]_0/[inimer]_0 + M_{inimer}$ avec $M_{L\text{-}LA}$ = 144 $g.mol^{-1}$, $M_{inimer\ 1}$ = 204 $g.mol^{-1}$, $M_{inimer\ 2}$ = 114 $g.mol^{-1}$.

[e] Calculée à partir du spectre RMN ^1H du macromonomère précipité à partir de l'équation $\overline{M_{n,\,RMN}} = (\overline{DP_{n,RMN}} \times M_{L\text{-}LA}) + M_{inimer}$ avec $M_{L\text{-}LA}$ = 144 $g.mol^{-1}$, $M_{inimer\ 1}$ = 204 $g.mol^{-1}$, $M_{inimer\ 2}$ = 114 $g.mol^{-1}$.

[f] Déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le THF couplée à un détecteur indice de réfraction (RI), calibrée avec des polystyrènes (PSt) linéaires standards.

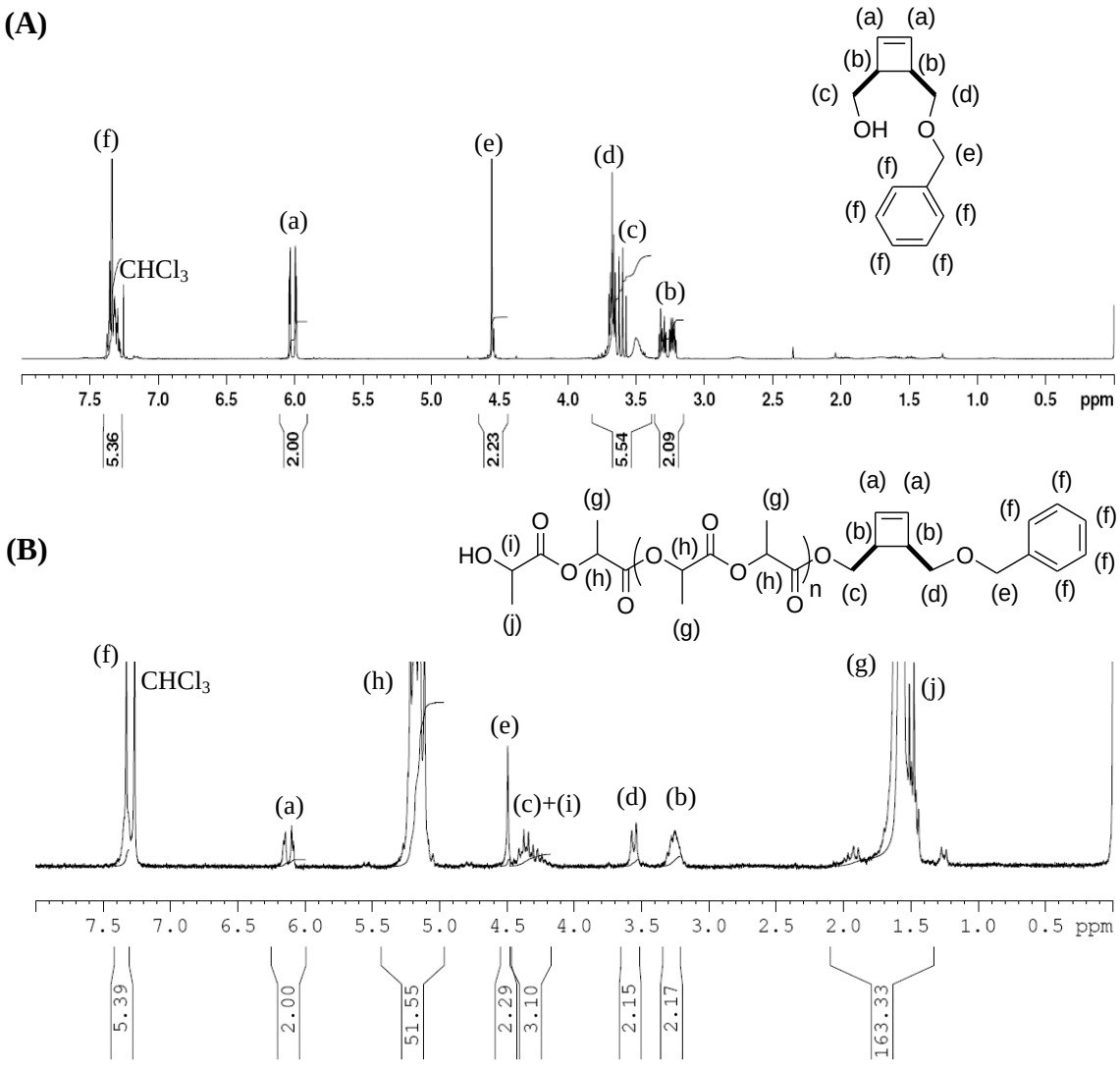


*Figure II-1: Spectres RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) de (A) **1** et (B) du mélange réactionnel issu de la ROP du L-LA dans le DCM à 35 °C en utilisant le composé **1** comme amorceur et le TBD comme catalyseur pour un temps de réaction de 1h (Tableau II-1, Entrée 1).*

L'analyse du produit brut par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) montre un chromatogramme non symétrique avec une large dispersité ($Đ_M$ = 1,50) (*Figure II-2*). Un temps de réaction plus court a permis de diminuer la dispersité du macromonomère **1-PLLA$_{26}$** à 1,34 tout en conservant des conversions quantitatives du L-LA (*Tableau II-1, Entrée 2*). Cependant, l'analyse SEC du produit obtenu indique toujours la présence d'un chromatogramme non symétrique (*Figure II-2*). Ces résultats semblent suggérer la présence de réactions de transestérification indésirables, comme cela a déjà été rapporté dans la littérature dans le cas de la ROP du L-LA catalysée par le TBD.[50,51] Nous avons donc changé de catalyseur.

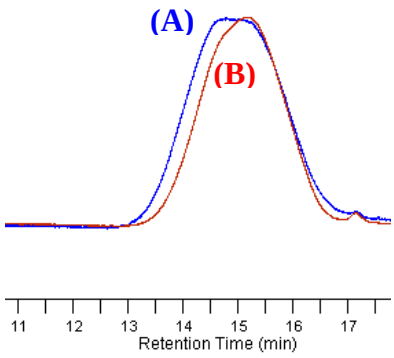


Figure II-2 : Chromatogrammes SEC dans le THF du ***1-PLLA$_{24}$*** *obtenu par ROP en utilisant le TBD comme catalyseur après un temps de réaction de (A) 1 h (Tableau II-1, Entrée 1) et (B) 0,33 h (Tableau II-1, Entrée 2).*

La DMAP, connue dans la littérature pour limiter ces réactions de transestérifications indésirables,[50,52] a ensuite été utilisée en tant que catalyseur pour la ROP du L-LA, de façon à obtenir des macromonomères 1-PLLA et 2-PLLA mieux définis. La ROP du L-LA à partir de **1**, effectuée dans les mêmes conditions que précédemment (DCM ; 35°C ; $[\text{L-LA}]_0/[\text{OH}]_0 = 14$) (*Tableau II-1, Entrée 3*) a conduit, après 24 h de réaction, à un macromonomère **1-PLLA$_{18}$** présentant une dispersité de 1,15.

La masse molaire moyenne en nombre ($\overline{M_n}$) du macromonomère **1-PLLA$_{18}$**, a été calculée par RMN ^{1}H du macromonomère précipité, en comparant les intégrations des protons de la double liaison du CB à δ = 6,10-6,15 ppm et des protons du groupement CH du PLLA à δ = 5,10-5,15 ppm (*Figure II-3*). Une masse molaire moyenne en nombre ($\overline{M_{n,RMN}}$) égale à 2 800 g.mol^{-1} a été obtenue, valeur supérieure à celle théorique ($\overline{M_{n,\,théo}}$= 2000 g.mol^{-1}). Cet écart entre les masses molaires expérimentale et théorique est dû à un fractionnement des polymères obtenus après précipitation pour des macromonomères de faibles masses molaires. En effet, une $\overline{M_{n,RMN}}$ de 2100 g.mol^{-1} a été calculée par analyse RMN ^{1}H sur le macromonomère **1-PLLA$_{18}$** brut.

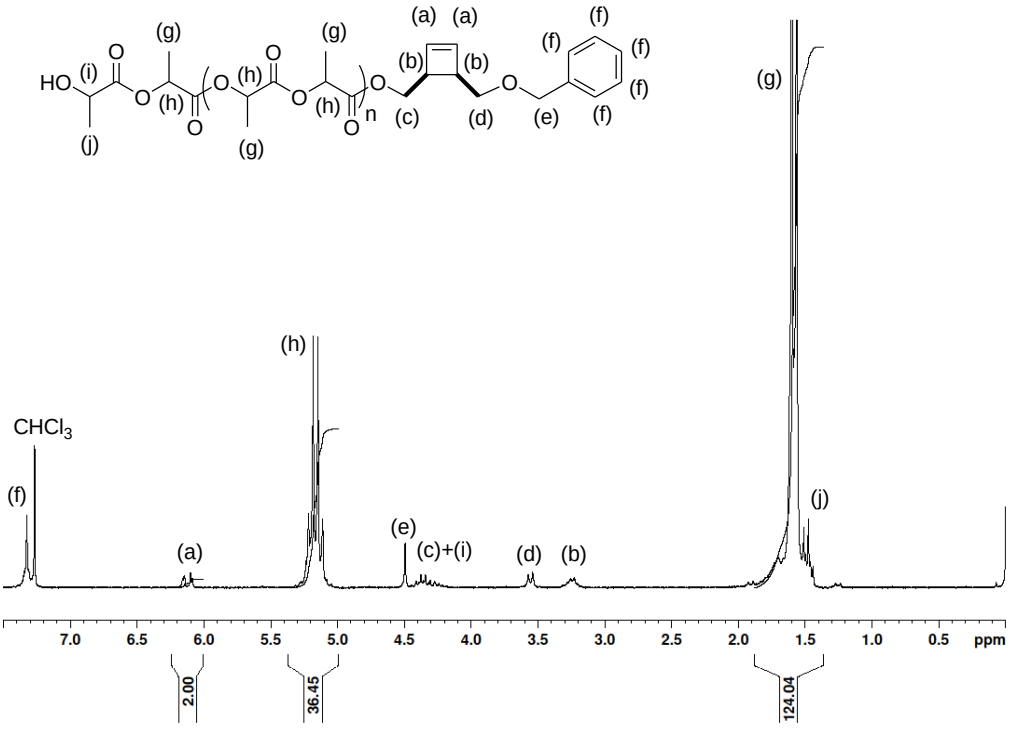


Figure II-3: Spectre RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) du ***1-PLLA$_{18}$*** *précipité obtenu par ROP du L-LA dans le DCM à 35°C en utilisant l'inimer* ***1*** *comme amorceur et la DMAP comme catalyseur pour un rapport [L-LA]$_0$/[OH]$_0$ = 14 (Tableau II-1, Entrée 3).*

Suite à ces résultats, une série de macromonomères PLLA a été synthétisée en utilisant l'*inimer* **1** ou l'*inimer* **2**, portant respectivement une et deux fonctionnalités OH, en présence de DMAP comme catalyseur. Des macromonomères 1-PLLA et 2-PLLA de $\overline{M_{n,\,RMN}}$ comprises entre 2 800 et 11 200 g.mol^{-1} ont été obtenus en faisant varier le rapport [L-LA]$_0$/[OH]$_0$ de 14/1 à 70/1 (*Tableau II-1, Entrées 3-9*).

Les valeurs des degrés de polymérisations moyens ($\overline{DP_n}$) déterminés par analyse RMN ^{1}H ($\overline{DP_{n,\,RMN}}$), augmentent avec le rapport [L-LA]$_0$/[OH]$_0$. L'analyse SEC des macromonomères obtenus montre que les masses molaires moyennes en nombre mesurées par SEC couplé a un détecteur indice de réfraction ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$), augmentent pour des rapports [L-LA]$_0$/[OH]$_0$ croissants, avec un décalage des traces SEC vers les fortes masses molaires (*Figures II-4 et II-5*). De plus, les macromonomères 1-PLLA et 2-PLLA obtenus présentent des dispersités faibles ($Đ_M \leq 1{,}18$).

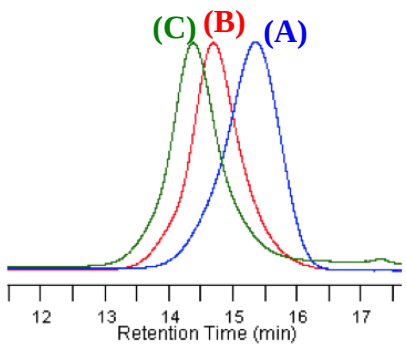


Figure II-4 : Chromatogrammes SEC de (A) ***1-PLLA$_{18}$*** *(Tableau II-1, Entrée 3), (B)* ***1-PLLA$_{41}$*** *(Tableau II-1, Entrée 5), (C)* ***1-PLLA$_{76}$*** *(Tableau II-1, Entrée 6).*

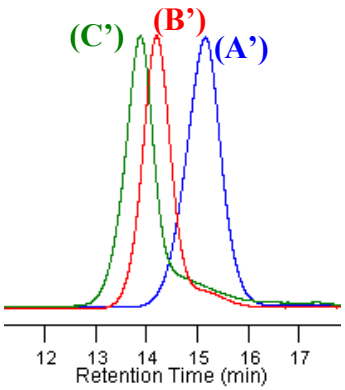


*Figure II-5 : Chromatogrammes SEC de (A') **2-PLLA$_{20}$** (Tableau II-1, Entrée 7), (B') **2-PLLA$_{40}$** (Tableau II-1, Entrée 8), (C') **2-PLLA$_{77}$** (Tableau II-1, Entrée 9).*

L'analyse par spectrométrie de masse Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of flight (MALDI-TOF) (*Figure II-6*) a également permis de mettre en évidence la présence des extrémités CB sur les macromonomères **1-PLLA$_{18}$** et **2-PLLA$_{20}$**. Les spectres du **1-PLLA$_{18}$** et du **2-PLLA$_{20}$** présentent une distribution très majoritaire espacée par un m/z = 144, correspondant à la masse molaire de l'unité de répétition du L-LA (valeur calculée = 144,04 g.mol^{-1}). Le signal le plus intense pour le **1-PLLA$_{18}$** (*Figure II-6, A*) a été détecté à m/z ([M+Na$^+$]) = 2 819,69, correspondant à une chaîne PLLA avec un nombre pair d'unités de répétition lactoyle (C(O)CH(CH$_3$)O) de 36, possédant une extrémité 4-benzyloxyméthyl-3-méthylcyclobutène ainsi qu'une extrémité hydroxyle, ionisé par le sodium (masse isotopique calculée pour $^{12}C_{121}{}^{1}H_{160}{}^{11}Na^{16}O_{74}$ = 2 819,86 g.mol^{-1}). La série d'intensité très faible (m/z ([M+Na$^+$]) = 2 747,67) correspond à une série analogue appauvrie d'un fragment lactoyle du L-LA (masse isotopique calculée pour un nombre d'unités de répétition lactoyle de 35 : $^{12}C_{118}{}^{1}H_{156}{}^{11}Na^{16}O_{72}$ = 2 747,84 g.mol^{-1}), due à des réactions de transestérification intermoléculaires qui restent néanmoins limitées, comme le suggère la dispersité de 1,18 mesurée par SEC. Pour le **2-PLLA$_{20}$** (*Figure II-6, B*), le signal de plus grande intensité de la série a été détecté à m/z ([M+Na$^+$] = 3 017,64), correspondant à une chaîne PLLA avec un nombre pair d'unités de répétition lactoyle (C(O)CH(CH$_3$)O) de 40, possédant deux extrémités hydroxyle, ionisé par le sodium. La valeur de m/z = 3 017,64 obtenue est en accord avec la valeur calculée (masse isotopique calculée pour $^{12}C_{126}{}^{1}H_{170}{}^{11}Na^{16}O_{82}$ = 3 017, 93 g.mol^{-1}). La série très minoritaire correspondant à une série analogue appauvrie d'un fragment lactoyle du L-LA est également observée.

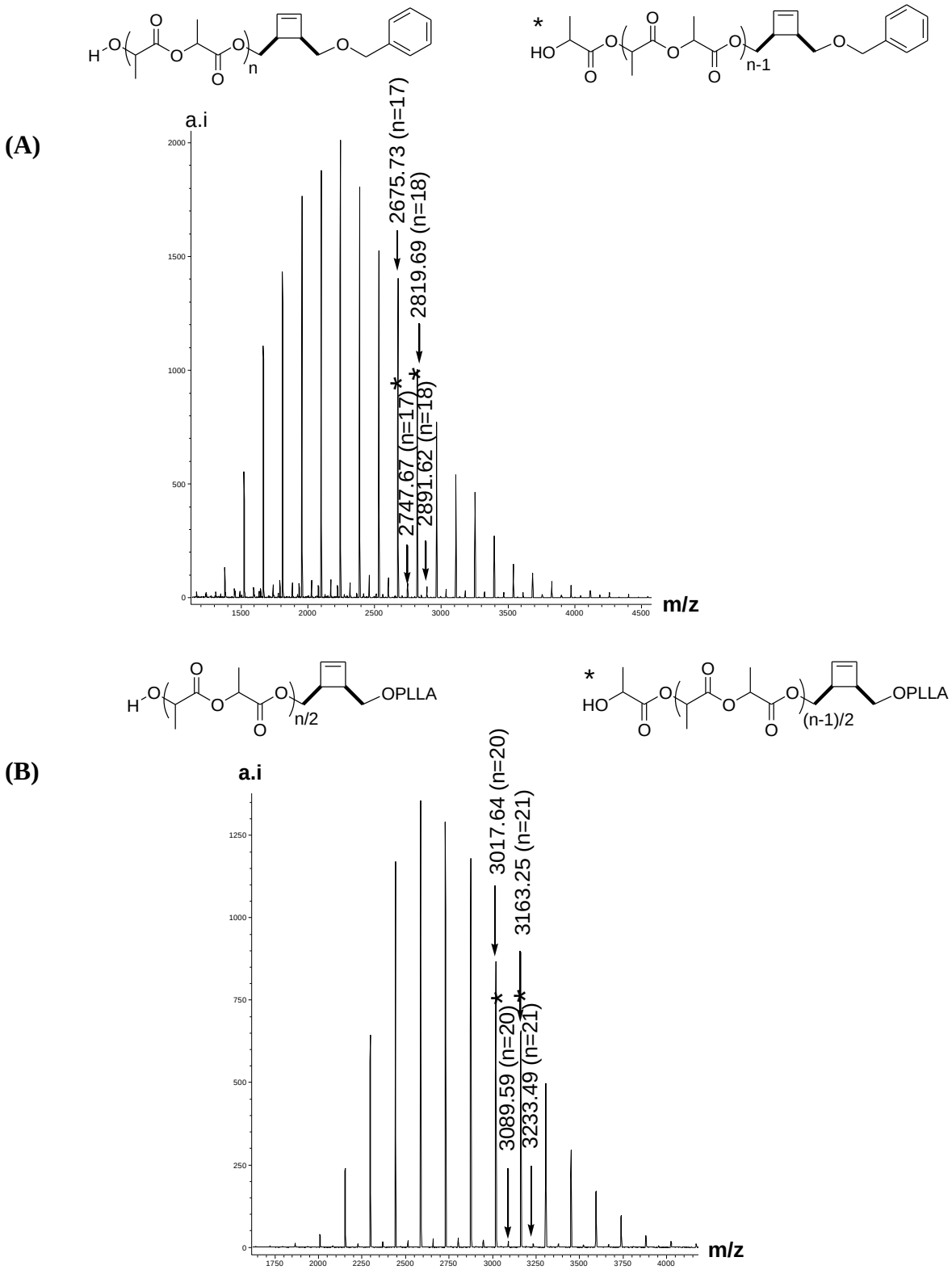
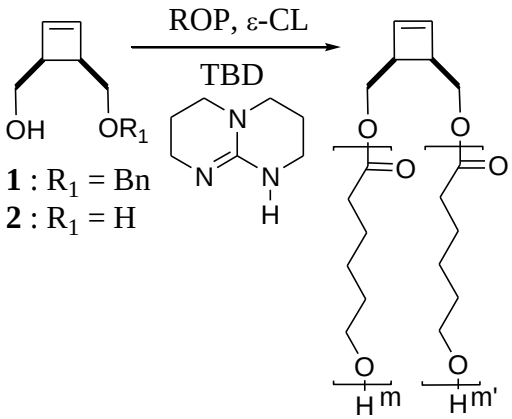


Figure II-6 : Spectres de masse MALDI-TOF (matrice : trans-2-[3-(4-tert-butylphényl)-2-méthyl-2-propènylidène]malononitrile + trifluoroacétate de sodium (DCTB + NaTFA) des macromonomères ***(A) 1-PLLA$_{18}$*** *et* ***(B) 2-PLLA$_{20}$.***

II.2. Synthèse des macromonomères PCL

Des macromonomères PCL fonctionnalisés par une extrémité CB ont également été synthétisés par ROP de l'ε-CL, amorcée par l'*inimer* **1** ou **2** (*Schéma II-5*) en faisant varier le rapport $[\varepsilon\text{-CL}]_0/[\text{OH}]_0$ de 18/1 à 96/1. Les polymérisations ont été effectuées dans le THF ou le toluène à 25°C. Le TBD a été choisi pour son efficacité à promouvoir la ROP de l'ε-CL comme le montrent les nombreux travaux rapportés dans la littérature sur l'utilisation du TBD comme catalyseur comparativement à la DMAP. Les résultats des ROP de l'ε-CL sont regroupés dans le *Tableau II-2*.



1-PCL R_1 = Bn ; m' = 0
2-PCL R_1 = H ; m = m'

Schéma II-5 : Synthèse des macromonomères 1-PCL et 2-PCL.

Des conversions (conv) de l'ε-CL de 62% à 99% ont été atteintes pour des temps de polymérisations de l'ordre de 5 h, permettant d'obtenir des macromonomères 1-PCL et 2-PCL bien définis (*Tableau II-2*). L'utilisation du toluène comme solvant a permis d'augmenter les vitesses de polymérisations comparativement au THF, avec une conversion de l'ordre de 80% de 48 unités ε-CL en seulement 5 h (*Tableau II-2, Entrée 3*) contre 20 h (*Tableau II-2, Entrée 2*) lorsque le THF a été utilisé. Bien que les conditions de polymérisation de l'ε-CL et du L-LA ne soient pas strictement les mêmes, la ROP du L-LA catalysée par la DMAP est plus lente que celle de l'ε-CL catalysée par le TBD, et ceci, quel que soit l'*inimer*. Ainsi, l'utilisation du TBD a permis de polymériser de façon quasiment quantitative 48 unités ε-CL en seulement 5 h lorsque le toluène a été utilisé comme solvant, conduisant à un macromonomère PCL de $\overline{M_{n,\,RMN}}$ = 5 870 g.mol^{-1}. L'utilisation de la DMAP pour la ROP du L-LA nécessite 48 h de réaction pour convertir 41 unités de L-LA en PLLA.

*Tableau II-2 : Caractéristiques des macromonomères 1-PCL et 2-PCL, synthétisés par ROP de l'ε-CL à partir des inimers **1** ou **2**, en présence du catalyseur TBD.*

Entrée	Echantillon [a]	$[\varepsilon\text{-CL}]_0/[\textit{inimer}]_0/[\text{TBD}]_0$	Solvant	Temps [b] (h)	Conv [c] (%)	$\overline{DP_{n,RMN}}$ [d]	$\overline{M_{n,\text{théo}}}$ [e] ($g.mol^{-1}$)	$\overline{M_{n,\text{RMN}}}$ [f] ($g.mol^{-1}$)	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ [g] ($g.mol^{-1}$)	$Đ_M$ [g]
1	1-PCL_{16}	18/1/0,34	THF	4,5	> 99	16	2 256	2 030	3 900	1,10
2	1-PCL_{38}	48/1/0,65	THF	20	83	38	4 746	4 300	5 670	1,13
3	1-PCL_{38}	48/1/0,65	Toluène	5	79	38	4 527	4 340	5 870	1,16
4	1-PCL_{84}	96/1/0,65	Toluène	5	62	84	6 990	9 780	10 200	1,22
5	2-PCL_{19}	18/1/0,34	THF	4,5	> 99	19	2 166	2 280	4 400	1,08
6	2-PCL_{47}	48/1/0,65	Toluène	5	> 99	47	5 586	5 470	8 200	1,16
7	2-PCL_{81}	96/1/0,65	Toluène	5	81	81	8 979	9 350	13 700	1,18

[a] Pour le nom de l'échantillon, le premier chiffre indique l'*inimer* et le second nombre, en indice, indique le nombre d'unités ε-CL déterminé par RMN ^1H.

[b] Le temps de la réaction n'a pas nécessairement été optimisé.

[c] La conversion de l'ε-CL a été déterminée en comparant les intégrations des pics correspondant au triplet méthylène du PCL à δ = 4,02-4,10 ppm et le groupement méthylène de l'ε-CL à δ = 4,21 ppm à partir des spectres RMN ^1H des produits bruts.

[d] Calculé à partir du spectre RMN ^1H en comparant les intégrations des pics correspondant aux protons de la double liaison du CB à δ = 6,10-6,15 ppm et le triplet méthylène du groupement CH_2-CH_2-O-C(=O) à δ = 4,02-4,10 ppm.

[e] $\overline{M_{n,\text{théo}}} = M_{\varepsilon\text{-CL}} \times [\varepsilon\text{-CL}]_0/[\textit{inimer}]_0 \times \text{Conv.} + M_{\textit{inimer}}$ avec $M_{\varepsilon\text{-CL}}$ = 114 $g.mol^{-1}$, $M_{\textit{inimer 1}}$ = 204 $g.mol^{-1}$, $M_{\textit{inimer 2}}$ = 114 $g.mol^{-1}$.

[f] Déterminée par RMN ^1H à partir de l'équation $\overline{M_{n,\text{RMN}}} = (\overline{DP_{n,RMN}} \times M_{\varepsilon\text{-CL}}) + M_{\textit{inimer}}$ avec $M_{\varepsilon\text{-CL}}$ = 114 $g.mol^{-1}$, $M_{\textit{inimer 1}}$ = 204 $g.mol^{-1}$, $M_{\textit{inimer 2}}$ = 114 $g.mol^{-1}$.

[g] Déterminée par SEC dans le THF couplée à un détecteur RI, calibrée avec des PSt linéaires standards.

Tous les macromonomères 1-PCL et 2-PCL ont été obtenus de façon contrôlée, avec des masses molaires expérimentales en accord avec les valeurs théoriques. Les chromatogrammes SEC des macromonomères PCL présentent une distribution monomodale avec des dispersités faibles, allant de 1,08 à 1,22 (*Figures II-7 et II-8*). L'épaulement observé sur le chromatogramme SEC du **1-PCL$_{84}$** vers des temps de rétention plus faibles (*Figures II-7, C*), est dû à des réactions de transestérifications intermoléculaires, se produisant lorsque des conversions élevées d'ε-CL sont atteintes pour des rapports $[\varepsilon\text{-CL}]_0/[\text{OH}]_0$ élevés.[50]

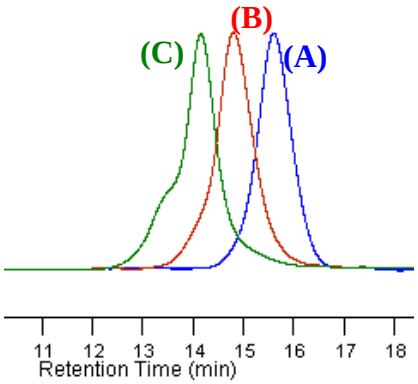


*Figure II-7 : Chromatogrammes SEC de (A) **1-PCL$_{16}$** (Tableau II-2, Entrée 1), (B) **1-PCL$_{38}$** (Tableau II-2, Entrée 3), (C) **1-PCL$_{84}$** (Tableau II-2, Entrée 4).*

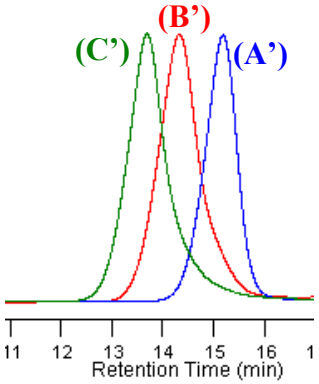


*Figure II-8 : Chromatogrammes SEC de (A') **2-PCL$_{19}$** (Tableau II-2, Entrée 5), (B') **2-PCL$_{47}$** (Tableau II-2, Entrée 6), (C') **2-PCL$_{81}$** (Tableau II-2, Entrée 7).*

Les macromonomères 1-PCL et 2-PCL ont également été caractérisés par RMN ^{1}H et spectrométrie de masse MALDI-TOF. La fonctionnalisation des chaînes PCL par un CB a été observée en RMN ^{1}H, avec la présence d'un signal à δ = 6,10-6,15 ppm correspondant aux protons de la double liaison du CB, et un déplacement du signal correspondant aux protons méthylène du groupement amorceur de δ = 3,60-3,80 ppm pour l'*inimer* **1** à δ = 4,25 ppm pour les différents macromonomères PCL. Les $\overline{\text{DP}_n}$ des macromonomères obtenus ont été déterminés par RMN ^{1}H, en comparant les intégrations des protons du CB à δ = 6,10-6,15 ppm et des protons méthylène -CH_2-CH_2-OC(O) à δ = 4,02-4,10 ppm (*Figure II-9*). Les $\overline{\text{DP}_n}$ des macromonomères ont permis d'accéder aux $\overline{\text{M}_{n,\text{RMN}}}$ dont les valeurs sont en accord avec celles calculées à partir du rapport $[\varepsilon\text{-CL}]_0/[\text{OH}]_0$.

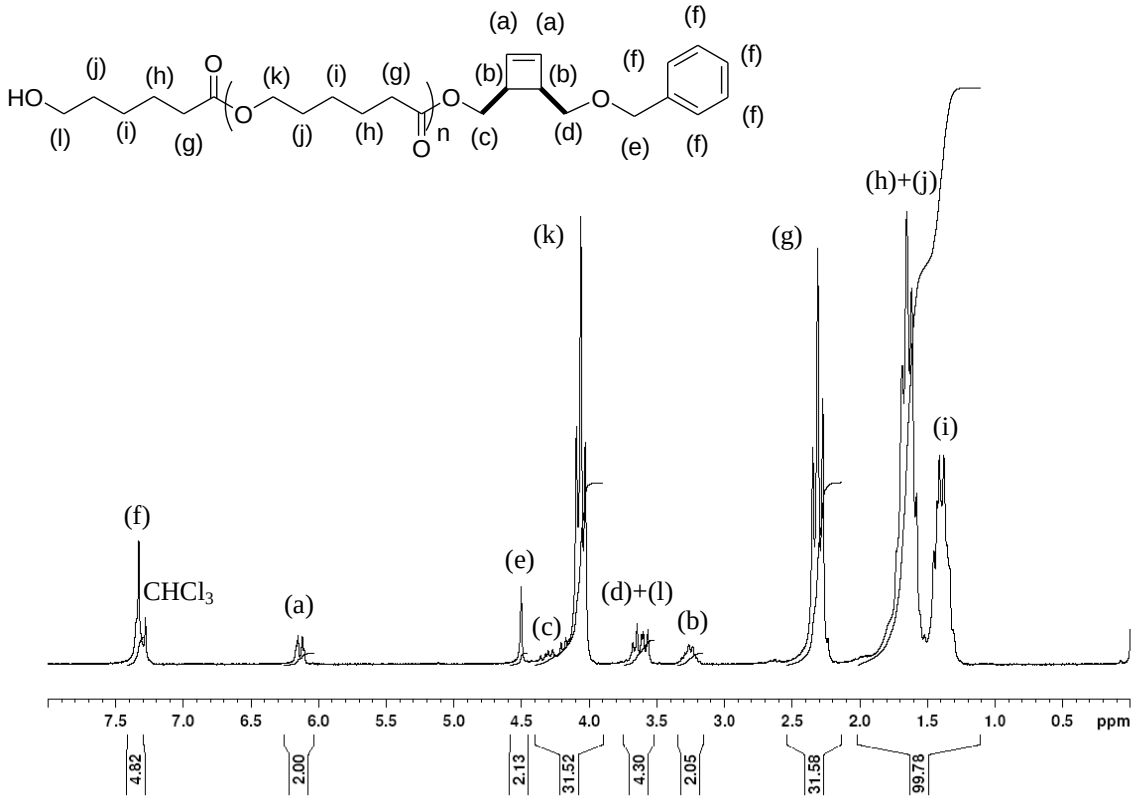
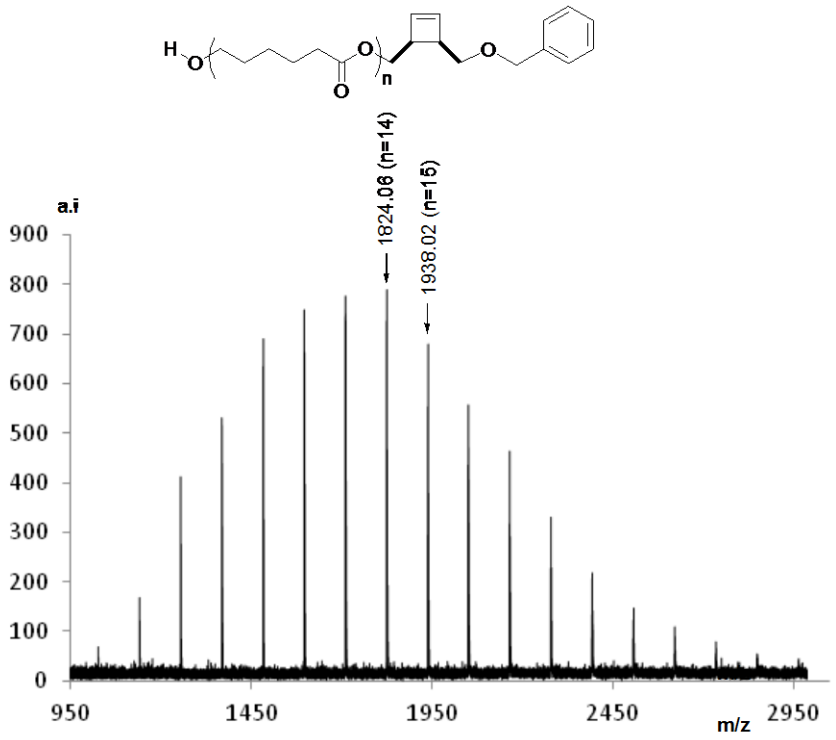


Figure II-9 : Spectre RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) du ***1-PCL$_{16}$*** *précipité obtenu par ROP de l'ε-CL dans le THF à 25°C en utilisant l'inimer* ***1*** *comme amorceur et le TBD comme catalyseur pour un rapport $[\varepsilon\text{-CL}]_0/[OH]_0$ = 18 (Tableau II-2, Entrée 1).*

L'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF a permis de mettre en évidence la fonctionnalisation quantitative des macromonomères par une extrémité CB. Les spectres de masse MALDI-TOF des macromonomères **1-PCL$_{16}$** et **2-PCL$_{19}$** (*Figure II-10*) présentent une seule distribution espacée par un m/z = 114, correspondant à la masse molaire de l'unité de répétition de l'ε-CL (valeur calculée = 144,07 g.mol^{-1}). Le signal le plus intense pour le **1-PCL$_{16}$** (*Figure II-10, A*) a été détecté à m/z ([M+Na$^+$] = 1 824,06), correspondant à une chaîne polymère composée de 14 unités ε-CL et possédant une extrémité 4-benzyloxyméthyl-3-méthylcyclobutène ainsi qu'une extrémité hydroxyle, et un atome de sodium responsable de l'ionisation (masse isotopique calculée pour $^{12}C_{97}{}^{1}H_{156}{}^{11}Na^{16}O_{30}$ = 1 824,06 g.mol^{-1}). Le spectre du **2-PCL$_{20}$** (*Figure II-10, B*) présente un signal de plus grande intensité détecté à m/z ([M+Na$^+$] = 2 191,80), correspondant à une chaîne PCL avec 18 unités de répétition ε-CL, possédant deux extrémités hydroxyle, ionisée par le sodium (masse isotopique calculée pour $^{12}C_{114}{}^{1}H_{190}{}^{11}Na^{16}O_{38}$ = 2 191,70 g.mol^{-1}).

(A)



(B)

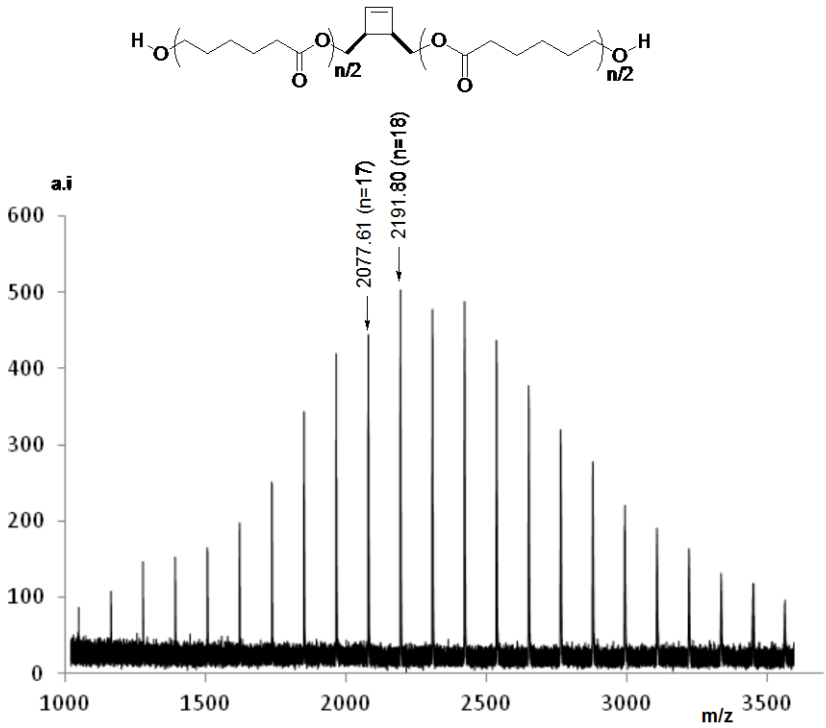


Figure II-10 : Spectres MALDI-TOF (matrice : DCTB + NaTFA) des macromonomères ***(A) 1-PCL$_{16}$*** *et* ***(B) 2-PCL$_{19}$.***

III. ROMP des macromonomères PLLA et PCL fonctionnalisés par une extrémité CB

Les macromonomères PLLA et PCL possédant une chaîne (1-PLLA et 1-PCL) ou deux chaînes (2-PLLA et 2-PCL) par unité CB ont ensuite été polymérisés par ROMP en utilisant l'amorceur de Grubbs 3 (G3), très réactif en ROMP[8,9] et l'amorceur de Grubbs 2 (G2), stable thermiquement[13,16-18] et également très réactif en ROMP, spécialement pour la ROMP de macromonomères CB[20,25,29] ainsi que pour des macromonomères possédant un encombrement stérique élevé.[16,53]

III.1. ROMP des macromonomères possédant une chaîne PCL ou PLLA par unité CB.

La ROMP des macromonomères 1-PCL et 1-PLLA, possédant une seule chaîne polymère par unité CB a, dans un premier temps, été étudiée (*Schéma II-6*). Les résultats obtenus figurent dans le *Tableau II-3* (*Entrées 1-7, 14-17*).

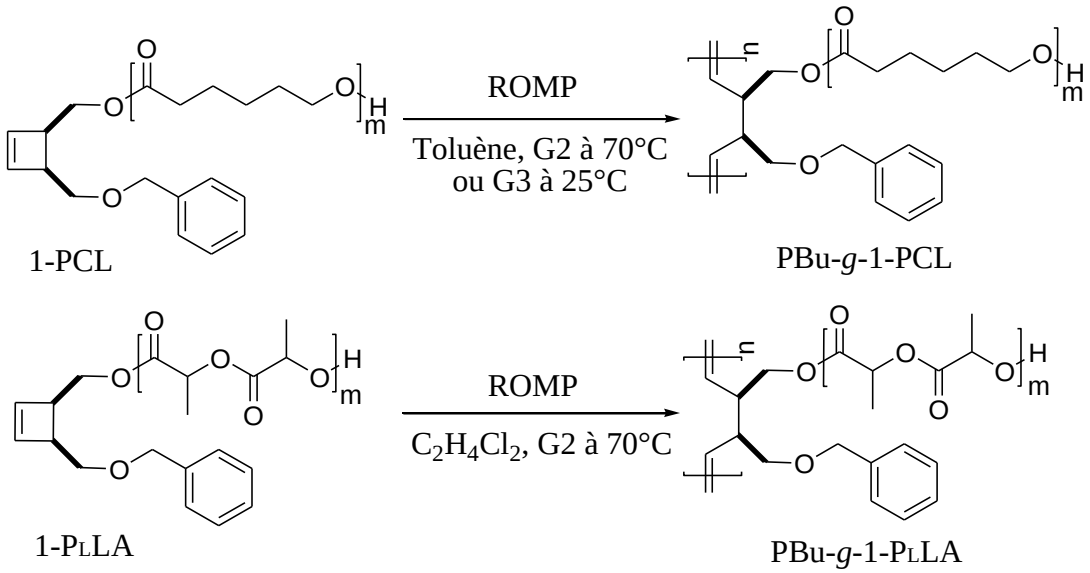


Schéma II-6 : ROMP des macromonomères 1-PLLA et 1-PCL en présence d'amorceurs de Grubbs 2 ou de Grubbs 3.

Tableau II-3 : ROMP des macromonomères PCL et PLLA, en utilisant l'amorceur de Grubbs 2 à 70°C pendant 3 h.

Entrée	Copolymère greffé	$[MM]_0/[A]_0$ [a]	$[MM]_0$ ($mol.L^{-1}$)	Solvant	Conv. [b] SEC (%)	$\overline{M}_{n,\,théo}$ [c] ($g.mol^{-1}$)	$\overline{M}_{n,SEC}^{RI}$ [d] ($g.mol^{-1}$)	$Đ_M$ [d]
1	PBu_{10}-*g*-1-PCL_{16}*	10	0,01	Toluène	68	13 908	21 144	1,04
2	PBu_{10}-*g*-1-PCL_{16}	10	0,01	Toluène	97	19 795	30 250	1,11
3	PBu_{50}-*g*-1-PCL_{16}	50	0,01	Toluène	85	86 379	84 200	1,19
4	PBu_{50}-*g*-1-PCL_{16}	50	0,04	Toluène	95	96 529	97 400	1,08
5	PBu_{100}-*g*-1-PCL_{16}	100	0,04	Toluène	65	132 054	- [e]	- [e]
6	PBu_{10}-*g*-1-PCL_{38}	10	0,01	Toluène	79	34 074	43 800	1,10
7	PBu_{10}-*g*-1-PCL_{84}	10	0,01	Toluène	80	78 344	80 700	1,08
8	PBu_{10}-*g*-2-PCL_{19}	10	0,01	Toluène	95	21 764	22 950	1,06
9	PBu_{50}-*g*-2-PCL_{19}	50	0,04	Toluène	95	108 820	79 300	1,30
10	PBu_{100}-*g*-2-PCL_{19}	100	0,04	Toluène	70	159 704	- [e]	- [e]
11	PBu_{10}-*g*-2-PCL_{47}	10	0,01	Toluène	95	52 069	47 100	1,11
12	PBu_{50}-*g*-2-PCL_{47}	50	0,04	Toluène	92	251 724	172 200	1,30
13	PBu_{10}-*g*-2-PCL_{81}	10	0,01	Toluène	92	86 124	80 100	1,05
14	PBu_{10}-*g*-1-$PLLA_{24}$	10	0,01	$C_2H_4Cl_2$	88	32 312	30 500	1,10
15	PBu_{50}-*g*-1-$PLLA_{24}$	50	0,04	$C_2H_4Cl_2$	55	100 754	61 650	1,09
16	PBu_{10}-*g*-1-$PLLA_{41}$	10	0,01	$C_2H_4Cl_2$	68	41 652	43 600	1,10
17	PBu_{10}-*g*-1-$PLLA_{76}$	10	0,01	$C_2H_4Cl_2$	0	11 150	- [e]	- [e]
18	PBu_{10}-*g*-2-$PLLA_{20}$	10	0,01	$C_2H_4Cl_2$	90	27 014	20 900	1,05
19	PBu_{50}-*g*-2-$PLLA_{20}$	50	0,04	$C_2H_4Cl_2$	94	140 634	56 350	1,17
20	PBu_{10}-*g*-2-$PLLA_{40}$	10	0,01	$C_2H_4Cl_2$	75	44 129	41 000	1,08
21	PBu_{10}-*g*-2-$PLLA_{77}$	10	0,01	$C_2H_4Cl_2$	32	35 944	60 600	1,05

*Amorceur : G3, Température : 25°C.

[a] Rapport molaire initial macromonomère/amorceur. [b] Déterminée en comparant l'intégration du pic correspondant au copolymère greffé et l'intégration du pic correspondant au macromonomère résiduel à partir des chromatogrammes SEC des produits bruts. [c] $\overline{M}_{n,\,théo} = \overline{M}_{n,\,RMN} \times [MM]_0/[A]_0 \times Conv. + M_{extr}$ où $\overline{M}_{n,\,RMN}$ représente la $\overline{M}_n$ des macromonomères, déterminées par RMN ^1H, $[MM]_0$ la concentration initiale en macromonomère, $[A]_0$ la concentration initiale en amorceur et M_{extr} la masse molaire des extrémités. [d] Déterminée par SEC dans le THF couplée à un détecteur RI, calibrée avec des PSt linéaires standards. [e] Non déterminé.

La ROMP du macromonomère **1-PCL$_{16}$** de $\overline{M_{n,RMN}}$ = 2 030 g.mol^{-1} (*Tableau II-3, Entrée 1*) a, dans un premier temps, été effectuée en présence de l'amorceur G3 en choisissant un rapport [**1-PCL$_{16}$**]$_0$/[G3]$_0$ de 10. La polymérisation a été effectuée à 25°C dans le toluène avec une concentration en **1-PCL$_{16}$** de 0,01 mol.L^{-1}. La conversion finale du macromonomère a été mesurée par SEC en comparant l'aire du chromatogramme correspondant au copolymère greffé et l'aire du chromatogramme correspondant au macromonomère résiduel à partir des produits bruts. L'analyse SEC montre que la ROMP du **1-PCL$_{16}$** conduit à une conversion incomplète du macromonomère après 3 h de réaction (*Figure II-11, A*). Un temps de réaction plus long (24 h) n'a pas permis d'obtenir, avec les mêmes conditions de réaction, une conversion complète du macromonomère. L'amorceur G2, permettant de travailler à plus haute température a ensuite été utilisé. La ROMP a été effectuée dans le toluène à 70°C avec une concentration en macromonomère de 0,01 mol.L^{-1} et un rapport [**1-PCL$_{16}$**]$_0$/[G2]$_0$ de 10 (*Tableau II-3, Entrée 2*). Après 3 heures de réaction, l'analyse SEC montre l'obtention d'un copolymère greffé **PBu$_{10}$-*g*-1-PCL$_{16}$** de structure contrôlée avec une conversion supérieure à 97%. De plus, le copolymère greffé obtenu présente une faible dispersité ($Đ_M$ = 1,10) (*Figure II-12, B'*), démontrant le caractère vivant de la ROMP ainsi que l'efficacité de l'amorceur de Grubbs 2 pour la polymérisation des extrémités CB des macromonomères 1-PCL.

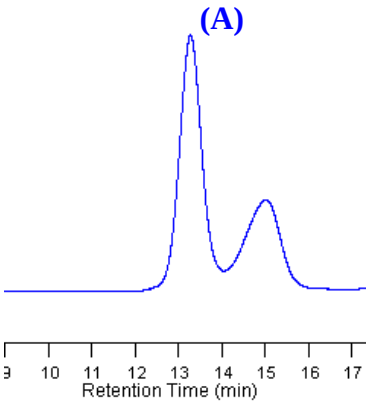


*Figure II-11 : Chromatogrammes SEC du (A) **PBu$_{10}$-*g*-1-PCL$_{16}$** brut obtenu après 3 h de réaction en utilisant G3 comme amorceur (Tableau II-3, Entrée 1).*

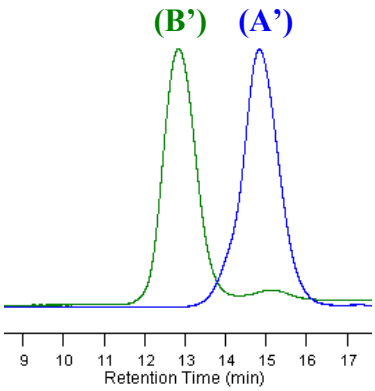


*Figure II-12 : Chromatogrammes SEC du (A') **1-PCL$_{16}$** précipité (Tableau II-2, Entrée 1) et de (B') **PBu$_{10}$-*g*-1-PCL$_{16}$** brut après 3 h de réaction en utilisant G2 comme amorceur (Tableau II-3, Entrée 2).*

La conversion quasi-quantitative du **1-PCL$_{16}$** en ROMP a également été mise en évidence par RMN ^{1}H. En effet, on observe, sur le spectre du **PBu$_{10}$-*g*-1-PCL$_{16}$**

(*Figure II-13*), la disparition totale du signal caractéristique des protons de la double liaison CB du macromonomère à δ = 6,10 ppm et l'apparition du signal correspondant aux protons des doubles liaisons du squelette PBu à δ = 5,10-5,60 ppm. Ces résultats montrent l'obtention d'un copolymère greffé de structure bien définie. Il n'a pas été possible de calculer la $\overline{M_{n,RMN}}$ car les extrémités de chaînes ne sont pas détectées en RMN ^{1}H. Les masses molaires moyennes en nombres $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ obtenues sont exprimées en équivalents polystyrène (PSt) et seront uniquement utilisées à titre comparatif.

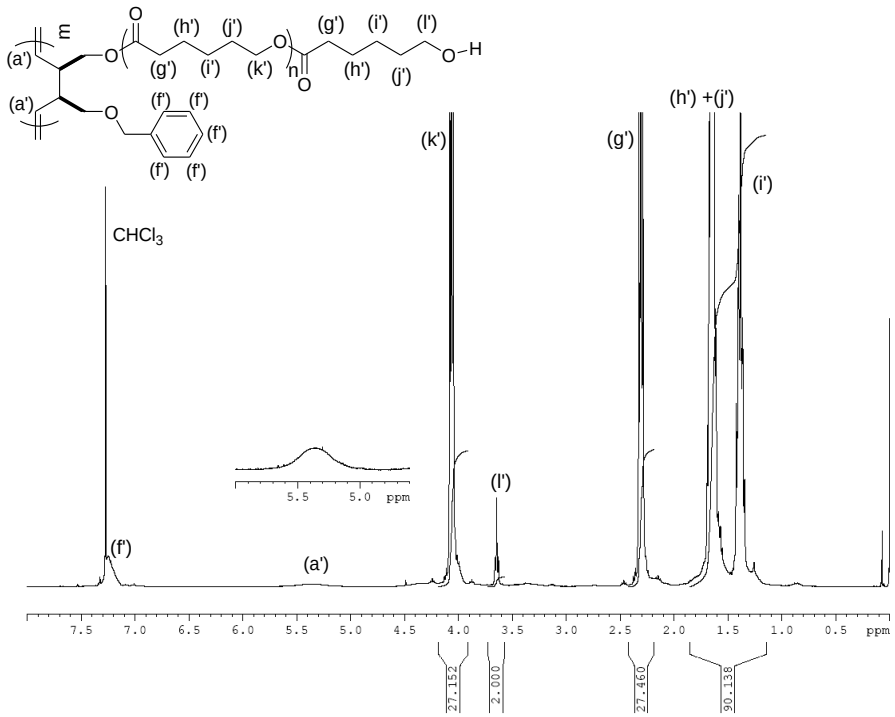


Figure II-13 : Spectre RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) du ***PBu10-g-1-PCL$_{16}$*** *obtenu par ROMP du* ***1-PCL$_{16}$*** *dans le toluène à 70°C, en utilisant G2 comme amorceur avec un rapport [**1-PCL$_{16}$**]$_0$/[G2]$_0$ = 10 pour un temps de réaction de 3 h (Tableau II-3, Entrée 2).*

L'influence du rapport initial [macromonomère]$_0$/[amorceur]$_0$ ([MM]$_0$/[A]$_0$) sur l'efficacité de la ROMP a ensuite été étudiée. Le macromonomère **1-PCL$_{16}$** (*Tableau II-2, Entrée 4*) a, dans un premier temps, été soumis à une ROMP avec un rapport [**1-PCL$_{16}$**]$_0$/[G2]$_0$ égal à 50 (*Tableau II-3, Entrées 3-4*). Une conversion de 85% du **1-PCL$_{16}$** a été obtenue pour une concentration initiale en macromonomère de 0,01 mol.L^{-1} (*Figure II-14, A*). L'augmentation de la concentration initiale en macromonomère à 0,04 mol.L^{-1} (*Tableau II-3, Entrée 4 vs Entrée 3*) a permis d'atteindre des conversions de **1-PCL$_{16}$** quantitatives (conv = 95%). Le copolymère

greffé **PBu$_{50}$-*g*-1-PCL$_{16}$** obtenu présente une faible dispersité ($Đ_M$ = 1,10) et une trace SEC parfaitement symétrique (*Figure II-14, B*). Cependant, lorsque la ROMP de **1-PCL$_{16}$** a été effectuée avec un rapport [**1-PCL$_{16}$**]$_0$/[G2]$_0$ égal à 100 et selon les mêmes conditions que précédemment, une conversion incomplète a été observée en SEC après 3 h de réaction (*Figure II-15, B'*). L'augmentation du temps de réaction à 24 h n'a pas permis d'augmenter la conversion du macromonomère. D'autre part, il n'a pas été possible d'augmenter la concentration en macromonomère en raison de leur solubilité limitée. La diminution de la conversion observée lorsque l'on augmente le rapport [MM]$_0$/[A]$_0$ est probablement due à l'encombrement stérique du polymacromonomère en croissance. La réactivité des centres actifs diminue avec l'augmentation de la longueur du squelette et, par conséquent, l'incorporation de nouveaux macromonomères est rendue plus difficile. Ce comportement a précédemment été observé par Feast *et al.*[54]

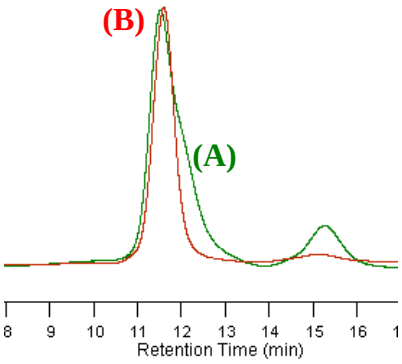


*Figure II-14 : Chromatogrammes SEC du (A) **PBu$_{50}$-*g*-1-PCL$_{16}$** brut après 3 h de réaction (Tableau II-3, Entrée 3)* et du *(B) **PBu$_{50}$-*g*-1-PCL$_{16}$** brut après 3 h de réaction (Tableau II-3, Entrée 4).*

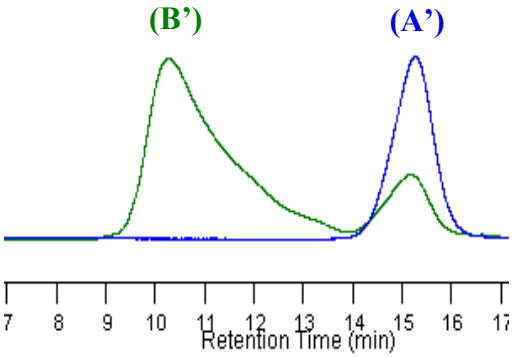


*Figure II-15 : Chromatogrammes SEC du (A') **1-PCL$_{16}$** précipité (Tableau II-2, Entrée 1) et du (B') **PBu$_{100}$-*g*-1-PCL$_{16}$** brut après 3 h de réaction (Tableau II-3, Entrée 5).*

La *Figure II-16* représente les chromatogrammes des copolymères greffés ***PBu$_{10}$-g-1-PCL$_{16}$*** *(B)* et ***PBu$_{50}$-g-1-PCL$_{16}$*** *(C).* Des distributions des $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ symétriques et étroites sont observées. De plus, un décalage significatif des $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ vers les fortes masses molaires est obtenu lorsque le rapport [**1-PCL$_{16}$**]/[G2] augmente, ce qui montre l'obtention de copolymères greffés définis.

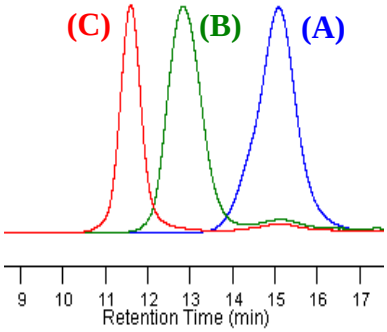


Figure II-16 : Chromatogrammes SEC du (A) ***1-PCL$_{16}$*** *précipité (Tableau II-2, Entrée 1), (B)* ***PBu$_{10}$-g-1-PCL$_{16}$*** *brut après 3 h de réaction (Tableau II-3, Entrée 2) avec [**1-PCL$_{16}$**] = 0,01 mol.L^{-1} et (C)* ***PBu$_{50}$-g-1-PCL$_{16}$*** *brut après 3 h de réaction (Tableau II-3, Entrée 4) avec [**1-PCL$_{16}$**] = 0,04 mol.L^{-1}.*

La ROMP des macromonomères 1-PLLA a ensuite été étudiée. Les ROMP ont été effectuées à 70°C dans le 1,2-dichloroéthane ($C_4H_2Cl_2$) en raison de la faible solubilité des macromonomères PLLA dans le toluène. La ROMP du macromonomère **1-PLLA$_{24}$** de $\overline{M_{n,RMN}}$ = 3 600 g.mol^{-1} a, dans un premier temps, été réalisée en présence de l'amorceur G2 pour des rapports $[MM]_0/[G2]_0$ de 10 et 50 (*Tableau II-3, Entrées 14 et 15*). Les résultats montrent une diminution de la réactivité des macromonomères 1-PLLA, par rapport à leurs homologues 1-PCL avec des conversions comprises entre 55 et 88%. En effet, les analyses SEC montrent des distributions bimodales correspondant au copolymère greffé **PBu-*g*-1-PLLA$_{24}$** et au macromonomère n'ayant pas réagi (même temps de rétention que le macromonomère **1-PLLA$_{24}$**) (*Figure II-17, B et C*). La plus faible réactivité des macromonomères 1-PLLA peut être attribuée à la solubilité limitée du PLLA dans le 1,2-dichloroéthane.

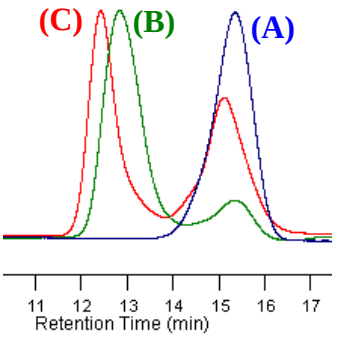


Figure II-17 : Chromatogrammes SEC du (A) ***1-PLLA$_{24}$*** *précipité (Tableau II-1, Entrée 4), du (B)* ***PBu$_{10}$-g-1-PLLA$_{24}$*** *brut après 3 h de réaction (Tableau II-3, Entrée 14) et du (C)* ***PBu$_{50}$-g-1-PLLA$_{24}$*** *brut après 3 h de réaction (Tableau II-3, Entrée 15).*

Les macromonomères 1-PCL et 1-PLLA de masse molaire moyenne ($\overline{M_n}$) plus élevée ont également été polymérisés par ROMP. Les conversions diminuent notablement avec l'augmentation des $\overline{M_n}$ des macromonomères, et cela, même pour des rapports $[MM]_0/[G2]_0$ faibles. En effet, des conversions du **1-PCL$_{38}$** et du **1-PCL$_{84}$** d'environ 80% ont été mesurées par SEC contre 97% pour le **1-PCL$_{16}$**, pour des rapports $[MM]_0/[G2]_0$ égaux à 10 (*Tableau II-3, Entrée 2 vs Entrées 6 et 7 ; Figure II-18, B*). De même, une conversion du **1-PLLA$_{41}$** de seulement 68% a été obtenue pour un rapport $[MM]_0/[G2]_0$ égal à 10 (*Tableau II-3, Entrée 16 ; Figure II-19, B'*). Le macromonomère **1-PLLA$_{76}$** n'a, quant-à-lui, même pas pu être polymérisé (*Tableau II-3, Entrée 17*). La longueur des chaînes macromoléculaires de macromonomères est donc un facteur critique pour la conversion, probablement en raison de l'effet de l'encombrement stérique du macromonomère pendant l'étape de propagation.

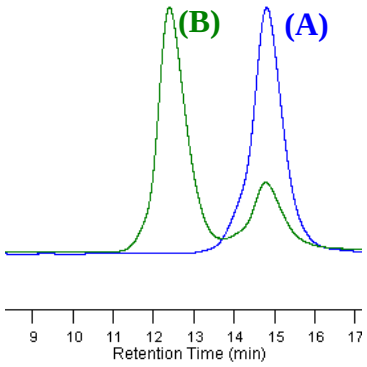


*Figure II-18 : Chromatogrammes SEC du (A) **1-PCL$_{38}$** précipité (Tableau II-2, Entrée 3) et du (B) **PBu$_{10}$-g-1-PCL$_{42}$** brut après 3 h de réaction (Tableau II-3, Entrée 6).*

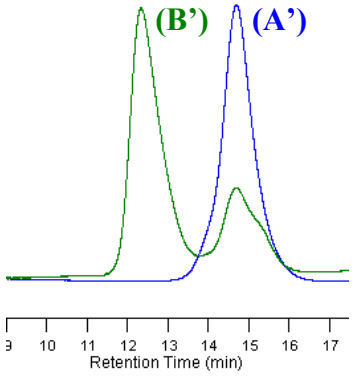


*Figure II-19 : Chromatogrammes SEC du (A') **1-PLLA$_{41}$** précipité (Tableau II-1, Entrée 5) et du (B') **PBu$_{10}$-g-1-PLLA$_{41}$** brut après 3 h de réaction (Tableau II-3, Entrée 16).*

III.2. ROMP des macromonomères possédant deux chaînes PCL ou PLLA par unité CB.

La ROMP des macromonomères 2-PCL et 2-PLLA, possédant deux chaînes polymères par unité CB a, dans un second temps, été réalisée (*Schéma II-7*).

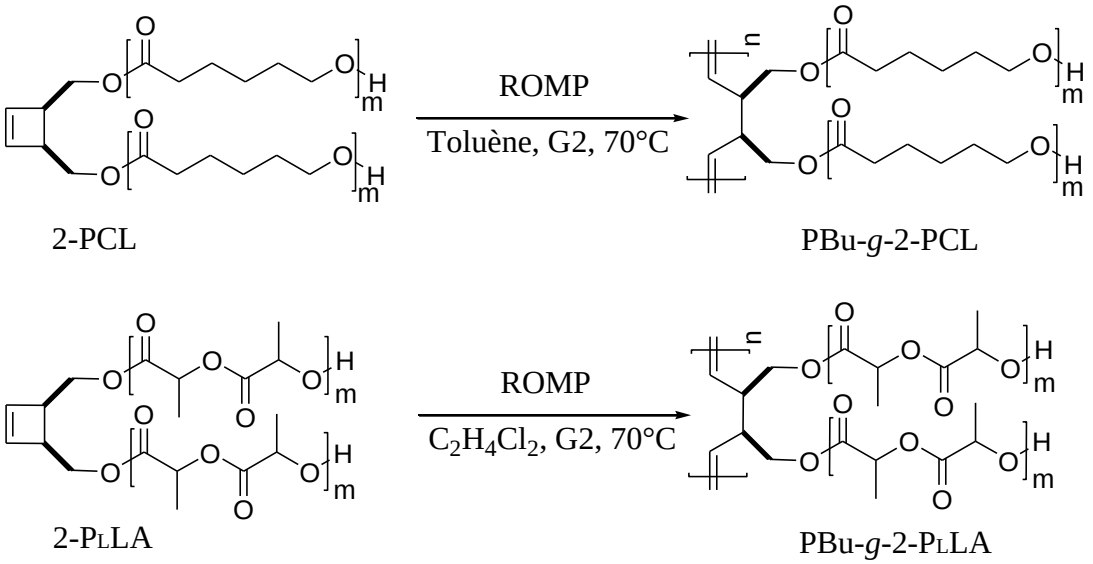


Schéma II-7: ROMP des macromonomères 2-PCL et 2-PLLA en présence de l'amorceur de Grubbs 2.

Des conversions élevées (≥ 92%) ont été obtenues lors des ROMPs des macromonomères **2-PCL$_{19}$** et **2-PCL$_{47}$** à partir de rapports $[MM]_0/[G2]_0$ égaux à 10 et 50 (*Tableau II-3, Entrées 8-9 et 11-12 ; Figure II-20 B et C*). Pour un rapport $[MM]_0/[G2]_0$ = 100, une conversion partielle du macromonomère est observée (*Tableau II-3, Entrée 10*). La comparaison du comportement en ROMP de macromonomères de longueur semblable mais ayant une ou deux chaînes (*Tableau II-3, Entrée 11 vs 2 et 12 vs 4*) suggère aucune influence de la densité de la chaîne latérale. Néanmoins, le chromatogramme SEC du copolymère greffé **PBu$_{50}$-*g*-2-PCL$_{19}$** brut n'est pas symétrique (*Tableau II-3, Entrée 9 vs 4, Figure II-20, C*), avec un petit épaulement aux fortes masses molaires, provenant probablement de chaînes macromoléculaires qui ont été formées par des réactions de transfert intermoléculaires, et un étalement vers les faibles masses molaires, correspondant aux réactions de transfert intramoléculaires (*rétro-scissions*), révélant une perte de contrôle de la polymérisation, mise en évidence par l'augmentation de la dispersité ($Đ_M$ = 1,30).

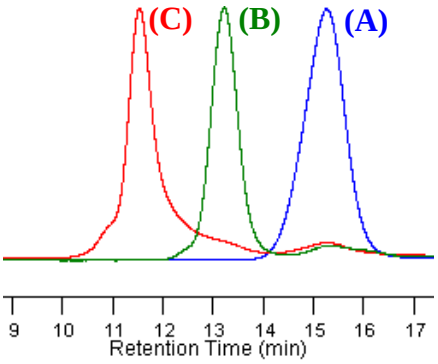


Figure II-20 : Chromatogrammes SEC du (A) ***2-PCL$_{19}$*** *précipité (Tableau II-2, Entrée 5), du (B)* ***PBu$_{10}$-g-1-PCL$_{19}$*** *brut après 3 h de réaction (Tableau II-3, Entrée 8) et du (C)* ***PBu$_{50}$-g-1-PCL$_{19}$*** *brut après 3 h de réaction (Tableau II-2, Entrée 9).*

La réactivité des macromonomères **2-PLLA$_{20}$** portant deux chaînes PLLA en ROMP a également été étudiée. La conversion du macromonomère **2-PLLA$_{20}$** en copolymère greffé **PBu$_{10}$-*g*-2-PLLA$_{20}$** est quasiment quantitative (> 90%) pour un rapport $[MM]_0/[G2]_0$ égal à 10 (*Tableau II-3, Entrée 18 ; Figure II-21, B*). Le copolymère greffé **PBu$_{10}$-*g*-2-PLLA$_{20}$** présente une structure parfaitement définie avec une distribution symétrique des masses molaires ainsi qu'une faible dispersité ($Đ_M$ = 1,05). Pour un rapport $[MM]_0/[G2]_0$ de 50, des conversions similaires du **2-PLLA$_{20}$** ont été obtenues (*Tableau II-3, Entrée 19 ; Figure II-21, C*). Bien que le copolymère greffé **PBu$_{50}$-*g*-2-PLLA$_{20}$** présente une distribution monomodale avec une faible dispersité ($Đ_M$ = 1,17), le chromatogramme SEC a révélé une traînée vers les faibles masses molaires, due à des réactions secondaires de rétro-scission, confirmant une polymérisation moins bien contrôlée lorsque le rapport $[MM]_0/[G2]_0$ augmente, conformément à ce qui a déjà été observé précédemment.

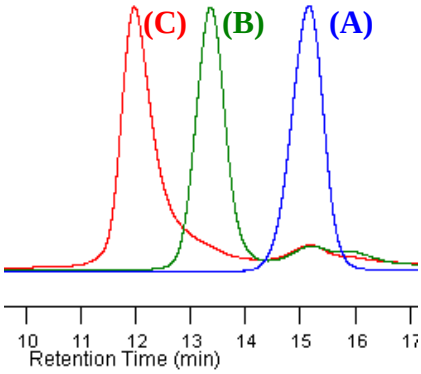


Figure II-21 : Chromatogrammes SEC du (A) ***2-PLLA$_{20}$*** *précipité (Tableau II-1, Entrée 7), du (B)* ***PBu$_{10}$-g-2-PLLA$_{20}$*** *brut après 3 h de réaction (Tableau II-3, Entrée 18) et du (C)* ***PBu$_{50}$-g-2-PLLA$_{20}$*** *brut après 3 h de réaction (Tableau II-3, Entrée 19).*

L'analyse par RMN ^{1}H du copolymère greffé **PBu$_{10}$-*g*-2-PLLA$_{20}$** a donné une preuve supplémentaire de l'obtention de conversions quantitatives du **2-PLLA$_{20}$** lors des ROMPs. On observe la disparition totale du signal caractéristique des protons de la double liaison CB du macromonomère à δ = 6,10 ppm (*Figure II-22*), confirmant la consommation quantitative du macromonomère **2-PLLA$_{20}$**, en accord avec les analyses SEC. La ROMP des macromonomères 2-PLLA et 2-PCL possédant des chaînes PLLA et PCL de longueur plus élevée a abouti à des conversions incomplètes (*Tableau II-3, Entrées 13, 20 et 21*), en raison de l'encombrement stérique du macromonomère pendant l'étape de propagation.

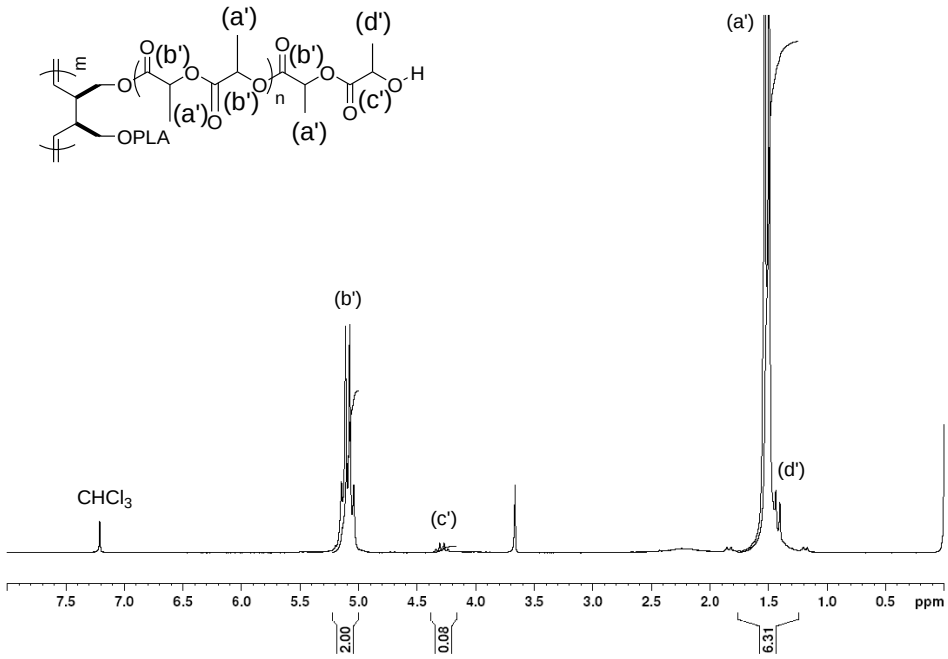


*Figure II-22 : Spectre RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) du **PBu$_{10}$-*g*-2-PLLA$_{20}$**, obtenu par ROMP du **2-PLLA$_{20}$** dans $C_2H_4Cl_2$ à 70°C, en utilisant G2 comme amorceur avec un rapport [**2-PLLA$_{20}$**]$_0$/[G2]$_0$ = 10 pour un temps de réaction de 3 h (Tableau II-3, Entrée 18).*

Les copolymères greffés ont été purifiés afin d'éliminer le macromonomère résiduel par passage des copolymères bruts sur une colonne de silice en utilisant comme éluant le chloroforme.[16] Les analyses SEC après purification montrent des chromatogrammes sans trace de macromonomère résiduel (*Figure II-23, (B) et* **PBu$_{50}$-*g*-2-PLLA$_{20}$** *(C)*).

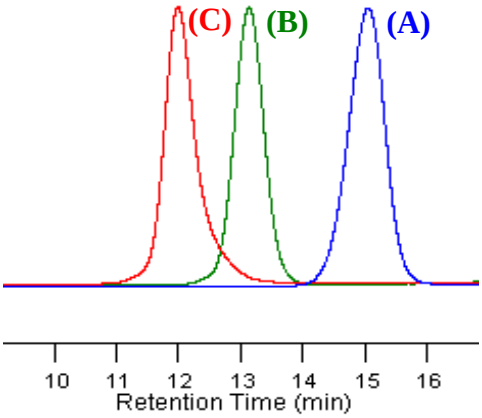


Figure II-23 : Chromatogrammes SEC du (A) ***2-PLLA$_{20}$*** *précipité (Tableau II-1, Entrée 7), du (B)* ***PBu$_{10}$-g-2-PLLA$_{20}$*** *(Tableau II-3, Entrée 18) et du (C)* ***PBu$_{50}$-g-2-PLLA$_{20}$*** *(Tableau II-3, Entrée 19) après purification.*

Conclusion

La synthèse de copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters a été étudiée selon la stratégie *grafting through*.

Des macromonomères polyesters fonctionnalisés par le cyclobutène et portant une ou deux chaînes polyesters de type PCL ou PLLA ont été synthétisés par ROP organocatalysée du L-LA ou de l'ε-CL à partir des *inimers cis*-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène **1** et bis(hydroxyméthyl)cyclobutène **2**. La ROP du L-LA a été étudiée avec deux catalyseurs, le TBD et la DMAP. La DMAP a montré une efficacité supérieure au TBD. Une gamme de macromonomères 1-PLLA et 2-PLLA, possédant respectivement une et deux chaînes PLLA par unité CB a été obtenue avec des $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ comprises entre 4 100 et 12 200 g.mol^{-1} pour des dispersités faibles ($Đ_M \leq 1{,}18$). Des macromonomères 1-PCL et 2-PCL bien définis avec des $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ comprises entre 4 400 et 13 700 g.mol^{-1} et de faibles dispersités ($Đ_M \leq 1{,}22$) ont également été obtenus par ROP de l'ε-CL en utilisant le TBD comme catalyseur.

La ROMP des macromonomères polyesters a ensuite été effectuée. L'utilisation de l'amorceur G3 n'a pas permis d'obtenir des conversions quantitatives, et cela, même pour des rapports $[MM]_0/[A]_0$ faibles. L'amorceur G2, plus stable thermiquement, et permettant ainsi d'augmenter les températures des polymérisations, a ensuite été utilisé. Des conversions quantitatives pour des macromonomères polyesters de faibles masses molaires ont été obtenus pour des rapports $[MM]_0/[A]_0$ allant de 10 à 50. Des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters ont été obtenus de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ comprises entre 20 900 et 172 200 g.mol^{-1} et de $Đ_M \leq 1{,}30$. Les macromonomères PCL se sont révélés être plus réactifs en ROMP que les macromonomères PLLA, probablement en raison d'un manque de solubilité des chaînes PLLA dans les solvants utilisés. L'augmentation de la masse molaire des macromonomères et des rapports $[MM]_0/[A]_0$ a conduit à une diminution des conversions des macromonomères. En revanche, la densité des chaînes latérales n'a pas montrée d'influence sur la réactivité des macromonomères, avec des conversions des macromonomères semblables, pour des macromonomères de $\overline{M_n}$ du même ordre de grandeur, possédant une ou deux chaînes polyesters par unité CB.

Références

[1] Tsitsilianis, C.; Synthesis of Block and Graft Copolymers. In *Controlled/Living Polymerizations*; Matyjaszewski, K.; Müller, A. H. E. Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2009; pp 445.
[2] Iha, R.; Wooley, K. L.; Nyström, A. M.; Burke, D. J.; Kade, M. J.; Hocker, C. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5620.
[3] Sheiko, S. S.; Sumerlin, B. S.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 759.
[4] Zhang, M.; Müller, A. H. E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3461.
[5] Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H.; Pispas, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 979.
[6] Li, A.; Ma, J.; Sun, G. R.; Li, Z.; Cho, S. H.; Clark, C.; Wooley, K. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 1681.
[7] Li, A.; Li, Z.; Zhang, S. Y.; Sun, G. R.; Policarpio D. M.; Wooley, K. L. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 241.
[8] Li, Y. K.; Themistou, E.; Zou, J.; Das B. P.; Tsianou, M.; Cheng C. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 52.
[9] Li, Y. K.; Zou, J.; Das B. P.; Tsianou, M.; Cheng C. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4623.
[10] Burts, A. O.; Li, Y.; Zhukhovitskiy, A. V.; Patel, P. R.; Grubbs, R. H.; Ottaviani, M. F. Turro, N. J.; Johnson, J. A. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8310.
[11] Anderson-Wile A. M.; Coates, G. W.; Auriemma, F.; De Rosa, C.; Silvestre, A. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7863.
[12] Kim, J. G.; Coates, G. W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7878.
[13] Fu, Q.; Ren, J. M.; Qiao, G. G. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 343.
[14] Collette, F.; Delatouche, R.; Blanquart, C.; Gueugnon, F.; Gregoire, M.; Bertrand, P.; Heroguez, V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 176.
[15] Gueugnon, F.; Denis, I.; Pouliquen, D.; Collette, F.; Delatouche, R.; Heroguez, V.; Gregoire, M.; Bertrand, P.; Blanquart, C. *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 2396.
[16] Czelusniak, I.; Khosravi, E.; Kenwright, A. M.; Ansell, C. W. G. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1444.
[17] Morandi, G.; Mantovani, G.; Montembault, V.; Haddleton, D. M.; Fontaine, L. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1826.
[18] Xie, M.; Dang, J.; Han, H.; Wang, W.; Liu, J.; He, X.; Zhang, Y. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9004.
[19] Le, D.; Montembault, V.; Soutif, J. C.; Rutnakornpituk, M.; Fontaine, L. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5611.
[20] Le, D.; Morandi, G.; Legoupy, S.; Pascual, S.; Montembault, V.; Fontaine, L. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 972.
[21] Morandi, G.; Pascual, S.; Montembault, V.; Legoupy, S.; Delorme, N.; Fontaine, L. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6927.
[22] de Fremont, P.; Clavier, H.; Montembault, V.; Fontaine, L.; Nolan, S. P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *283*, 108.
[23] Lapinte, V.; de Fremont P.; Montembault, V.; Fontaine, L. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1238.
[24] Lapinte, V.; Fontaine, L.; Montembault, V.; Campistron, I.; Reyx, D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *190*, 117.

[25] Morandi, G.; Montembault, V.; Pascual, S.; Legoupy, S.; Fontaine, L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2732.
[26] Piogé, S.; Morandi, G.; Legoupy, S.; Montembault, V.; Pascual, S.; Fontaine, L. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9595.
[27] Morandi, G.; Piogé, S.; Pascual, S.; Montembault, V.; Legoupy, S.; Fontaine, L. *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29*, 367.
[28] Le, D.; Montembault, V.; Pascual, S.; Legoupy, S.; Fontaine, L. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7758.
[29] Le, D.; Montembault, V.; Pascual, S.; Collette, F.; Heroguez, V.; Fontaine, L. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2168.
[30] Wu, Z.; Wheeler, D. R.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 146.
[31] Wu, Z.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3502.
[32] Maughon, R. B.; Grubbs R. H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3459.
[33] Perrot, M. G.; Novak, B. M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3492.
[34] Perrot, M. G.; Novak, B. M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1817.
[35] Lee, J. C.; Parker, K. A.; Sampson, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4578.
[36] Song, A. R.; Parker, K. A.; Sampson, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3444.
[37] Song, A. R.; Parker, K. A.; Sampson, N. S. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3729.
[38] Song, A., Lee, J. C.; Parker, K. A.; Sampson, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10513.
[39] Lee, K.; Choi, T. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3908.
[40] Rasal, R. M.; Janorkar, A . V.; Hirt, D. E. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 338.
[41] Gupta, A. P.; Kumar, V. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4053.
[42] Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1078.
[43] Albertsson, A.-C.; Varma, I. K. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1466.
[44] *Poly(Lactic Acid) : Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications* ; Auras, R.; Lim, L. -T.; Selke, S. E. M.; Tsuji, H.; Eds.; John & Sons, Inc. : Hoboken, NJ, **2010**.
[45] Aitken, R. A.; Cadogan, J. I. G.; Gosney, I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1994**, *1*, 1983.
[46] Trost, B. M.; McDougal, P. G. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 458.
[47] Binns, F.; Hayes, R.; Ingham, S.; Saengchantara, S. T.; Turner, R. W.; Wallace, T. W. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 515.
[48] Jung, M. E.; Sledeski, A. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 589.
[49] Gauvry, N.; Comoy, C.; Lescop, C.; Huet, F. *Synthesis* **1999**, 574.
[50] Lohmeijer, B. G. G.; Pratt, R. C.; Leibfarth, F.; Logan, J. W.; Long, D. A.; Dove, A. P.; Nederberg, F.; Choi, J.; Wade, C.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8574.
[51] Dove, A. P. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1409.
[52] Nederberg, F.; Connor, E. F.; Moeller, M.; Glauser, T.; Hedrick, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2712.
[53] Jha, S.; Dutta, S.; Bowden, N. B. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4365.
[54] Feast, W. J.; Gibson, V. C.; Johnson, A. F.; Khosravi, E.; Mohsin. M. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115*, 37.

Partie expérimentale

Produits utilisés

Tous les produits ont été achetés chez Aldrich, sauf indication contraire.

Solvants

Le tétrahydrofurane (THF, > 99,8%) et le dichlorométhane (DCM, qualité pour CLHP, Fisher Chemical) sont séchés sur les stations de solvants secs GT S 100. Le 1,2-dichloroéthane ($C_2H_4Cl_2$, > 99%, Merck Schuchardt) et le toluène (99,9%) sont placés sur CaH_2 puis distillés. L'acétate d'éthyle (AcOEt, > 99%, Quaron) et le cyclohexane (99,8%, Quaron) sont fraîchement distillés avant utilisation. L'anhydride acétique (Ac_2O, > 99%), le chloroforme ($CHCl_3$, > 99,8%), l'éther diéthylique (Et_2O, > 99%, Carlo Erba), le *n*-hexane (> 97,0%), le *N*,*N*-diméthylformamide (DMF, ≥ 99,9 %), le méthanol (MeOH, 99%) et le chloroforme deutéré ($CDCl_3$, > 99%, Euriso-top) sont utilisés sans purification préalable.

Catalyseurs et amorceurs

La 4-(*N*,*N*-diméthylamino)pyridine (DMAP, > 99%, Fluka), le 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] déc-5-ène (TBD, 98%) et l'amorceur de Grubbs de deuxième génération (G2, 98%) ont été utilisés sans purification préalable. L'amorceur de Grubbs de troisième génération (G3) a été synthétisé selon le protocole décrit dans la littérature.[*]

Monomères et autres produits

Le L-lactide (L-LA, 98%) a été recristallisé dans du toluène trois fois avant utilisation. L'ε-caprolactone (ε-CL, 99%, Acros) est placé sur CaH_2 puis distillé. Le zinc (Zn, ≥ 99% powder) a été activé par lavage successif avec une solution d'acide chloridrique (HCl, 1 $mol.L^{-1}$), d'eau distillée, d'acétone et d'éther diéthylique (Et_2O), suivit d'un séchage à 80°C sous vide. L'acide acétique (98,0%, Merck), l'anhydride maléique (99%, Acros), le bromure de benzyle (BnBr, 98%), la célite (Merck), le chlorure de sodium (NaCl, Fisher chemical), le (*E*)-1,2-dichloroéthylène (98%, Alfa Aesar), l'éthylvinyléther (99%, Acros), l'hydrure de lithium aluminium ($LiAlH_4$, 95%), l'hydrure de sodium (NaH, 80%, Merck Schuchardt), l'hydroxyde de potassium (KOH, Acros), le sulfate de magnésium ($MgSO_4$, Fisher Chemical), le trans-2-[3-(4-tert-butylphényl)-2-méthyl-2-propènylidène]malononitrile (DCTB, ≥ 98%), le trifluoroacétate de sodium (NaTFA, 98%) et le gel de silice pour chromatographie

[*] Love, J. A.; Morgan, J. P.; Trnka, T. M.; Grubbs R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *114*, 4207.

(SiO_2, de 0,035-0,070 mm, 60 Å, Acros Organics) sont utilisés sans traitement préalable.

Méthodes d'analyses

Résonance magnétique nucléaire du proton

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^{1}H) ont été enregistrés sur des appareils Bruker Avance 400 (200 MHz) et Bruker AC-400 (400 MHz). Les déplacements chimiques (δ) sont indiqués en parties par million (ppm) par rapport aux solvants deutérés. Les degrés de polymérisation moyens en nombre des macromonomères PLLA sont déterminés par RMN ^{1}H ($\overline{DP_{n,RMN}}$) par comparaison des intégrations des protons du cyclobutène à δ = 6,10-6,15 ppm (2H) et des protons méthine du PLLA à δ = 5,10-5,20 ppm (2 × H × $\overline{DP_n}$). De la même façon, les $\overline{DP_{n,RMN}}$ des macromonomères PCL sont déterminés par comparaison entre les intégrations des protons du cyclobutène à δ = 6,10-6,15 ppm (2H) et des protons méthylène du PCL à δ = 4,02-4,10 ppm (2 × H × $\overline{DP_n}$). Les conversions de l'ε-CL sont déterminées par le rapport $Int_{PCL}/[Int_{PCL} + Int_{\varepsilon\text{-}CL}]$ à partir des spectres RMN ^{1}H des échantillons de PCL bruts, en utilisant les signaux des protons méthylène de l'ε-CL à δ = 4, 21 ppm et des protons méthylène du PCL à δ = 4,02-4,10 ppm.

Chromatographie d'exclusion stérique

Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été effectuées sur un appareil équipé d'un injecteur automatique SpectraSYSTEM AS1000, d'une pompe SpectraSYSTEM P1000, d'une précolonne (Polymer Laboratories, PL gel 5µm Guard, 50×7,5 mm) suivie de deux colonnes (Polymer Laboratories, PL gel 5 µm MIXED-D 2×300×7,5 mm) et d'un détecteur RI (SpectraSYSTEM RI-150). Le THF est utilisé comme éluant avec un débit de 1 mL/min à 35°C. L'étalonnage est assuré par des étalons PSt dont la gamme de masses molaires au pic s'étend de 580 g.mol^{-1} à 483 000 g.mol^{-1}. Les masses molaires moyennes en nombre ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$) et les dispersités ($Đ_M = \overline{M_{w,SEC}^{RI}}/\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$) ont été calculées en utilisant le logiciel PL Cirrus.

Spectrométrie de masse MALDI-TOF

L'analyse par spectrométrie de masse Matrix-Assisted Laser Désorption Ionisation-Time Of Flight (MALDI-TOF) a été réalisée sur un spectromètre Bruker Bifflex III, équipé d'un laser à azote fonctionnant à 337 nm. Les spectres ont été enregistrés en mode linéaire avec une tension d'accélération de 19 kV et un délai de 200 ns. Les spectres et les données ont été analysés à l'aide du logiciel Bruker Xtof. Les échantillons

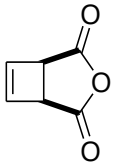
ont été préparés par dissolution de la matrice (trans-2-[3-(4-*tert*-butyl-phényl)-2-méthyl-2-propènylidène]malononitrile (DCTB) dans le DCM (30 $mg.mL^{-1}$), qui est ensuite mélangé avec le polymère (2 $mg.mL^{-1}$) avec un rapport de 1/50 (v/v). Une partie de cette solution (1 µL) est déposée sur une couche mince de trifluoroacétate de sodium (NaTFA) dans de l'acétone (concentration 19 $mg.mL^{-1}$) qui agit comme agent de cationisation.

Spectrométrie de masse haute résolution

L'analyse par spectrométrie de masse haute résolution (SM-HR) a été réalisée sur un spectromètre Bruker MiroTOF-Q III. Les spectres et les données ont été analysés à l'aide du logiciel Data Analysis. Les échantillons ont été préparés par dissolution des macromonomères dans le DCM (1 $mg.mL^{-1}$), cette solution a ensuite été diluée mille fois, de façon à injecter des solutions de concentration égale à 1 $mg.L^{-1}$.

Synthèse des *inimers*

Anhydride *cis*-cyclobut-3-ène-1,2-dicarboxylique **A-CB**

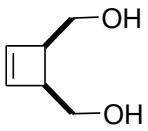


A-CB

Une solution d'anhydride maléique (90 g, 0,92 mol) et de (*E*)-1,2-dichloroéthylène (100 g, 1,03 mol) dans l'acétate d'éthyle (1,5 L) est dégazée par bullage d'azote (N_2) pendant 30 minutes et irradié sous une lampe UV (400 W) pendant deux semaines à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite et le résidu est trituré avec de l'éther diéthylique (Et_2O) puis séché sous vide pendant une nuit pour conduire à l'anhydride 3,4-dichlorocyclobutane-1,2-dicarboxylate (20 g, 0,1 mol). L'anhydride obtenu est mis en suspension dans 330 mL de toluène et 120 mL d'anhydride acétique (1,3 mol). La suspension est ensuite chauffée à 40 °C pendant 15 minutes et le Zn activé (167 g, 2,5 mol) est ajouté par portions. Le mélange est mis sous agitation à l'aide d'un agitateur mécanique à 80°C pendant 72 h sous N_2. La solution est ensuite refroidie à température ambiante et filtré sur un lit de célite. La phase solide (Zn + célite) est lavé avec 3×50 mL de toluène. La phase organique est évaporée et le résidu obtenu est purifié par distillation sous vide avec une colonne de 2 cm de diamètre

($T_{éb}$ = 80 - 120°C sous une pression de 0,3 mbar). Le solide jaunâtre obtenu, conduit, après lavage avec 3×50 mL de *n*-hexane, au solide blanc **A-CB** (6,5 g ; 51%).
RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) ; δ (ppm) : 6,50 (s, 2H, =C*H*-) ; 4,10 (s, 2H, -C*H*-).
RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) ; δ (ppm) : 168,3 (*C*=O) ; 139,4 (=*C*H-) ; 47,7 (*C*H-CO).

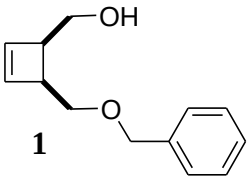
cis-3,4-bis(hydroxyméthyl)cyclobutène **2**



2

A une suspension de $LiAlH_4$ (12,60 g, 0,32 mol) dans 350 mL de THF anhydre, refroidie à 0°C sous atmosphère d'azote, est additionnée goutte à goutte une solution d'anhydride *cis*-cyclobut-3-ène-1,2-dicarboxylique **A-CB** (10 g, 80,6 mmol) dans 150 mL de THF anhydride. Le mélange réactionnel est porté à 70°C pendant 16 h puis refroidi à 0°C. Une solution de KOH à 2 mol.L^{-1} (75 mL) est additionnée très lentement pour neutraliser l'excès de réactif. La suspension est agitée à température ambiante pendant 15 minutes et de l'éther diéthylique est ajouté (150 mL). Les sels formés sont éliminés par filtration et rincés abondamment avec de l'éther diéthylique (4 × 100 mL). Les filtrats réunis sont concentrés sous pression réduite. Le résidu est repris dans le dichlorométhane (250 mL), séché sur $MgSO_4$ et le solvant est éliminé sous pression réduite. Le *cis*-3,4-bis(hydroxyméthyl)cyclobut-1-ène **2** (8,93 g, 97%) est ainsi obtenu sous forme d'une huile légèrement jaune.
RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) ; δ (ppm) : 6,04 (s, 2H, =C*H*) ; 4,02 (signal large, 2H, -O*H*) ; 3,87 (dd, 2H, -CH_2-OH, *J* = 11,3 et 3,9 Hz) ; 3,73 (dd, -CH_2-OH, *J* = 11,3 et 10,8 Hz) ; 3,24 (m, 2H, -C*H*-). SM HR : [M+H^+] calculé pour $C_6H_8O_2$ +H^+ : 115,0766 ; obtenu : 115,0768.

cis-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène **1**



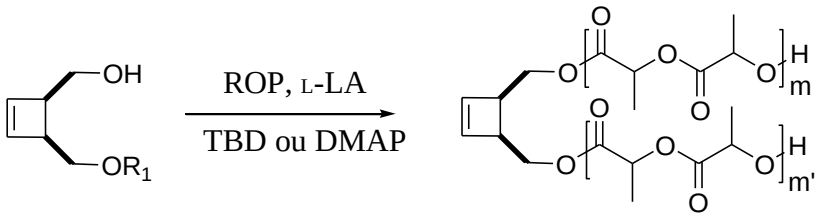
1

Le composé **2** (1,5 g, 13,3 mmol) est dissous dans 40 mL de DMF anhydre, la solution obtenue est refroidie à 0 °C sous N_2. NaH (80% dans la paraffine, 0,43 g, 14,4 mmol) est ajouté par portions et le mélange est agité pendant 15 minutes à 0°C. Le bromure de benzyle (2,49 g, 14,4 mmol) est ensuite ajouté goutte à goutte et le mélange réactionnel est agité pendant 4 h à température ambiante. Un excès de MeOH (4,5 mL) est ajouté goutte à goutte et le mélange réactionnel est concentré sous vide. Le résidu est dissout dans 80 mL de DCM, et extrait avec 2 × 20 mL d'eau puis 2 × 20 mL d'une solution saturée de NaCl. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et le DCM est ensuite évaporé sous vide. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange cyclohexane/AcOEt (5/1 : v/v). Le produit pur *cis*-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène **1** est obtenu sous forme d'une huile incolore (1,4 g, 52%).

RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) ; δ (ppm) : 7,25-7,50 (m, 5H, C_6H_5) ; 6,05 (d, 1H, =C*H*-, *J* = 2,9 Hz) ; 6,00 (d, 1H, =C*H*-, *J* = 2,9 Hz) ; 4,50 (s, 2H, -C*H*2-C_6H_5) ; 3,60-3,80 (m, 4H, -CH_2-), 3.50 (large, O*H*) ; 3,20-3,35 (m, 2H, -C*H*-). SM-HR : [M+H^+] calculé pour $C_{13}H_{16}O_2$ +H^+ : 205,1229 ; obtenu : 205,1220.

Synthèse des macromonomères polyesters

Macromonomères 1-PLLA et 2-PLLA



1 : R_1 = Bn
2 : R_1 = H

1-PLLA R_1 = Bn ; m' = 0
2-PLLA R_1 = H ; m = m'

Le L-LA (1,00 g, 6,94 mmol), le catalyseur (TBD ou DMAP) et l'*inimer* (**1** ou **2**) sont introduits dans un Schlenk de 10 mL équipé d'un barreau aimanté à l'intérieur d'une

boîte à gants. Le Schlenk est scellé par un septum et sorti de la boîte à gants. Du DCM anhydre et dégazé est introduit (2,90 mL) à l'intérieur du Schlenk et le mélange est mis sous agitation. Quand une solution homogène est obtenue, le Schlenk est immergé dans un bain d'huile à une température de 35°C pour amorcer la polymérisation (temps initial : t_0). Le mélange est laissé sous agitation pendant un temps approprié. La polymérisation est arrêtée par ajout d'une solution d'acide acétique dans le toluène (0,2 mL, 16,5 mmol.L^{-1}) et le mélange réactionnel est concentré sous vide. Le polymère brut est ensuite dissout dans du DCM (2 mL) et précipité dans du méthanol froid (50 mL), filtré et séché pendant une nuit sous vide. Le polymère obtenu (rendement en produit isolé = 90-95%) est analysé par RMN ^{1}H, SEC et spectrométrie de masse MALDI-TOF.

Macromonomère **1-PLLA$_{18}$** ; Poudre blanche ; [L-LA]$_0$/[**1**]$_0$/[DMAP]$_0$ = 14/1/4 (*Tableau II-1, Entrée 3*) ; $\overline{DP_{n,RMN}}$ = 18 ; $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 4 100 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,15. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm) : 7,35-7,30 (m, 5H, C_6H_5) ; 6,15-6,10 (m, 2H, C*H*=C*H*) ; 5,20-5,10 (q, J = 7 Hz, 48H, C*H*–CH_3 de l'unité de répétition PLLA) ; 4,50 (s, 2H, CH_2–C_6H_5) ; 4,40-4,20 (m, 3H, CH-CH_2–O–CO, C(O)C*H*(CH_3)–OH) ; 3,55 (m, 2H, CH_2–O–Bn) ; 3,20 (m, 2H, =CH–C*H*–CH_2) ; 1,55 (d, J = 7 Hz, 144H, CH–CH_3 de l'unité de répétition PLLA) ; 1,50 (m, 3H, CH(CH_3)-OH) (*Figure II-3*).

Macromonomère **2-PLLA$_{20}$** ; Poudre blanche ; [L-LA]$_0$/[**2**]$_0$/[DMAP]$_0$ = 14/1/4 (*Tableau II-1, Entrée 7*) ; $\overline{DP_{n,RMN}}$ = 20 ; $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 4 600 g mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,09. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm) : 6,10 (s, 2H, C*H*=C*H*) ; 5,20-5,10 (q, J = 7 Hz, 40H, C*H*–CH_3 de l'unité de répétition PLLA) ; 4,35-4,25 (m, 6H, CH–CH_2–O–C(O), C(O)C*H*(CH_3)–OH) ; 3,25 (m, 2H, =CH-C*H*) ; 1,55 (d, J = 7 Hz, 120H, CH-CH_3 de l'unité de répétition PLLA) ; 1,50 (m, 6H, CH(CH_3)–OH) (*Figure S-1*).

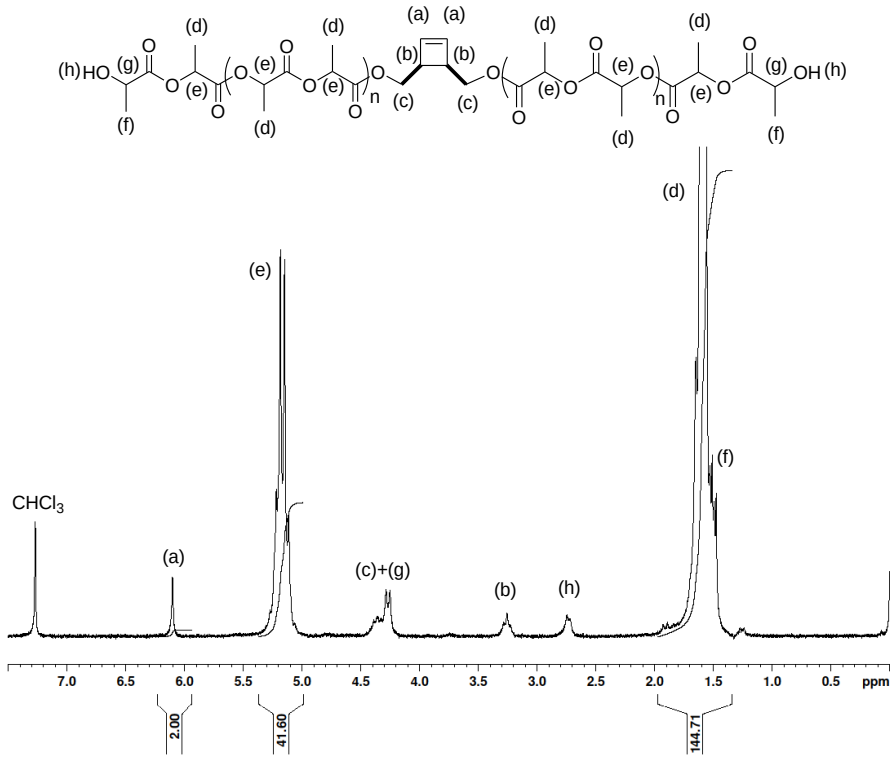
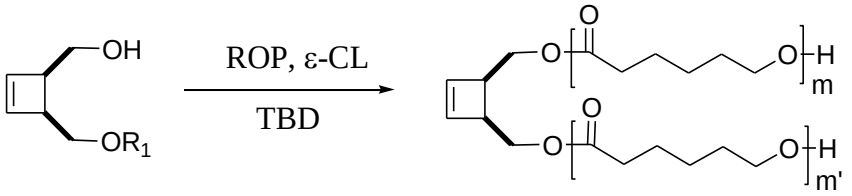


Figure S-1: Spectre RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) du ***2-PLLA$_{20}$*** *précipité obtenu par ROP du L-LA dans le DCM à 35°C en utilisant l'inimer* ***2*** *comme amorceur et la DMAP comme catalyseur pour un rapport $[L\text{-}LA]_0/[OH]_0 = 14$ (Tableau II-1, Entrée 7).*

Macromonomères 1-PCL et 2-PCL



1 : R_1 = Bn
2 : R_1 = H

1-PCL R_1 = Bn ; m' = 0
2-PCL R_1 = H ; m = m'

Le TBD et l'*inimer* (**1** ou **2**) sont introduits dans un Schlenk de 10 mL équipé d'un barreau aimanté à l'intérieur d'une boîte à gants. Le Schlenk est scellé par un septum et sorti de la boîte à gants. Du THF ou du toluène anhydre et dégazé est introduit (4,4 mL) à l'intérieur du Schlenk et le mélange est mis sous agitation. Quand une solution homogène est obtenue, le Schlenk est immergé dans un bain d'huile à une température de 25°C. L'ε-CL (0,93 mL, 8,76 mmol) est ajouté rapidement à l'aide d'une seringue pour amorcer la polymérisation (temps initial : t_0). Le mélange est laissé sous agitation

pendant un temps approprié. La polymérisation est arrêtée par ajout d'une solution d'acide acétique dans le toluène (0,2 mL, 16,5 mmol.L^{-1}). Le mélange réactionnel est concentré sous vide et la conversion est calculée par analyse RMN ^{1}H du résidu dans le $CDCl_3$. Le polymère brut est ensuite dissout dans du DCM (2 mL) et précipité dans du méthanol froid (50 mL), filtré et séché pendant une nuit sous vide. Le polymère obtenu (rendement de produit isolé = 90-95%) est analysé par RMN ^{1}H, SEC et spectrométrie de masse MALDI-TOF.

Macromonomère **1-PCL$_{16}$** ; Poudre blanche ; $[\varepsilon\text{-CL}]_0/[\mathbf{1}]_0/[\text{TBD}]_0$ = 18/1/0,34 (*Tableau II-2, Entrée 1*) ; conversion > 99% ; $\overline{DP_{n,RMN}}$ = 16 ; $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 3 900 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,10. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) ; δ (ppm) : 7,35 ppm (m, 5H, C_6H_5) ; 6,10 (s, 2H, C*H*=C*H*) ; 4,50 (s, 2H, O–CH_2–C_6H_5) ; 4,25 (m, 2H, CH–CH_2–O–C(O)) ; 4,05 (t, J = 7 Hz, 32H, CH_2–O–C(O) de l'unité de répétition PCL) ; 3,70-3,55 (m, 4H, CH_2–O–Bn, CH_2–OH) ; 3,25 (m, 2H, =CH-C*H*) ; 2,30 (t, J = 7 Hz, 32H, O–C(O)–CH_2–CH_2 de l'unité de répétition PCL) ; 1,80-1,50 (m, 64H, C(O)–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2 de l'unité de répétition PCL) ; 1,50-1,35 (m, 32H, C(O)–$(CH_2)_2$–CH_2 de l'unité de répétition PCL) (*Figure II-9*).

Macromonomère **2-PCL$_{19}$** ; Poudre blanche ; $[\varepsilon\text{-CL}]_0/[\mathbf{2}]_0/[\text{TBD}]_0$ = 18/1/0,34 (*Tableau II-2, Entrée 5*) ; conversion > 99% ; $\overline{DP_{n,RMN}}$ = 19 ; $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 4 400 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,08. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) ; δ (ppm) : 6,10 (s, 2H, C*H*=C*H*) ; 4,20 (m, 4H, CH–CH_2–O–C(O)) ; 4,05 (t, J = 7 Hz, 38H, CH_2–O–C(O) de l'unité de répétition PCL) ; 3,65 (t, J = 6,5 Hz, 4H, CH_2-OH) ; 3,20 (m, 2H, =CH–C*H*) ; 2,30 (t, J = 7,4 Hz, 38H, O–C(O)–CH_2 de l'unité de répétition PCL) ; 1,80-1,50 (m, 76H, C(O)–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2 de l'unité de répétition PCL) ; 1,50-1,35 (m, 38H, C(O)–$(CH_2)_2$–CH_2 de l'unité de répétition PCL) (*Figure S2*).

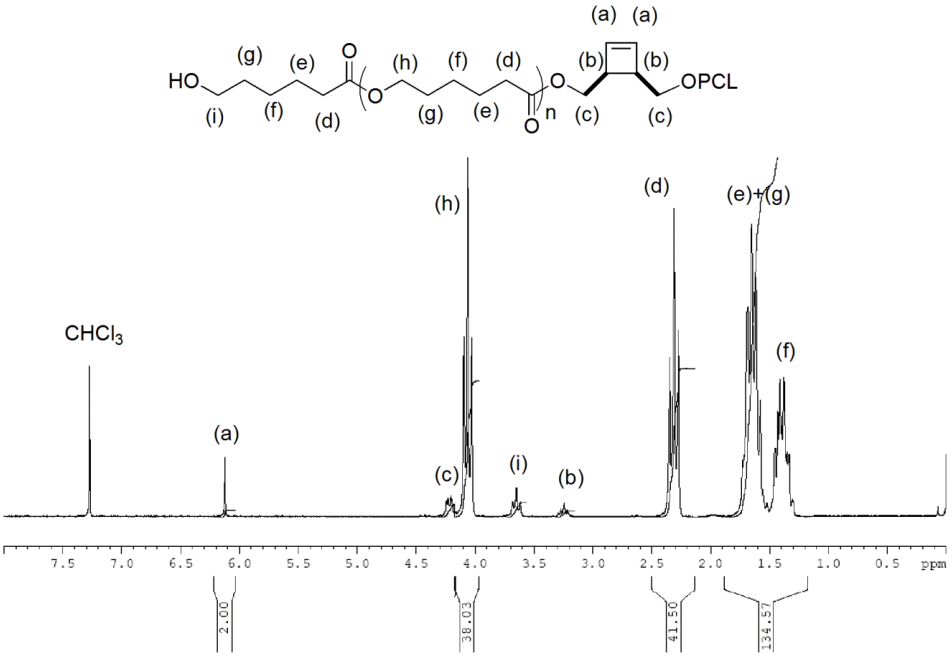


Figure S-2 : Spectre RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) du ***2-PCL$_{19}$*** *précipité obtenu par ROP de L'ε-CL dans le THF à 25°C en utilisant l'inimer* ***2*** *comme amorceur et du TBD comme catalyseur pour un rapport $[\varepsilon\text{-CL}]_0/[OH]_0 = 18$ (Tableau II-2, Entrée 5).*

Procédure générale pour la ROMP des macromonomères PCL et PLLA

La quantité désirée de macromonomère est introduite dans un Schlenk équipé d'un barreau aimanté puis plusieurs cycles vide/argon sont effectués pour éliminer l'oxygène. Une quantité précise de toluène ou de 1,2-dichloroéthane anhydre et préalablement dégazé ($[MM]_0$ = 0,01-0,04 mol.L^{-1}) est ensuite introduite dans le Schlenk, de façon à solubiliser le macromonomère. Le Schlenk est placé à la température désirée (25-70°C) dans un bain d'huile thermostaté et sous agitation pendant une dizaine de minutes. Une solution d'amorceur de Grubbs dans le toluène ou le 1,2-dichloroéthane anhydre et préalablement dégazé ([G2] ou [G3] = 47 mmol.L^{-1}) est préparé dans un pilulier séparé. A l'aide d'une microseringue, la quantité désirée d'amorceur est introduite rapidement et en une seule fois dans le Schlenk contenant la solution de macromonomère de façon à amorcer la polymérisation. Le mélange réactionnel est agité pendant 3 h. La polymérisation est arrêtée par ajout d'un excès d'éthylvinyléther. Les solvants sont éliminés par évaporation sous pression réduite pour les analyses SEC et RMN^{1}H. Le résidu est ensuite dissout dans du DCM et précipité dans du méthanol froid (20 mL). Le copolymère greffé PBu-*g*-polyester brut est dissout dans du $CHCl_3$ et passé à travers une courte colonne contenant de la silice (SiO_2, 2 g de silice pour 0,2 g de

PBu-*g*-polyester brut). La solution de copolymère est concentrée sous pression réduite puis le copolymère est récupéré par précipitation dans le *n*-hexane.

Poly(1,4-butadiène)-*g*-poly(L-lactide) (**PBu$_{10}$-*g*-1-PLLA$_{24}$**). Plastique blanc-marron. [**1-PLLA$_{24}$**]$_0$/[G2]$_0$ = 10 (*Tableau II-3, Entrée 14*) ; conversion : 88% ; $\overline{M_{n,théo}}$ = 36 601 g.mol^{-1} ; $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 30 500 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,10. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) ; δ (ppm) : 5,10 (q, J = 7,1 Hz, 212H, C*H*–CH_3 de l'unité de répétition PLLA) ; 4,30 (q, J = 7,2 Hz, 18H, C(O)C*H*(CH_3)-OH) ; 1,52 (d, J = 7,2 Hz, 634H, CH–C*H$_3$* de l'unité de répétition PLLA) ; 1,42 (d, J = 7,1 Hz, 52H, C(O)CH(C*H$_3$*)–OH) (*Figure S-3*).

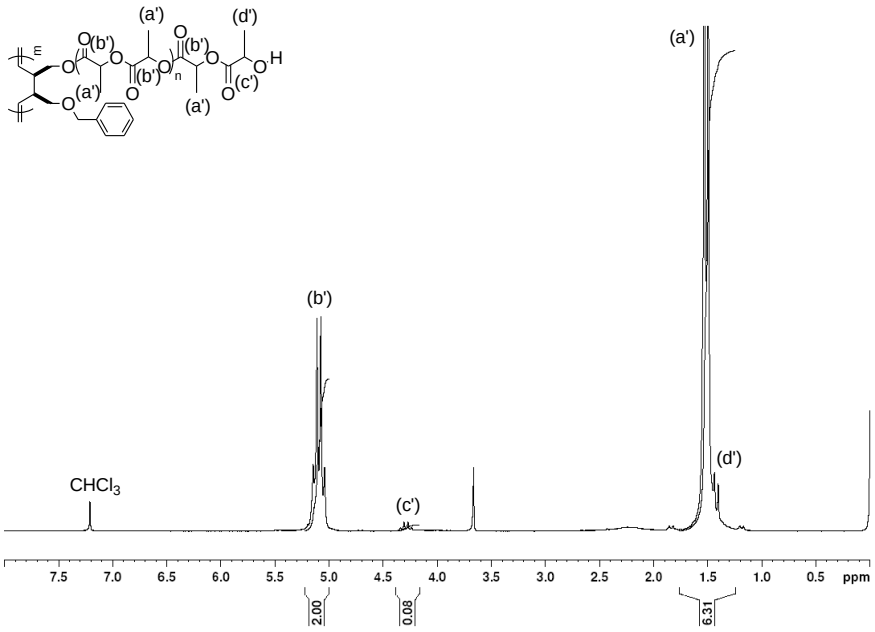


*Figure S-3 : Spectre RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) du **PBu$_{10}$-*g*-1-PLLA$_{24}$** obtenu par ROMP du **1-PLLA$_{24}$** dans $C_2H_4Cl_2$ à 70°C, en utilisant G2 comme amorceur avec un rapport [**1-PLLA$_{24}$**]$_0$/[G2]$_0$ = 10 pour un temps de réaction de 3 h (Tableau II-3, Entrée 14).*

Poly(1,4-butadiène)-*g*-poly(L-lactide) (**PBu$_{10}$-*g*-2-PLLA$_{20}$**). Plastique blanc-marron. [**2-PLLA$_{20}$**]$_0$/[G2]$_0$ = 10 (*Tableau II-3, Entrée 18*) ; conversion : 90% ; $\overline{M_{n,théo}}$ = 29 901 g.mol^{-1} ; $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 20 900 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,05. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) ; δ (ppm) : 5,17 (q, J = 7,1 Hz, 180H, C*H*–CH_3 de l'unité de répétition PLLA) ; 4,36 (q, J = 7,2 Hz, 18H, C(O)C*H*(CH_3)-OH) ; 1,65–1,53 (d, J = 7,1 Hz, 540H, CH–C*H$_3$* de l'unité de répétition PLLA) ; 1,53–1,46 (m, 54H, C(O)CH(C*H$_3$*)–OH) (*Figure II-22*).

Poly(1,4-butadiène)-*g*-poly(ε-caprolactone) (**PBu_{10}-*g*-1-PCL_{16}**). Plastique blanc-marron. [**1-PCL_{16}**]$_0$/[G2]$_0$ = 10 (*Tableau II-3, Entrée 2*) ; conversion : 97% ; $\overline{M_{n,théo}}$ = 20 391 g.mol^{-1} ; $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 30 250 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,11. RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) ; δ (ppm) : 7,30-7,16 ppm (m, 50H, C_6H_5) ; 5,10-5,60 (signal large, 20H, C*H*=C*H*) ; 4,06 (t, J = 6,6 Hz, 320H, CH_2-CH_2–O–C(O) de l'unité de répétition PCL) ; 3,65 (t, J = 6,3 Hz, 20H, CH_2–OH) ; 2,31 (t, J = 7,4 Hz, 320H, O–C(O)–CH_2–CH_2 de l'unité de répétition PCL) ; 1,77-1,54 (m, 640H, C(O)–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2 de l'unité de répétition PCL) ; 1,48-1,28 (m, 320H, C(O)-$(CH_2)_2$-CH_2 de l'unité de répétition PCL) (*Figure II-13*).

Poly(1,4-butadiène)-*g*-poly(ε-caprolactone) (**PBu_{10}-*g*-2-PCL_{19}**). Plastique blanc-marron. [**2-PCL_{19}**]$_0$/[G2]$_0$ = 10 (*Tableau II-3, Entrée 8*) ; conversion : 95% ; $\overline{M_{n,théo}}$ = 22 891 g.mol^{-1} ; $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 22 950 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,06. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) ; δ (ppm) : 5,10-5,60 (signal large, 20H, C*H*=C*H*) ; 4,06 (t, J = 6,8 Hz, 380H, CH_2–CH_2–O–C(O) de l'unité de répétition PCL) ; 3,65 (t, J = 6,8 Hz, 20H, CH_2–OH) ; 2,31 (t, J = 7,3 Hz, 380H, O-C(O)-CH_2–CH_2 de l'unité de répétition PCL) ; 1,77-1,53 (m, 760H, C(O)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 de l'unité de répétition PCL) ; 1,50-1,29 (m, 380H, C(O)–$(CH_2)_2$–CH_2 de l'unité de répétition PCL) (*Figure S 4*).

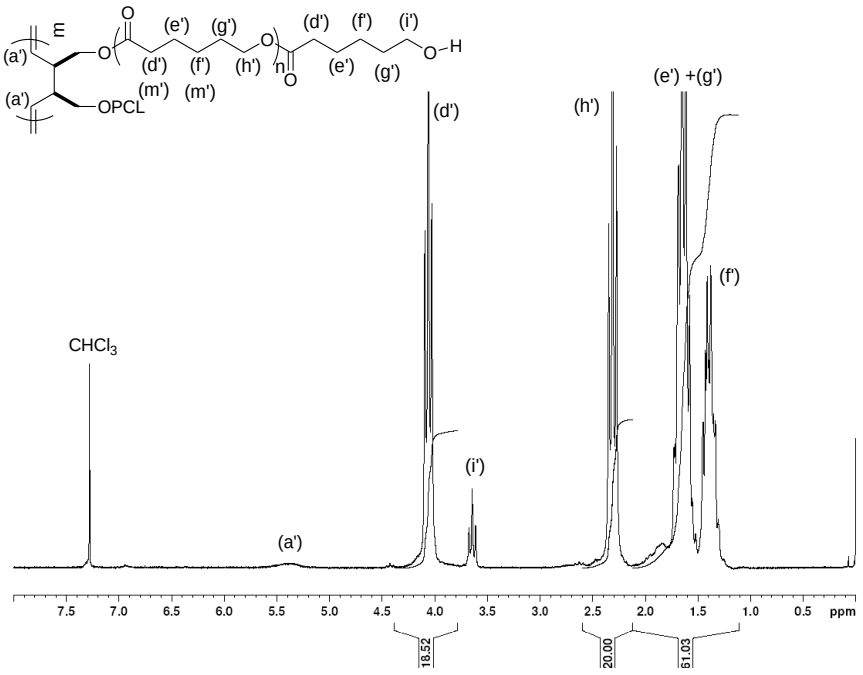


*Figure S-4 : Spectre RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) du **PBu_{10}-*g*-2-PCL_{19}** obtenu par ROMP du **2-PCL_{19}** dans le toluène à 70°C, en utilisant le G2 comme amorceur avec un rapport [**2-PCL_{19}**]$_0$/[G2]$_0$ = 10 pour un temps de réaction de 3 h (Tableau II-3, Entrée 8).*

Chapitre III

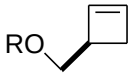
Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse d'*inimers* cyclobutène fonctionnalisés par des groupements hydroxyle

Introduction

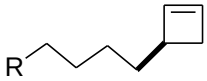
Au cours de ces dernières années, la ROMP s'est révélée être un outil précieux pour la synthèse d'architectures macromoléculaires complexes telles que les copolymères à blocs et les copolymères greffés, notamment grâce à l'apparition d'amorceurs à base de ruthénium, tolérants vis-à-vis d'un grand nombre de groupements fonctionnels et présentant une activité élevée en ROMP.[1,2] Les polymères issus de la ROMP sont généralement obtenus avec de faibles dispersités et une relation linéaire entre les masses molaires moyennes en nombre ($\overline{M_n}$) des polymères et le taux de conversion du monomère est observée.[2-4] Le norbornène (NB) et ses dérivés fonctionnalisés sont devenus des monomères de choix en ROMP en raison de leur large disponibilité commerciale et de leur facilité à être synthétisé. Des polymères de faibles dispersités ($Đ_M$) sont obtenus en ROMP lorsque la vitesse d'amorçage est élevée par rapport à la vitesse de propagation[5,6] et lorsque les réactions secondaires de métathèse (transferts de chaîne intramoléculaire et intermoléculaire) sont minimisées. Le NB présente une tension de cycle suffisamment élevée (27,2 kcal.mol^{-1})[7] pour favoriser l'ouverture de cycle par rapport aux réactions de métathèse secondaires. De plus, l'encombrement stérique autour des doubles liaisons des chaînes en croissance permet de minimiser les réactions de transfert de chaîne lorsque des conversions élevées de NB sont atteintes, conduisant à des polymères de $\overline{M_n}$ contrôlées et présentant de faibles dispersités. En revanche, la ROMP d'alcènes monocycliques non encombrés a été peu étudiée. Ainsi, les cyclobutènes (CB) et ses dérivés fonctionnalisés, qui présentent également une tension de cycle élevée (30,6 kcal.mol^{-1})[8] ont été polymérisés par ROMP mais dans une moindre mesure que le NB. La première étude sur la réactivité en ROMP des CB a été effectuée par l'équipe de Grubbs.[9] Ils ont obtenu, à partir du CB (*Schéma III-1*), des poly(1,4-butadiène)s bien définis et présentant des dispersités faibles ($Đ_M$ = 1,1), en utilisant un amorceur à base tungstène et un excès de triméthylphosphine (PMe_3). Les dérivés CB1 et CB2 (*Schéma III-1*) ont également été polymérisés de façon contrôlée[10] en utilisant des amorceurs à base de tungstène et de molybdène, en présence de diméthylphénylphosphine ($PPhMe_2$). La présence d'une phosphine a permis de limiter les réactions de métathèse secondaires lors des ROMPs de CB lorsque les amorceurs à base de Mo et de W ont été utilisés.

Schéma III-1 : Structures des monomères CB, CB1 et CB2 polymérisés par ROMP.

La ROMP de dérivés CB fonctionnalisés, notamment des CB 3-monosubstitués[11-13] et des CB 3,4-disubstitués,[14-17] a également été étudiée. Les amorceurs de ROMP utilisés sont le plus souvent les amorceurs de Grubbs 1 (G1) et de Schrock (Schrock 1 et Schrock 2) mais quelques cas ont été rapportés avec un complexe carbénique conjugué à base de Ru ($Cl_2(PCy_3)_2Ru=CH-CH=CPh_2$) et l'amorceur de Grubbs 2 (G2). Des squelettes poly(1,4-butadiène) de structure contrôlée ($Đ_M \leq 1{,}20$) possédant des hautes densités de groupement fonctionnel ont notamment été obtenus à partir des monomères 3-monosubstitués CB3–10 (*Schéma III-2*).[11]



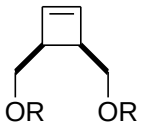
CB3 : R = $CH_2C_6H_5$
CB4 : R = $C(C_6H_5)_3$
CB5 : R = COC_6H_5



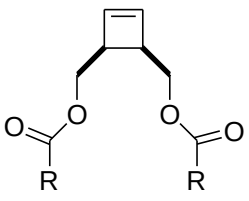
CB7 : R = COOH
CB8 : R = $CON(CH_3)_2$
CB9 : R = CO_2CH_3
CB10 : R = CH_2OH

Schéma III-2 : Structures de monomères CB 3-monosubstitués polymérisés par ROMP.

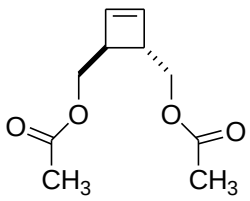
Concernant la ROMP de CB 3,4-disubstitués, peu d'études ont été rapportées. L'utilisation des amorceurs de Schrock 1 et Schrock 2 a permis de polymériser les monomères CB11, CB12 et CB16-18 (*Schéma III-3*) de façon contrôlée[14,15] ($Đ_M \leq 1{,}20$). L'amorceur G1 a également permis d'obtenir des poly(1,4-butadiène)s fonctionnalisés bien définis ($Đ_M \leq 1{,}20$) à partir de CB13[15] et CB14[16] (*Schéma III-3*). Le monomère CB15 (*Schéma III-3*), possédant une configuration *trans* et moins réactif en ROMP, a seulement pu être polymérisé de façon contrôlée en présence de l'amorceur G2,[17] plus réactif que G1 en ROMP.[18,19] L'influence de la nature des substituants sur la réactivité des CB 3,4-disubstitués a également été mise en évidence. Ainsi, la substitution des CB par des groupements électroattracteurs a conduit à diminuer la réactivité du CB par appauvrissement de la densité électronique de la double liaison.[20]



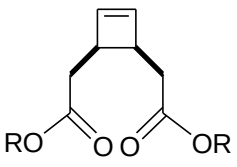
CB11 : R = CH_3
CB12 : R = CH_2-C_6H_5



CB13 : R = CH_3
CB14 : R = $C(CH_3)_2$-Br



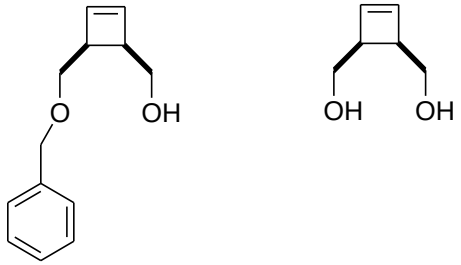
CB15



CB16 : R = CH_3
CB17 : R = CH_2-CH_3
CB18 : R = CH_2-C_6H_5

Schéma III-3 : Structures de monomères CB 3,4-disubstitués polymérisés par ROMP.

De façon à synthétiser des squelettes strictement poly(1,4-butadiène) possédant une haute densité de groupements hydroxyle, nous nous sommes intéressés à la ROMP des *inimers* CB 3,4-disubstitués *cis*-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène **1** et *cis*-3,4-bis(hydroxyméthyl)cyclobutène **2** (*Schéma III-4*), possédant respectivement une et deux fonctionnalités hydroxyle par unité CB, en présence d'amorceurs à base de Ru. L'influence d'un certain nombre de paramètres tels que l'amorceur utilisé, le solvant ou encore la température sur la ROMP de **1** et **2** a été étudiée.



1 **2**

*Schéma III-4 : Structures des inimers cis-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène **1** et cis-3,4-bis(hydroxyméthyl)cyclobutène **2**.*

I. Influence de l'amorceur sur la ROMP

L'influence de la structure d'amorceurs à base de Ru, connus pour leur réactivité élevée en ROMP et leur tolérance vis-à-vis d'un grand nombre de groupements fonctionnels, notamment les groupements hydroxyle,[1,2] a été étudiée sur la ROMP des *inimers* **1** et **2** (*Schéma III-5*).

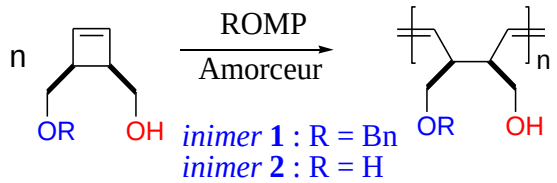
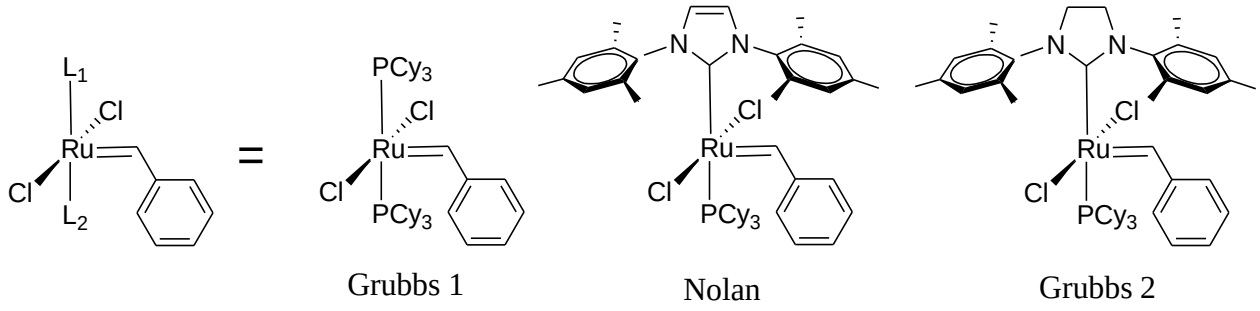


*Schéma III-5 : ROMP des inimers **1** et **2** en présence d'amorceurs à base de ruthénium.*

I.1. Influence du ligand non labile L_1

La réactivité en ROMP des *inimers* **1** et **2** a été étudiée, en présence des amorceurs de Grubbs 1, de Nolan et de Grubbs 2 (*Schéma III-6*), possédant un ligand L_1 non labile de nature différente et un ligand labile L_2 identique.



Grubbs 1 Nolan Grubbs 2

Schéma III-6 : Structures des amorceurs à base de ruthénium utilisés : Grubbs 1, Nolan et Grubbs 2.

Les ROMPs des *inimers* **1** et **2** ont été effectuées dans le dichloroéthane ($C_2H_4Cl_2$) à 50°C avec une concentration en *inimer* égale à 0,25 mol.L^{-1} et un rapport initial $[inimer]_0/[amorceur]_0$ ($[inimer]_0/[A]_0$) de 100. Les conversions des *inimers* en poly(1,4-butadiène) ont été déterminées par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), en comparant les intégrations des protons de la double liaison du CB de l'*inimer* à δ = 5,95-6,05 ppm et des protons des doubles liaisons des chaînes macromoléculaires du poly(1,4-butadiène) en croissance à δ = 5,0-5,7 ppm (*Figure III-1*). Les résultats figurent dans le *Tableau III-1*.

Le spectre RMN ^1H du polymère obtenu après précipitation dans le cyclohexane est également présenté sur la *Figure III-1, C*. Le signal large à δ = 5,0-5,7 ppm (signal a') permet de mettre en évidence la présence des protons de la double liaison du poly(1,4-butadiène). Les signaux correspondant aux protons du groupement méthylène -O-C*H*$_2$-benzyle (Bn) à δ = 4,0-4,5 ppm (signal c) et aux protons du groupement Bn à δ = 7,0-7,5 ppm (signal e) du poly(1,4-butadiène) sont également observés.

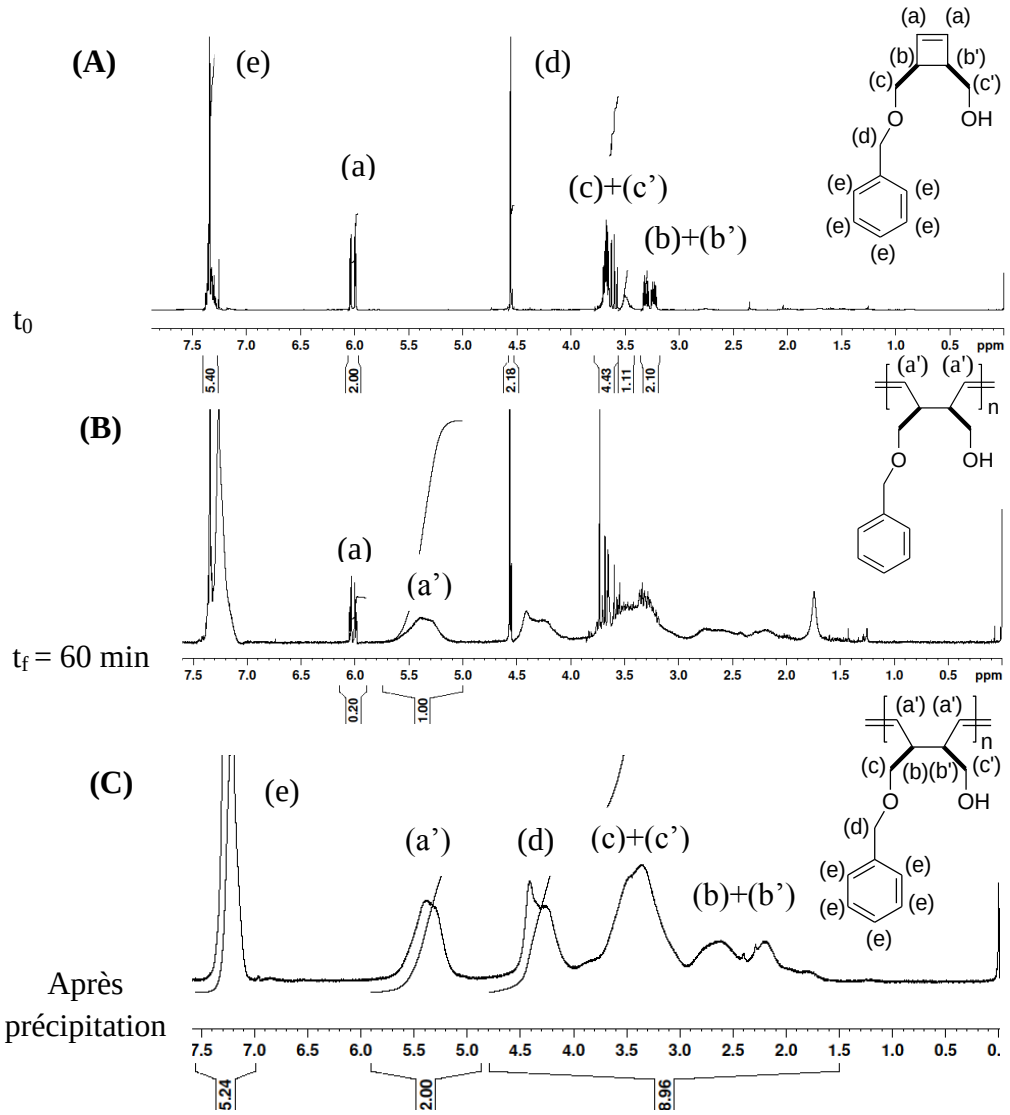
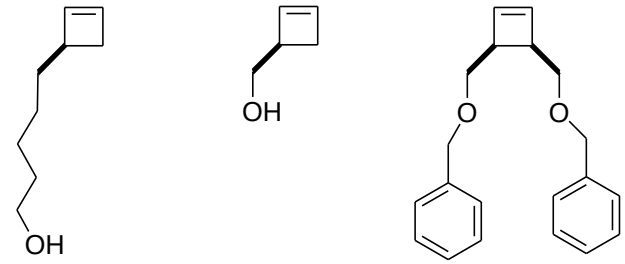


Figure III-1 : Spectre RMN ^1H (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) : ***(A)*** *de l'inimer* ***1****,* ***(B)*** *du mélange réactionnel obtenu par ROMP de l'inimer* ***1*** *dans $C_2H_4Cl_2$ à 50°C, en utilisant G2 comme amorceur avec un rapport $[inimer]_0/[G2]_0 = 100$ pour un temps de réaction de 60 min et* ***(C)*** *du poly(1,4-butadiène) obtenu après précipitation (Tableau III-1, Entrée 5).*

L'*inimer* **2** possédant deux groupements hydroxyle par unité CB n'a pas pu être polymérisé par ROMP, quel que soit l'amorceur utilisé (*Tableau III-1, Entrées 2, 4 et 6*). Néanmoins, les amorceurs G1, Nolan et G2 sont connus pour être compatibles avec des groupements protiques et polaires tels que les alcools.[1,2,21,22] Dans notre étude, la densité des groupements hydroxyle proches du CB semble avoir une influence sur la réactivité de l'*inimer* **2** en ROMP. En effet, de précédentes études ont montré que le dérivé CB19 (*Schéma III-7*), substitué par un groupement hydroxyle proche du CB, est

réactif en ROMP[11] en utilisant l'amorceur $Cl_2(PCy_3)_2Ru=CH-CH=CPh_2$. Maughon *et al.*[11] ont également obtenu à partir de CB10 (*Schéma III-7*), substitué par un groupement hydroxyle éloigné de la double liaison CB, des poly(1,4-butadiène)s de structure contrôlée ($Đ_M$ = 1,20) pour des rapports $[CB10]_0/[A]_0$ allant jusqu'à 161, en utilisant l'amorceur G1.

Par contre, la ROMP de composés CB possédant des groupements autres que des groupements hydroxyle, même proches de la double liaison, a été rapportée dans une étude menée au laboratoire par Vincent Lapinte au cours de sa thèse.[23] Ainsi, le composé CB12 *(Schéma III-7)*, possédant deux fonctionnalités Bn, s'est montré très réactif en ROMP, puisqu'il a pu être polymérisé de façon quantitative en présence de G1 avec un rapport $[CB12]_0/[A]_0 = 100$.



CB10 CB19 CB12

Schéma III-7 : Structure des monomères CB10, CB19 et CB12 polymérisés par ROMP.

*Tableau III-1 : Caractéristiques des polymères obtenus lors des ROMPs des inimers **1** et **2** effectuées dans $C_2H_4Cl_2$ à 50°C au bout de 1 h, en présence d'amorceurs de Grubbs (G1, G2) et de Nolan avec un rapport initial [**1** ou **2**]$_0$/[A]$_0$ = 100.*

Entrée	*Inimer*	Amorceur	$\overline{M_{n,théo}}$ [a] ($g.mol^{-1}$)	Conv. RMN ^1H [b] (%)	$\overline{M_{n,SEC}}$ [c] ($g.mol^{-1}$)	$Đ_M$ [c]
1	**1**	G1	20 491	0	- [d]	- [d]
2	**2**	G1	11 491	0	- [d]	- [d]
3	**1**	Nolan	20 491	53	10 810	1,46
4	**2**	Nolan	11 491	0	- [d]	- [d]
5	**1**	G2	20 491	88	21 560	1,13
6	**2**	G2	11 491	0	- [d]	- [d]

[a] $\overline{M_{n,théo}} = ([inimer]_0/[A]_0) \times (M_{Inimer}) + M_{extr.}$.

[b] Déterminée à partir du spectre RMN ^1H du produit brut obtenu en comparant les intégrations des signaux correspondant aux protons de la double liaison du cyclobutène (CB) de l'*inimer* à δ = 5,95-6,05 ppm et des signaux correspondant aux protons des doubles liaisons des chaînes macromoléculaires poly(1,4-butadiène) en croissance à δ = 5,0-5,7 ppm.

[c] Mesurées par SEC dans le THF avec un détecteur indice de réfraction (RI), étalonnage polystyrène (PSt).

[d] Non déterminées.

Concernant la ROMP de l'*inimer* **1**, l'utilisation de l'amorceur G1, possédant une réactivité modérée en ROMP[19] a conduit à aucune réaction après 1 h. L'augmentation du temps de réaction à 4 h n'a pas permis d'augmenter le taux de conversion de **1**.

La substitution d'un groupement phosphine par un carbène *N*-hétérocyclique (NHC) a permis d'augmenter de façon significative la réactivité des amorceurs en ROMP.[18,19] Ainsi, l'utilisation de l'amorceur de Nolan (*Schéma III-6*), obtenu par remplacement d'un ligand tricyclohexylphosphine (PCy_3) de l'amorceur G1 par un ligand 1,3-bis-(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène (IMes) plus électrodonneur que PCy_3, a conduit à un taux de conversion de 53% de **1** en poly(1,4-butadiène) après 1 h de réaction (*Tableau III-1, Entrée 3*). Le prolongement du temps de réaction à 4 h a conduit à un taux de conversion de 63%. L'analyse du produit brut par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) après 1 h et 4 h de réaction montre des chromatogrammes non symétriques avec des dispersités élevées ($Đ_M$ = 1,46) (*Figure III-2*). Ces résultats semblent suggérer la présence de réactions secondaires indésirables, notamment des réactions de transfert mises en évidence par une traînée des chromatogrammes vers les faibles masses molaires.

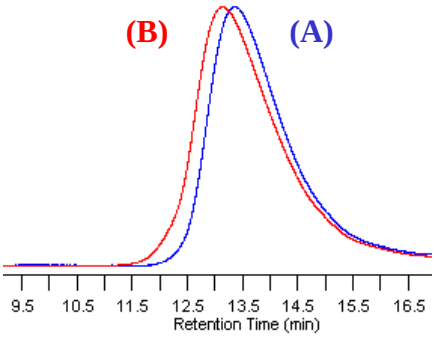


Figure III-2 : Chromatogrammes SEC des poly(1,4-butadiène)s bruts obtenus par ROMP de l'inimer ***1*** *dans* $C_2H_4Cl_2$ *à 50 °C en utilisant l' amorceur Nolan avec un rapport* $[\mathbf{1}]_0/[\text{Nolan}]_0 = 100$ ***(A)*** *après 1 h de réaction et,* ***(B)*** *après 4 h de réaction.*

L'amorceur G2, possédant un ligand 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazole ($IMesH_2$) hautement réactif en ROMP[18,24] présente l'avantage de conduire, à partir de monomères de réactivité modérée, à des polymères insaturés bien définis[24-26] malgré une vitesse d'amorçage faible[27,28] et la possibilité de provoquer des réactions secondaires de transfert de chaînes.[18,29,30] L'utilisation de G2 a permis d'obtenir un taux de conversion de 88% de l'*inimer* **1** après 1 h réaction (*Tableau III-1, Entrée 5*). L'analyse SEC du polymère brut obtenu montre un chromatogramme symétrique

($Đ_M$ = 1,13) (*Figure III-3*). La présence d'un léger épaulement vers les fortes masses molaires suggère l'apparition de réactions de transfert de chaînes intermoléculaires pour un taux de conversion de 88%.

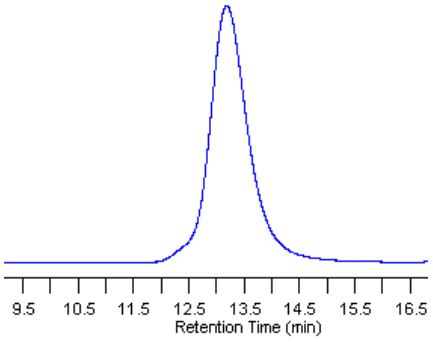


Figure III-3 : Chromatogramme SEC du poly(1,4-butadiène) brut obtenu par ROMP de l'inimer ***1*** *dans* $C_2H_4Cl_2$ *à 50°C, en utilisant G2 comme amorceur avec un rapport* $[\mathbf{1}]_0/[G2]_0 = 100$ *pour un temps de réaction de 1 h.*

Ces différents résultats obtenus pour les ROMP des *inimers* **1** et **2** nous permet de confirmer que la réactivité du CB 3,4-disubstitué diminue lorsque la densité des groupements hydroxyle proches du CB augmente. En effet, contrairement à l'*inimer* **1**, l'*inimer* **2** ne s'est pas montré réactif en ROMP et ceci, même lorsque des amorceurs hautement réactif en ROMP ont été utilisés.

En conclusion de cette partie, la substitution d'un ligand PCy_3 de G1 par un carbène NHC a permis la ROMP de l'*inimer* **1**. Les meilleurs résultats sont obtenus lors de la ROMP de l'*inimer* **1** en présence de l'amorceur G2, possédant la réactivité la plus élevée en ROMP. La grande réactivité de l'amorceur G2 est due au manque de stabilisation du carbène NHC par rapport à l'amorceur de Nolan. Ainsi, le NHC de l'amorceur G2 est un mauvais donneur π mais un bon accepteur σ, il facilite donc le départ de L_2 par rapport à l'amorceur de Nolan lors de l'amorçage. A la suite du départ de la phosphine L_2, l'imidazole présent dans les amorceurs G2 et de Nolan conduit à une meilleure stabilité du complexe Ru-oléfine par rapport à Ru-PCy_3. Ceci est dû au fait que l'imidazole est un groupe fortement électrodonneur et plus encombré que la phosphine PCy_3 (L_1) présente dans l'amorceur G1. Ces résultats sont en accord avec les études cinétiques de l'équipe de Grubbs portant sur la substitution de la phosphine PCy_3 par une oléfine.[28] En effet, cette équipe a montré que le rapport k_{-1}/k_2 (avec k_{-1} = constante de vitesse d'association de PCy_3 sur l'intermédiaire L_1Cl_2Ru=CHPh et k_2 = constante de vitesse d'association de l'oléfine sur L_1Cl_2Ru=CHPh) obtenu avec

l'amorceur G1 est supérieur au rapport k_{-1}/k_2 obtenu pour les amorceurs G2 et de Nolan (*Schéma III-8*).

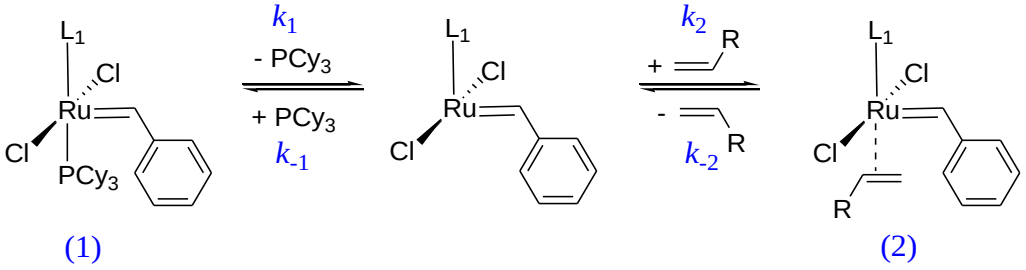


Schéma III-8 : Mécanisme d'échange de ligand entre la phosphine PCy_3 et l'oléfine.

L'amorceur G2, conduisant à de meilleurs résultats en termes de taux de conversion du CB et de dispersité, le ligand NHC saturé (ligand L_1) est conservé pour la suite de l'étude. L'influence du ligand L_2 est maintenant étudiée.

I.2. Influence du ligand labile L_2

L'influence de la structure des amorceurs G2, Hoveyda Grubbs (HG2), ainsi que des amorceurs de Grubbs 3 (G3) et Grubbs 3' (G3') (*Schéma III-9*) a été étudiée lors de la ROMP des *inimers* **1** et **2**. Ces amorceurs possèdent tous un carbène NHC saturé (ligand L_1) et des ligands L_2 différents. De nombreux travaux ont porté sur la réactivité des amorceurs de Grubbs en métathèse par fermeture de cycle (RCM).[31,32] Par contre, l'influence de la structure des amorceurs sur la réactivité de monomères en ROMP a été, jusqu'à présent, peu étudiée. Les ROMPs des *inimers* ont été effectuées dans les mêmes conditions que précédemment ([*inimer **1** ou **2***]$_0$ = 0,25 mol.L^{-1} dans le $C_2H_4Cl_2$; T = 50 °C ; [***1** ou **2***]$_0$/[A]$_0$ = 100). Les résultats obtenus pour les ROMPs des *inimers* **1** et **2** figurent dans le *Tableau III-2*.

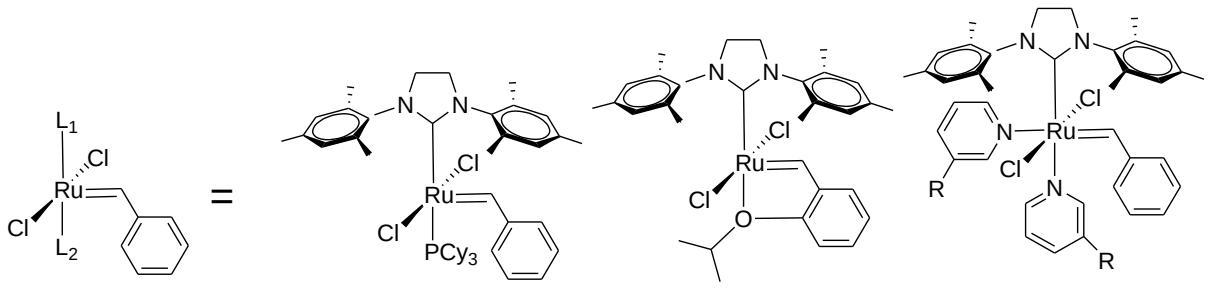


Schéma III-9 : Structures des amorceurs de Grubbs 2, d'Hoveyda Grubbs 2, de Grubbs 3 et de Grubbs 3'.

*Tableau III-2 : Caractéristiques des polymères obtenus lors des ROMPs des inimers **1** et **2** effectuées dans $C_2H_4Cl_2$ à 50°C au bout de 1 h, en présence d'amorceurs de Grubbs (G2, HG2, G3 et G3') avec un rapport initial [**1** ou **2**]$_0$/[A]$_0$ = 100.*

Entrée	*Inimer*	Amorceur	$\overline{M_{n,théo}}$ [a] (g.mol^{-1})	Conv. RMN ^{1}H [b] (%)	$\overline{M_{n,SEC}}$ [c] (g.mol^{-1})	$Đ_M$ [c]	k_p^{app} (s^{-1})
1	**1**	G2	20 491	88	20 690	1,13	6×10^{-4}
2	**2**	G2	11 491	0	- [d]	- [d]	- [d]
3	**1**	HG2	20 491	90	20 870	1,16	9×10^{-4}
4	**2**	HG2	11 491	0	- [d]	- [d]	- [d]
5	**1**	G3	20 491	86	22 710	1,11	6×10^{-4}
6	**2**	G3	20 491	0	- [d]	- [d]	- [d]
7	**1**	G3'	20 491	85	21 560	1,13	7×10^{-4}
8	**2**	G3'	11 491	0	- [d]	- [d]	- [d]

[a] $\overline{M_{n,théo}} = ([inimer]_0/[A]_0)*(M_{Inimer}) + M_{extr.}$. [b] Déterminée à partir du spectre RMN ^{1}H du produit brut obtenu en comparant les intégrations des signaux correspondants aux protons de la double liaison du cyclobutène (CB) de l'*inimer* à δ = 5,95-6,05 ppm et des signaux correspondant aux protons des doubles liaisons des chaînes macromoléculaires poly(1,4-butadiène) en croissance à δ = 5,0-5,7 ppm. [c] Mesurées par SEC dans le THF avec un détecteur RI, étalonnage PSt. [d] Non déterminées.

Comme observé précédemment avec G2, l'utilisation des amorceurs HG2, G3 et G3' n'a pas permis de polymériser par ROMP l'*inimer* **2**, même après des temps de réaction prolongés (*Tableau III-2, Entrées 2, 4, 6 et 8*). En revanche, des taux de conversions élevés de l'*inimer* **1** sont obtenus quel que soit l'amorceur utilisé ($85\% \leq \text{conv} \leq 90\%$ après 1 h de réaction) (*Tableau III-2, Entrées 1, 3, 5 et 7*). De même, le suivi cinétique $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps montre une évolution linéaire pour chaque amorceur utilisé (*Figure III-4, B*). La quantité de centres actifs restant constante au cours des ROMPs, des constantes de vitesse apparentes de propagation (k_p^{app}) ont été déterminées pour la ROMP de **1** en présence des différents amorceurs à partir de la pente de la droite $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps (*Equation 1*).

$$\ln\frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p^{app} t \qquad \text{avec} \qquad k_p^{app} = k_p\,[\text{centres actifs}] \qquad \textit{Equation 1}$$

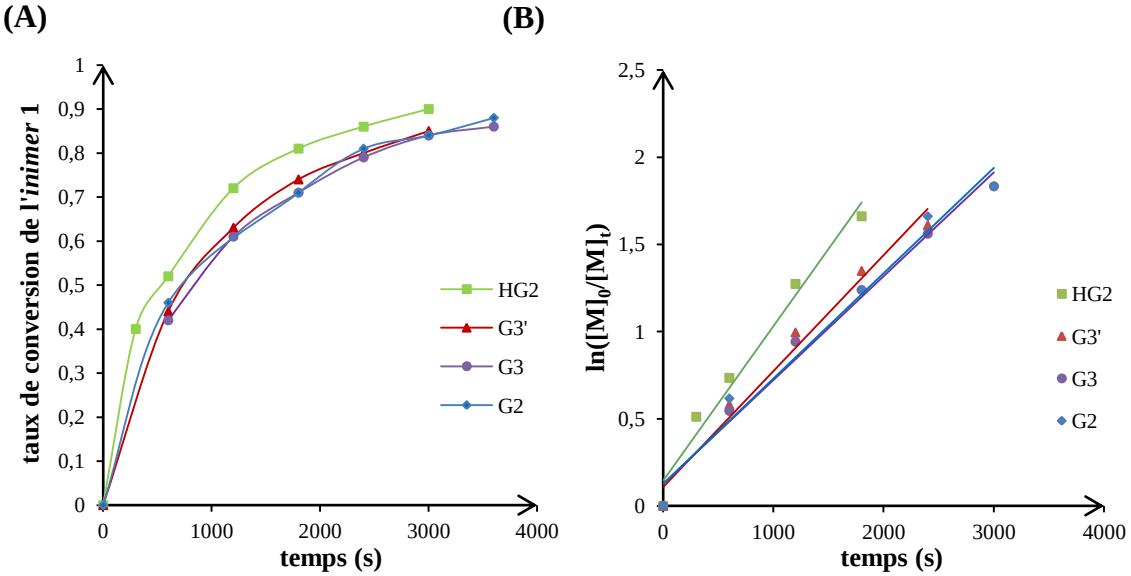
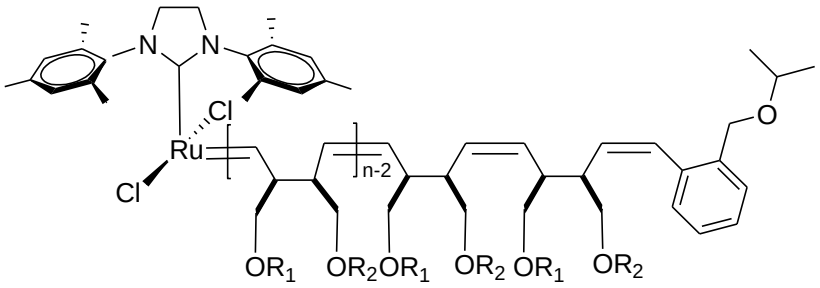


*Figure III-4 : **(A)** Variation du taux de conversion de l'inimer **1** en fonction du temps et, **(B)** variation de $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps pour les ROMPs de l'inimer **1** à 50°C dans $C_2H_4Cl_2$ en présence des amorceurs G2, HG2, G3 et G3' avec un rapport $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ de 100.*

Des k_p^{app} identiques ont été obtenus lorsque les ROMPs de l'*inimer* **1** ont été effectuées en présence des amorceurs G2, G3 et G3'. L'utilisation de l'amorceur HG2 a conduit à une augmentation de la valeur de k_p^{app} par rapport à l'utilisation des amorceurs G2, G3 et G3' ($k_p^{app}(HG2) > k_p^{app}(G3') \approx k_p^{app}(G2) = k_p^{app}(G3)$). Ce résultat montre que la concentration en centres actifs en utilisant l'amorceur HG2 est supérieure à la

concentration en centres actifs en utilisant les amorceurs G2, G3 ou G3', la constante de vitesse k_p étant identique pour tous les amorceurs qui présentent la même structure après départ du ligand labile L_2. Contrairement à ce qui est observé en RCM avec HG2,[32] il est probable que les centres actifs en croissance issus de l'amorçage par HG2 soient moins facilement re-coordinés par le ligand isopropyloxyaryle comparativement aux centres actifs générés par les amorceurs G2, G3 et G3', plus facilement re-coordinables par les ligands de type 3-bromopyridine, pyridine ou PCy_3. Ceci peut être dû à la mobilité limitée du ligand isopropyloxyaryle lié à la chaîne macromoléculaire en croissance alors que les autres ligands (3-bromopyridine, pyridine et PCy_3) sont libres dans le milieu réactionnel (*Schéma III-10*).



R_1 = H, R_2 = Bn ou R_1 = Bn, R_2 = H

*Schéma III-10 : Structure envisagée pour les chaînes en croissance lors de la ROMP de l'inimer **1** en utilisant l'amorceur HG2.*

L'analyse par SEC des poly(1,4-butadiène)s bruts obtenus a également été effectuée. Les masses molaires moyennes en nombre, déterminées par SEC couplée à un détecteur indice de réfraction (RI) ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$) augmentent de manière linéaire avec le taux de conversion (*Figure III-5, A*), ce qui est caractéristique d'une polymérisation contrôlée. Cependant, les valeurs des $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ pour les poly(1,4-butadiène)s obtenus en utilisant les amorceurs G3 et G3' sont plus élevées que celles obtenues avec les amorceurs G2 et HG2 (*Figure III-5, A*). Ces résultats suggèrent que la concentration des centres actifs est sensiblement inférieure à la concentration de G3 ou G3' initialement introduit, même si leur concentration reste constante comme en témoigne l'évolution de $\ln([M]_0/([M]_t)$ en fonction du temps. Ces résultats sont en accord avec la plus grande stabilité thermique des amorceurs HG2 et G2 par rapport aux amorceurs G3 et G3'.[33] Les poly(1,4-butadiène)s obtenus en présence des amorceurs G2, G3 et G3' présentent des dispersités faibles ($Đ_M \leq 1{,}30$) (*Figure III-5, A*). Lorsque l'amorceur HG2 a été utilisé, les poly(1,4-butadiène)s obtenus présentent un épaulement plus important vers les fortes masses molaires (*Figure III-5, A, B et C vs D*), ce qui implique un moins bon

contrôle des ROMPs lorsque l'amorceur HG2 est utilisé, en raison d'une concentration plus élevée en centres actifs. Le moins bon contrôle sur la ROMP de **1** lorsque l'amorceur HG2 à été utilisé par rapport aux amorceurs G2, G3 et G3', et des résultats similaires obtenus lorsque G3 et G3' ont été utilisés, nous a conduit à sélectionner G2 et G3 comme amorceurs pour la suite de l'étude.

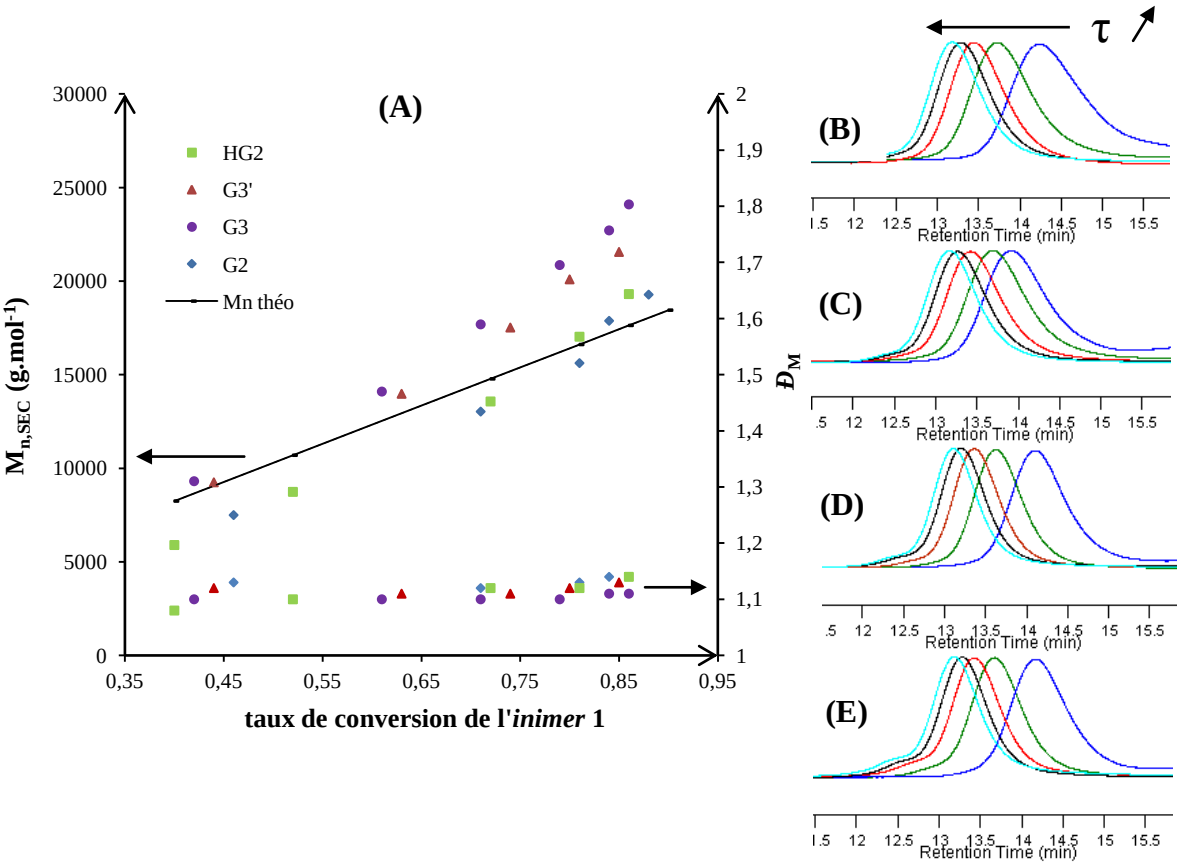


*Figure III-5 : **(A)** Evolution des $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ en fonction de la conversion de **1** et chromatogrammes SEC pour les poly(1,4-butadiène)s bruts obtenus à différents taux de conversion, en utilisant l'amorceur **(B)** G2 **(C)** G3 **(D)** G3' et **(E)** HG2 pour les ROMPs de **1** à 50°C dans le $C_2H_4Cl_2$ avec un rapport $[1]_0/[A]_0$ de 100.*

II. Influence du rapport initial [*inimer*]$_0$/[amorceur]$_0$ et de la concentration en *inimer* sur la ROMP.

En ROMP, chaque extrémité de chaîne macromoléculaire active est capable de réagir avec une unité *inimer* à une vitesse similaire, sans réactions secondaires de transfert de chaîne, de façon à faire croître les chaînes macromoléculaires de façon homogène. Ainsi, la masse molaire moyenne en nombre ($\overline{M_n}$) des polymères obtenus par ROMP dépend du rapport $[inimer]_0/[A]_0$ et, par conséquent, les $\overline{M_n}$ peuvent être

contrôlées en fixant le rapport $[inimer]_0/[A]_0$. Toutefois, ce principe ne s'applique pas toujours en ROMP, où des réactions de métathèse secondaires peuvent se produire. La proportion de ces réactions secondaires est en général affectée par la nature spécifique de l'amorceur.

La ROMP de l'*inimer* **1** a été effectuée en présence des amorceurs G2 et G3, qui se sont montrés les plus efficaces. Ces amorceurs conduisent dans la plupart des cas à des polymères de structure contrôlée à partir de monomères de réactivité modérée, voire peu réactifs. Les ROMPs ont été effectuées dans le $C_2H_4Cl_2$ à 50°C avec une concentration de **1** égale à 0,25 mol.L^{-1}, et en faisant varier le rapport $[inimer]_0/[A]_0$ entre 25 et 250 (*Tableau III-3, Entrées 3-8*). A l'issue des ROMPs, des taux de conversions de **1** compris entre 75 et 100% ont été obtenus pour des temps de réaction compris entre 30 min et 2 h. Les $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ des poly(1,4-butadiène)s synthétisés varient de façon linéaire avec le rapport $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ (*Figure III-6, A*), indiquant le caractère contrôlé des ROMPs, aussi bien en présence de l'amorceur G2 que de l'amorceur G3. Les chromatogrammes SEC des poly(1,4-butadiène)s obtenus après précipitation du mélange réactionnel dans le cyclohexane sont représentés sur la *Figure III-6, B* où l'on peut voir que les $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ augmentent pour des rapports $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ croissants, avec un décalage des traces SEC vers les fortes masses molaires. De plus, les poly(1,4-butadiène)s présentent des dispersités faibles ($Đ_M \leq 1{,}16$).

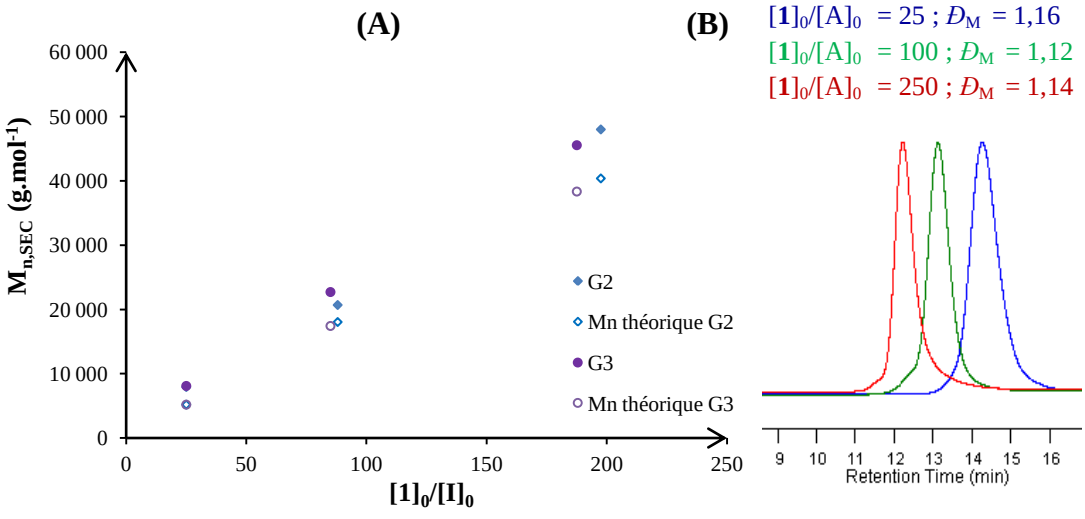


Figure III-6 : ***(A)*** *Evolution des $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ en fonction du rapport $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ pour les ROMPs de* ***1*** *à 50°C dans le $C_2H_4Cl_2$ en présence de G2 ou G3 et* ***(B)*** *chromatogrammes SEC des poly(1,4-butadiène)s précipités obtenus à l'issue des ROMPs de* ***1*** *à 50°C dans le $C_2H_4Cl_2$ en présence de G3 pour des rapports $[inimer]_0/[A]_0$ = 25, 100 et 250 (Tableau III-3, Entrées 4, 6 et 8).*

*Tableau III-3 : ROMP de l'inimer **1** dans le $C_2H_4Cl_2$ à 50°C en présence des amorceurs G2 et G3.*

Entrée	Amorceur	$[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ [a]	$[\mathbf{1}]_0$ ($mol.L^{-1}$)	Temps (h)	$\overline{M_{n,théo}}$ [b] ($g.mol^{-1}$)	Conv. RMN ^1H [c] (%)	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ [c] ($g.mol^{-1}$)	$Đ_M$ [d]
1	G2	100	0,1	1	10 699	52	11 800	1,25
2	G3	100	0,1	1	10 087	49	12 830	1,19
3	G2	25	0,25	0,5	5 191	>99	7 930	1,17
4	G3	25	0,25	0,5	5 191	>99	8 120	1,16
5	G2	100	0,25	1	18 043	88	20 690	1,16
6	G3	100	0,25	1	17 431	86	22 710	1,11
7	G2	250	0,25	2	40 381	79	48 000	1,23
8	G3	250	0,25	2	36 811	75	45 150	1,14
9	G2	250	0,50	1	42 931	84	48 820	1,33
10	G3	250	0,50	1	41 401	81	49 560	1,24
11	G2	500	0,50	5	62 311	61	55 960	1,62
12	G3	500	0,50	5	40 891	40	41 250	1,42
13	G2	500	1	5	78 631	77	68 900	1,54
14	G3	500	1	5	67 411	66	78 805	1,38

[a] Rapport molaire $[inimer]_0/[amorceur]_0$. [b] $\overline{M_{n,théo}} = ([inimer]_0/[A]_0)*(M_{Inimer}) \times conv. + M_{extr.}$. [c] Déterminé à partir du spectre RMN ^1H du produit brut obtenu en comparant les intégrations des signaux correspondant aux protons de la double liaison du cyclobutène (CB) de l'*inimer* à δ = 5,95-6,05 ppm et des signaux correspondant aux protons des doubles liaisons des poly(1,4-butadiène)s en croissance à δ = 5,0-5,7 ppm. [d] Mesurées par SEC dans le THF avec un détecteur RI, étalonnage PSt.

L'effet de la concentration en *inimer* sur la ROMP a également été étudié. Pour un rapport initial $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ de 100, des taux de conversion partiels de **1** (de l'ordre de 50%) sont obtenus après 1 h de réaction, en utilisant les amorceurs G2 et G3 et des concentrations initiales en **1** de 0,1 mol.L^{-1} (*Tableau III-3, Entrées 1 et 2*). Comparativement, pour une concentration initiale en **1** de 0,25 mol.L^{-1}, des taux de conversion supérieurs à 85% sont obtenus pour un temps de réaction et un rapport initial $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ identiques (*Tableau III-3, Entrées 1 et 2 vs. Entrées 5 et 6*). Cet effet est d'autant plus marqué que le rapport $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ est élevé. Ainsi, pour un rapport $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ de 500 et une concentration en **1** de 0,5 mol.L^{-1}, des taux de conversion de **1** compris entre 40 et 61% sont obtenus après 5 h de réaction (*Tableau III-3, Entrée*s *11 et 12*). Des taux de conversion plus élevés, compris entre 66% et 77% sont obtenus en augmentant la concentration initiale de **1** à 1 mol.L^{-1} pour 5 h de réaction (*Tableau III-3, Entrée*s *13 et 14*). Des études précédentes[2] ont montré que la croissance des chaînes macromoléculaires est favorisée lorsque la concentration en monomère est plus importante. En effet, l'augmentation de la concentration permet de favoriser la rencontre des espèces actives avec le monomère.

III. Influence du solvant sur la ROMP

L'influence du solvant sur la ROMP de l'*inimer* **1** a également été étudiée. Les ROMPs ont été réalisées dans le tétrahydrofurane deutéré (THF-d_8), le chloroforme deutéré ($CDCl_3$) ou le $C_2H_4Cl_2$ à 50°C avec une concentration en **1** égale à 0,25 mol.L^{-1} et un rapport initial $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ de 100. Les solvants deutérés ont été choisis afin de faciliter les analyses RMN ^{1}H pour la détermination de la conversions d'*inimer* en poly(1,4-butadiène). L'évolution de $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps pour chacun des amorceurs G2 et G3 dans les différents solvants est représentée sur la *Figure III-7*. Dans chaque cas, une cinétique d'ordre 1 par rapport à l'*inimer* **1** est obtenue. Ceci nous permet de déterminer les k_p^{app} pour les amorceurs G2 et G3 dans différents solvants (*cf Equation 1* page 130). Ces valeurs de k_p^{app} traduisent la vitesse relative des ROMPs dans les différents solvants utilisés. Des valeurs de k_p^{app} plus élevées ont été obtenues lorsque le THF a été utilisé comme solvant comparativement au $C_2H_4Cl_2$ et au $CDCl_3$ (*Figure III-7*), et ceci, quel que soit l'amorceur utilisé. L'augmentation de k_p^{app} dans le THF comparé aux solvants chlorés est attribuée à une possible coordination entre le THF et les centres actifs alkylidène, conduisant à une meilleure stabilité des centres actifs.[28] Des valeurs de k_p^{app} plus importantes sont également obtenues pour des solvants de polarité plus élevée, avec un $k_p^{app} = 2.10^{-4}$ s^{-1} dans le $CDCl_3$ ($\varepsilon = 4,53$) et un $k_p^{app} = 6.10^{-4}$ s^{-1} dans le $C_2H_4Cl_2$ ($\varepsilon = 10,36$), en utilisant l'amorceur G2 par exemple.

Cela peut être expliqué comme suit : l'utilisation d'un solvant possédant une constante diélectrique (Ɛ) plus élevée entraîne une augmentation de la stabilité des extrémités des chaînes macromoléculaires en croissance permettant d'additionner plus d'*inimer*. Cette explication est étayée par des taux de conversion de **1**, obtenus avec $CDCl_3$, inférieurs à 70%, et ceci, même pour des temps de réaction prolongés. L'utilisation de $C_2H_4Cl_2$ ou du THF a permis d'obtenir des taux de conversion de **1** supérieurs à 85%.

Des valeurs de k_p^{app} ont également été déterminés pour la ROMP des CB 3,4-disubstitués CB14 et CB15 (*Schéma III*-3) dans le $CHCl_3$ à 30°C.[17] Une valeur de k_p^{app} de $5{,}1.10^{-4}$ s^{-1} a été obtenue pour la ROMP du dérivé CB14, en présence de l'amorceur G1. Dans les mêmes conditions, une valeur de k_p^{app} de $2{,}5.10^{-4}$ s^{-1} a été obtenue pour la ROMP de CB15 (de configuration *trans*), en présence de l'amorceur G2. Ceci montre la faible réactivité de l'*inimer* **1** en ROMP, puisqu'il n'a pas pu être polymérisé en présence de l'amorceur G1, et une valeur de k_p^{app} égale à 2.10^{-4} s^{-1} est obtenue pour la ROMP de **1** dans le $CDCl_3$ à 50°C, lorsque l'amorceur G2 a été utilisé.

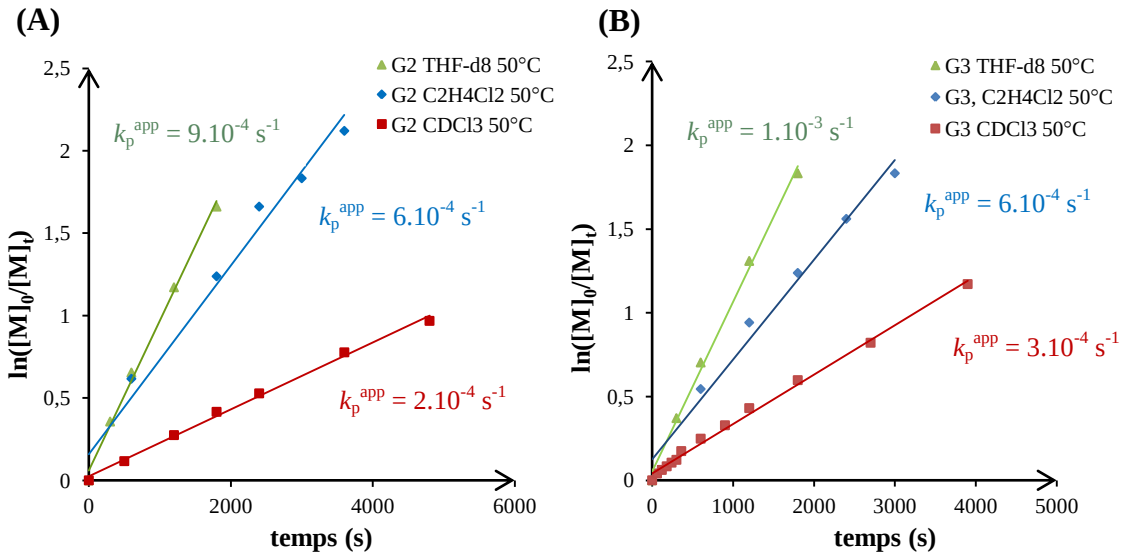


*Figure III-7 : Evolutions de $ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps obtenues lors des ROMPs de **1** à 50°C en présence des amorceurs : **(A)** G2 et **(B)** G3 en utilisant le THF-d_8, le $C_2H_4Cl_2$ et le $CDCl_3$ comme solvants et un rapport initial $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ de 100.*

Nous avons également déterminé le rapport k_p/k_i pour la ROMP de l'*inimer* **1**, en présence de l'amorceur G2 dans le $CDCl_3$ et le THF-d_8 en se référant au travail de l'équipe de North,[34] qui a déterminé ce rapport à partir de la spectroscopie RMN ^1H et des équations cinétiques suivantes décrivant le processus de polymérisation :

Vitesse de disparition de l'amorceur : $\frac{-d[A]}{dt} = k_i[M][A]$ *Equation 2*

Vitesse de disparition du monomère : $\frac{-d[M]}{dt} = k_i[M][A] + k_p[M]([A]_0 - [A])$ *Equation 3*

$$\frac{d[M]}{d[A]} = 1 + \frac{k_p}{k_i}\frac{([A]_0 - [A])}{[A]}$$ *Equation 4*

$$\frac{k_p}{k_i} = \frac{1 - \frac{[A]}{[A]_0} + \frac{[M]-[M]_0}{[A]_0}}{1 - \frac{[A]}{[A]_0} + \ln\frac{[A]}{[A]_0}}$$ *Equation 5*

avec [M] : concentration en monomère à un instant t
$[M]_0$: concentration initiale en monomère
[A] : concentration en amorceur à un instant t
$[A]_0$: concentration initiale en amorceur

Pour un rapport initial $[\mathbf{1}]_0/[A]_0 \leq 10$ et à un temps nécessaire à la disparition totale du monomère, l'équation 5 se simplifie :

$$\frac{k_p}{k_i} = \frac{1 - \frac{[A]}{[A]_0} - \frac{[M]_0}{[A]_0}}{1 - \frac{[A]}{[A]_0} + \ln\frac{[A]}{[A]_0}}$$ *Equation 6*

Lorsqu'on réalise une ROMP de l'*inimer* **1** avec un rapport initial $[\mathbf{1}]_0/[G2]_0 = 5$, un massif apparaît à $\delta = 17{,}5$ ppm au cours du temps. Ce massif est attribué aux protons carbéniques des espèces en croissance. Lorsqu'on compare les deux spectres RMN ^{1}H, correspondant au mélange réactionnel après 1 minute de réaction et au mélange réactionnel après un temps de 8 minutes, temps nécessaire pour polymériser 5 équivalents de CB (*Figure III-8*), l'intensité du singulet relatif à l'amorceur G2 à $\delta = 19{,}2$ ppm diminue alors que celle du massif relatif aux espèces actives AM* et A-$(M)_n$-M* ($1 < n < 5$) à $\delta = 17{,}5$ ppm augmente. La comparaison de ces intensités nous permet de déterminer le rapport $[A]/[A]_0$ et, par conséquent, le rapport k_p/k_i.

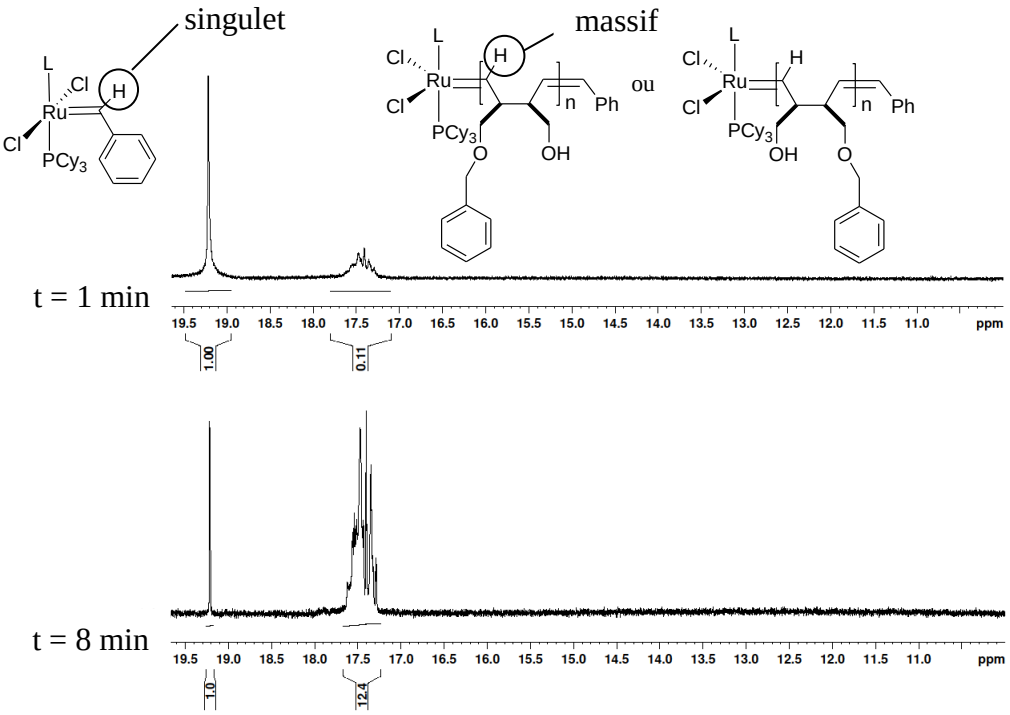


*Figure III-8 : Superposition des spectres RMN ^{1}H entre δ = 10 ppm et δ = 19,5 ppm des mélanges réactionnels obtenus lors de la ROMP de **1** dans le THF-d_8 à 50°C et en utilisant un rapport $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ de 5 à t = 1 min et t = 8 min.*

Les valeurs de k_p/k_i ainsi déterminées pour la ROMP de **1** sont k_p/k_i = 2,4 et k_p/k_i = 3,5 lorsque le THF-d_8 et le $CDCl_3$ ont été utilisés comme solvant, respectivement. Malgré un rapport k_p/k_i supérieur à 1 lorsque G2 a été utilisé comme amorceur, des poly(1,4-butadiène)s de structure contrôlée sont obtenus ($Đ_M \leq 1{,}30$), ce qui est en accord avec des résultats rapportés dans la littérature concernant la ROMP de monomères de réactivité modérée en présence de G2.[35,36] La même démarche appliquée à la ROMP amorcée par G3 n'a pas permis la détermination du rapport k_p/k_i. En effet, le signal correspondant au proton carbène de G3 disparaît aussitôt l'amorceur injecté dans la solution contenant l'*inimer*. Ceci est la conséquence d'un amorçage très rapide lorsque G3 est utilisé.

IV. Influence de la température sur la ROMP

L'influence de la température sur la ROMP de **1** a également été étudiée. Les ROMP de l'*inimer* **1** ont été effectuées à 25°C et à 50°C avec un rapport $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ égal à 100 dans le $C_2H_4Cl_2$ et le THF-d_8 en utilisant les amorceurs G2 et G3.

Pour l'amorceur G3, l'augmentation de la température par 2 a conduit à une augmentation des k_p^{app} par 5 (*Figure III-9*). L'énergie d'activation (E_a) pour la propagation, lorsque G3 est utilisé, a été déterminée en utilisant l'*Equation 7*. Une valeur de 54,6 kJ.mol^{-1} est obtenue lorsque le THF est utilisé. Une énergie d'activation plus élevée de 62,3 kJ.mol^{-1} est obtenue lorsque les ROMPs ont été effectuées dans le $C_2H_4Cl_2$. Ces valeurs d'énergie d'activation sont plus élevées que ce qui est observée en ROMP de dérivés NB ou encore de macrocycles fonctionnalisés (E_a = 5-19 kJ.mol^{-1}),[22,37] ce qui reflète la plus faible réactivité de l'*inimer* **1**.

$$E_a = \frac{R \times \ln\left(\frac{k_{p,T_1}^{app}}{k_{p,T_2}^{app}}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \qquad \textit{Equation 7}$$

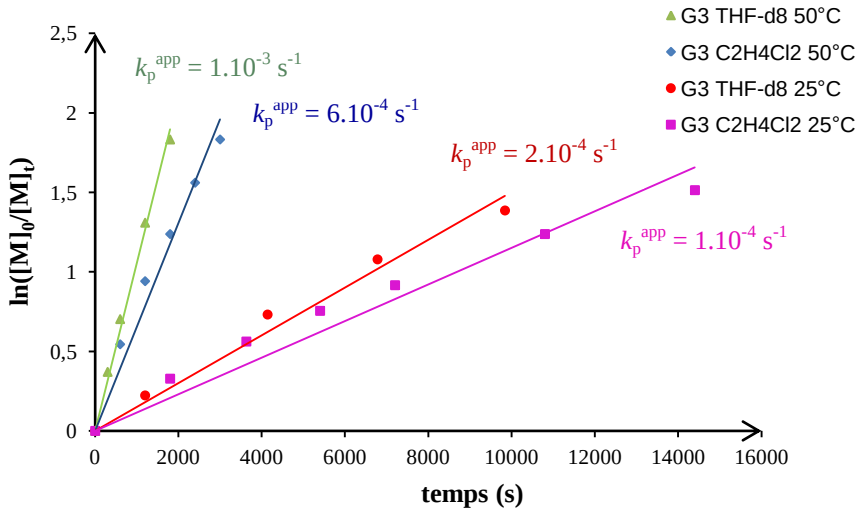


*Figure III-9 : Evolutions de ln([M]$_0$/[M]$_t$) en fonction du temps obtenues pour les ROMPs de **1** à 25°C et à 50°C en présence de G3, en utilisant le THF-d$_8$ ou le CDCl$_3$ comme solvant et un rapport initial [**1**]$_0$/[A]$_0$ de 100.*

Lorsque la ROMP de **1** a été effectuée en présence de G2 à 25°C, une perte de contrôle sur la structure des poly(1,4-butadiène)s obtenus a été observée. En effet, les valeurs des $\overline{M_n}$ des poly(1,4-butadiène)s sont plus élevées que celles obtenues pour des taux de conversion de **1** identiques à 50°C en utilisant G2 comme amorceur. De plus, les polymères présentent des dispersités supérieures à 1,35 (*Figure III-10*). Ceci suggère un amorçage lent ainsi que la présence de réactions de transfert de chaînes, qui deviennent plus importantes. L'amorçage lent a pu être vérifié par détermination des rapports k_p/k_i, respectivement égaux à 10,4 et 387 dans le THF-d$_8$ et le $CDCl_3$. Ces valeurs des rapports k_p/k_i sont bien plus élevées à 25°C qu'à 50°C (2,4 et 3,5, respectivement).

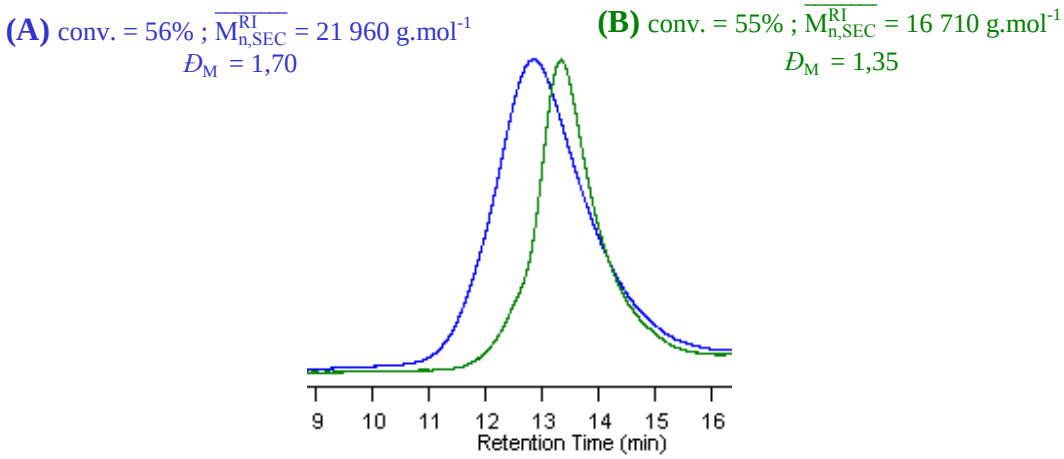


*Figure III-10 : Chromatogrammes SEC de poly(1,4-butadiène)s bruts obtenus lors des ROMPs de **1** à 25°C en présence de G2 pour des rapports $[inimer]_0/[A]_0$ =100 en utilisant le **(A)** $CDCl_3$ et le **(B)** THF-d_8 comme solvant.*

Conclusion

L'aptitude à la ROMP amorcée par les complexes à base de Ru des *inimers* CB 3,4-disubstitués *cis*-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène **1** et *cis*-3,4-bis(hydroxyméthyl)cyclobutène **2** a été étudiée.

L'influence de la densité des groupements hydroxyle sur la réactivité des *inimers* CB a été mise en évidence. L'*inimer* **2**, possédant la plus forte densité de groupements hydroxyle ne s'est pas montré réactif en ROMP et ceci, même lorsque des amorceurs à base de Ru, substitués par un ligand NHC et par ailleurs hautement réactifs en ROMP, ont été utilisés. L'*inimer* **1**, possédant un groupement hydroxyle par unité CB a quant-à-lui pu être polymérisé par ROMP. L'influence de la nature de l'amorceur sur la ROMP de **1** s'est révélée être un paramètre déterminant. L'utilisation de l'amorceur G1, possédant une réactivité limitée en ROMP n'a pas permis de polymériser l'*inimer* **1**, ce qui reflète la faible réactivité en ROMP des CB 3,4-disubstitués fonctionnalisés par des groupements hydroxyle par rapport aux dérivés CB 3,4-disubstitués précédemment étudiés. L'utilisation de l'amorceur de Nolan, possédant un carbène NHC insaturé et plus réactif en ROMP que G1 n'a pas permis d'obtenir des squelettes poly(1,4-butadiène)s de structure contrôlée ($Đ_M$ < 1,46). De plus, des conversions partielles de **1** en poly(1,4-butadiène) sont obtenues. Les meilleurs résultats pour la ROMP de **1** sont obtenus lors de l'utilisation d'amorceurs substitués par un ligand carbène NHC saturé, avec des taux de conversion de l'*inimer* **1** en poly(1,4-butadiène) supérieurs à 80%. Des squelettes poly(1,4-butadiène)s fonctionnalisés par des groupements hydroxyle et présentant des structures contrôlées ($Đ_M$ < 1,25) pour des $\overline{DP_n}$ allant jusqu'à 200 ont ainsi été obtenus lorsque les amorceurs G2 et G3 ont été utilisés. Des poly(1,4-butadiène)s de dispersités plus élevées ont été obtenus lorsque l'amorceur HG2 a été utilisé, en raison de la nature spécifique du ligand ponté isopropyloxyaryle, conduisant à une quantité plus importante en centres actifs au cours des ROMPs et donc à une perte sur le contrôle des polymérisations.

L'influence du solvant et de la température sur la ROMP a également été étudiée. L'utilisation de solvant coordinants et/ou de polarité élevée et l'augmentation de la température de réaction a permis d'augmenter la vitesse des ROMP de **1** et de diminuer le rapport k_p/k_i, permettant l'obtention de squelettes poly(1,4-butadiène)s de structures contrôlées et hautement fonctionnalisés par des groupements hydroxyle.

Références

[1] Vougiokalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746.
[2] Bielawski, C. W.; Grubbs R. H. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1.
[3] Grubbs, R. H. *Handbook of Metathesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003; Vol. *3*.
[4] Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1787.
[5] Odian, G. *Principles of Polymerization*; 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2002.
[6] Choi, T.-L.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1743.
[7] Schleyer, P. v. R.; Williams, J. E.; Blanchard, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2377.
[8] Benson, F. R.; Cruickshank, D. M.; Golden, G. R.; Haugen, H. E.; O'Neal, A. S.; Rodgers, R.; Shaw, R.; Walsh, S. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 279.
[9] Wu, Zhe.; Wheeler, D. R.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 146.
[10] Wu, Zhe.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3502.
[11] Maughon, B. R.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3459.
[12] Maughon, B. R; Weck, M.; Mohr, B.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 257.
[13] Weck, M.; Mohr, B.; Maughon, B. R.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6430.
[14] Perrot, M. G.; Novak, B. M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3492.
[15] Perrot, M. G.; Novak, B. M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1817.
[16] Morandi, G.; Pascual, S.; Montembault, V.; Legoupy, S.; Delorme, N.; Fontaine, L. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6927.
[17] Lapinte, V.; de Fremont P.; Montembault, V.; Fontaine, L. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1238.
[18] Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903.
[19] Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
[20] Charvet, R.; Novak, B. M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7680.
[21] Jha, S.; Dutta, S.; Bowden, N. B. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4365.
[22] Yifen, P.; Decatur, J.; Meier, M. A. R.; Gross, R. A. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3293.
[23] Lapinte V. "Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse de monomères hétérofonctionnels. Potentialités pour l'élaboration de copolymères greffés et de supports pour la synthèse en parallèle" Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans, **2002**.
[24] Sutthira, S.; Shiotsuki, M.; Sanda, F. *Polym. J.* **2010**, *42*, 905.
[25] Yamamoto, T.; Fukushima, T.; Yamamoto, Y.; Kosaka, A.; Jin, W.; Ishii, N.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14337.
[26] Sutthira, S.; Shiotsuki, M.; Sanda, F. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1519.
[27] Sanford, M. S.; Ulman, M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749.

[28] Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
[29] Bielawski, C. W.; Benitez, D.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8610.
[30] Scherman, O. A.; Kim. H. M.; Grubbs, R.H. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5366.
[31] Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887.
[32] Love, J. A.; Morgan, J. P.; Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4035.
[33] Kim, K. O.; Choi, T-L. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 445.
[34] Robson, D. A.; Gibson, V. C.; Davies, R. G.; North, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6371.
[35] Kim, K. O.; Choi, T. -L. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5905.
[36] Kim, K. O.; Shin, S.; Kim, J.; Choi, T. -L. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1351.
[37] Holland, M. G.; Griffith, V. E.; France, M.B.; Desjardins, S. G. *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2125.

Partie expérimentale

Produits utilisés

Tous les produits ont été achetés chez Aldrich, sauf indication contraire.

Solvants

Le dichlorométhane (DCM, qualité pour CLHP, Fisher Chemical) est séché sur une station de solvant sec GT S 100. Le 1,2-dichloroéthane ($C_2H_4Cl_2$, > 99%, Merck Schuchardt) et le toluène (99,9%) sont placés sur CaH_2 puis distillés. Le cyclohexane (99,8%, Quaron) est fraîchement distillé avant utilisation. L'éther diéthylique (Et_2O, > 99%, Carlo Erba), le pentane (≥ 99,0%), le dichlorométhane deutéré (CD_2Cl_2, 99,6%, Euriso-top), le chloroforme deutéré ($CDCl_3$, > 99%, Euriso-top) et le tétrahydrofurane deutéré (THF-d_8, 99,50%, Euriso-top) sont utilisés sans purification préalable.

Amorceurs

L'amorceur de Grubbs de première génération (G1, 97%), l'amorceur de Grubbs de deuxième génération (G2, 98%) et l'amorceur d'Hoveyda Grubbs de deuxième génération (HG2, 97%) sont utilisés sans purification préalable.

Inimers et autres produits

La synthèse des *inimers cis*-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène **1** et *cis*-bis(hydroxyméthyl)cyclobutène **2** sont décrits dans la partie expérimentale du chapitre 2 (*cf* pages 109-111). La 3-bromopyridine (99%), la pyridine (99,8%), le 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène (IMes, 97%), l'éthylvinyléther (99%, Acros) et le gel de silice pour chromatographie (SiO_2, de 0,035-0,070 mm, 60 Å, Acros Organics) sont utilisés sans traitement préalable.

Méthodes d'analyses

Résonance magnétique nucléaire du proton

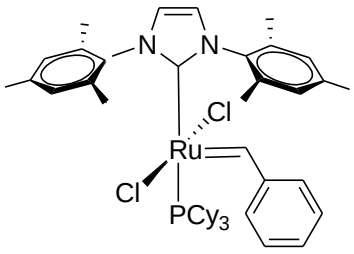
Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) ont été enregistrés sur des appareils Bruker Avance 400 (200 MHz) et Bruker AC-400 (400 MHz). Les déplacements chimiques (δ) sont indiqués en parties par million (ppm) par rapport aux solvants deutérés. Les conversions des *inimers* en poly(1,4-butadiène) ont été déterminées en comparant les intégrations des protons de la double liaison du cyclobutène (CB) des *inimers* à δ = 5,95-6,05 ppm et des protons des doubles liaisons des chaînes poly(1,4-butadiène)s en croissance à δ = 5,0-5,7 ppm.

Chromatographie d'exclusion stérique

Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été effectuées sur un appareil équipé d'un injecteur automatique SpectraSYSTEM AS1000, d'une pompe SpectraSYSTEM P1000, d'une précolonne (Polymer Laboratories, PL gel 5µm Guard, 50×7,5 mm) suivie de deux colonnes (Polymer Laboratories, PL gel 5 µm MIXED-D 2×300×7,5 mm) et d'un détecteur RI (SpectraSYSTEM RI-150). Le THF est utilisé comme éluant avec un débit de 1 mL/min à 35°C. L'étalonnage est assuré par des étalons polystyrène dont la gamme de masses molaires au pic s'étend de 580 g.mol^{-1} à 483 000 g.mol^{-1}. Les masses molaires moyennes en nombre ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$) et les dispersités ($Đ_M = \overline{M_{w,SEC}^{RI}}/\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$) ont été calculées en utilisant le logiciel PL Cirrus.

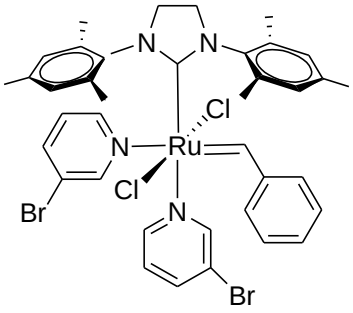
Synthèse des amorceurs

Amorceur de Nolan



L'amorceur G1 (0,500 g, 0,608 mmol) et le 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène (0,202 g, 0,668 mmol) sont introduits dans un ballon-Schlenk de 50 mL équipé d'un barreau aimanté en boîte à gants. Le ballon-Schlenk est scellé par un septum et sorti de la boîte à gants. Du toluène anhydre et dégazé est introduit (14 mL) et le mélange est mis sous agitation sous argon à température ambiante pendant 1 h. Le mélange réactionnel obtenu est concentré sous vide. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange pentane/Et_2O (4/1 : v/v). Le produit pur est obtenu sous forme d'un solide rouge (0,350 g, 68 %).
RMN ^{1}H (200 MHz, CD_2Cl_2) ; δ (ppm) : 19,30 (s, 1H, Ru=C*H*-C_6H_5) ; 7,32 (t, 1H para, Ru-CH-C_6H_5, *J* =7,4 Hz) ; 6,95-7,22 (m, 4H, C*H*=C(CH_3) + 4H ortho et méta, Ru-CH-C_6H_5) ; 6,92 (s, 2H, N-C*H*=C*H*-N) ; 0,65-2,55 (m, 18 H, CH_3-C_6H_5 + 30H, Ru-P-C_6H_{10}). RMN ^{31}P (200 MHz, CD_2Cl_2) ; δ (ppm) : 31,19 ppm (Ru-*P*-C_6H_{10}).

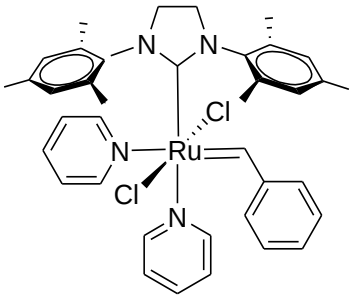
Amorceur de Grubbs 3 (G3)



L'amorceur G2 (0,500 g, 0,589 mmol) et la 3-bromopyridine (5,7 mL, 59,16 mmol) sont introduits dans un ballon-Schlenk de 50 mL équipé d'un barreau aimanté en boîte à gants. Le ballon-Schlenk est scellé par un septum et sorti de la boîte à gants. Du toluène anhydre et dégazé est introduit (5 mL) et le mélange est mis sous agitation sous argon à température ambiante pendant 10 min. Du pentane (40 mL) est ensuite introduit à l'aide d'une seringue. Un précipité vert commence à se former. Le ballon-Schlenk contenant le solide vert est mis au congélateur pendant 2 h. Le précipité est ensuite filtré, lavé avec du pentane (3×10 mL) et séché sous vide pendant une nuit. Le solide vert obtenu (0,365 g, 70%) est stocké dans une boîte à gants.

RMN ^{1}H (200 MHz, CD_2Cl_2) ; δ (ppm) : 19,09 (s, 1H, Ru=C*H*-C_6H_5), ,7,84-8,80 (m, 8H, Ru-N-C_5H_4Br), 7,65 (d, 2H ortho, Ru=CH-C_6H_5, *J*HH = 7,2 Hz), 7,47 (t, 1H para, Ru=CH-C_6H_5, *J*HH = 7,2 Hz), 7,08 (t, 2H méta, Ru=CH-C_6H_5, *J*HH = 7,2 Hz), 6,81 (m, 4H, C*H*=C(CH_3)), 4,04 (signal large, 4H, N-CH_2-CH_2-N), 2,57 (signal large, 6H, CH_3-C), 2,28 (signal large, 12H, CH_3-C).

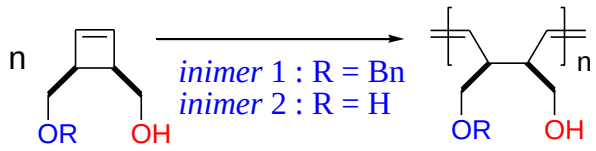
Amorceur de Grubbs 3' (G3')



L'amorceur G2 (0,500 g, 0,589 mmol) et la pyridine (4,8 mL, 59,47 mmol) sont introduits dans un ballon-Schlenk de 50 mL équipé d'un barreau aimanté en boîte à gants. Le ballon-Schlenk est scellé par un septum et sorti de la boîte à gants. Du toluène

anhydre et dégazé est introduit (5 mL) et le mélange est mis sous agitation sous argon à température ambiante pendant 10 min. Du pentane (40 mL) est ensuite introduit à l'aide d'une seringue. Un précipité vert commence à se former. Le ballon-Schlenk contenant le solide vert est mis au congélateur pendant 2 h. Le précipité est ensuite filtré, lavé avec du pentane (3×10 mL) et séché sous vide pendant une nuit. Le solide vert obtenu (0,312 g, 73%) est stocké dans une boîte à gants.
RMN ^{1}H (200 MHz, CD_2Cl_2) ; δ (ppm) : 19,02 (s, 1H, Ru=C*H*-C_6H_5), 8,45 (s, 2H para, Ru-N-C_5H_5), 6,45-7,75 (m, 8H ortho et para, Ru-N-C_5H_5 + 5H, Ru=CH-C_6H_5 + 4H, C*H*=C(CH_3)), 3,7-4,25 (signal large, 4H, N-CH_2-CH_2-N), 2,40-2,80 (signal large, 6H, CH_3-C), 1,7-2,3 (signal large, 12H, CH_3-C).

Synthèse des squelettes poly(1,4-butadiène)s



L'*inimer* (**1** ou **2**) est introduit dans un Schlenk équipé d'un barreau aimanté. La quantité désirée de solvant ($C_2H_4Cl_2$, THF-d_8 ou $CDCl_3$) est introduite à l'intérieur du Schlenk afin d'obtenir la concentration désirée ([*inimer*]$_0$ = 0,1-1 mol.L^{-1}) puis la solution est dégazée sous vide par plusieurs cycles congélation/décongélation. Le Schlenk est placé à la température désirée (25 ou 50°C) dans un bain d'huile thermostaté et sous agitation pendant une dizaine de minutes. Une solution d'amorceur dans le $C_2H_4Cl_2$, THF-d_8 ou $CDCl_3$ anhydre et préalablement dégazé ([A] = 47-190 mmol.L^{-1}) est préparé dans un vial séparé. A l'aide d'une microseringue, la quantité désirée d'amorceur est introduite rapidement et en une seule fois dans le Schlenk contenant la solution d'*inimer* de façon à amorcer la polymérisation. Le mélange réactionnel est agité de 1 à 24 h. Le prélèvement de petites quantités de produit brut est effectué pour différents temps de réaction afin de déterminer la conversion d'*inimer* en poly(1,4-butadiène) et la masse molaire moyenne des chaînes en croissance. La polymérisation est arrêtée par ajout d'un excès d'éthylvinyléther. Les solvants sont éliminés par évaporation sous pression réduite pour les analyses SEC et RMN ^{1}H. Les poly(1,4-butadiène)s bruts sont ensuite dissous dans du DCM (2 mL) et précipités dans du cyclohexane (20 mL), filtrés et séchés pendant une nuit sous vide. Les poly(1,4-butadiène)s obtenus sont analysés par RMN ^{1}H et par SEC.

Poly(1,4-butadiène) **PBu_{86}** ; plastique blanc-marron ; $[\mathbf{1}]_0/[G3]_0$ = 100/1 (*Tableau III-2, Entrée 5*) ; conversion = 86 % ; $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 22 710 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,11. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$) ; δ (ppm) : 7,05-7,40 (signal large, 430H, CH_2-C_6H_5), 5,10-5,70 (signal large, 172H, C*H*=C*H*), 4,00-4,60 (signal large, 172H, CH_2-C_6H_5), 2,95-3,90 (signal large, 344H, CH_2-O-CH_2-C_6H_5 + CH_2-OH), 2,00-2,95 (signal large, 172H, C*H*-CH_2-OH + C*H*-CH_2-O-C_6H_5).

Chapitre IV

Synthèse de poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters par combinaison ROMP / ROP selon la stratégie *grafting from*

Introduction

Les deux stratégies les plus utilisées pour la synthèse de copolymères greffés sont les stratégies *grafting from* et *grafting through*. La stratégie *grafting through* a précédemment été utilisée pour la synthèse de copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters par polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP) de macromonomères poly(ε-caprolactone) (PCL) ou poly(L-lactide) (PLLA) fonctionnalisés par le cyclobutène (CB).[1] Des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters de structure parfaitement définie (dispersité ($Đ_M$) ≤ 1,30) ont ainsi été obtenus. Cependant, cette stratégie conduit à des copolymères greffés présentant des longueurs de squelette limitées à 50 unités poly(1,4-butadiène) (PBu) et donc, à des polymacromonomères présentant des structures en forme d'étoile.

Dans ce chapitre, nous rapportons la synthèse de copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyester à partir de la stratégie *grafting from*, en utilisant la combinaison ROMP/polymérisation par ouverture de cycle (ROP). L'utilisation de la stratégie *grafting from*, qui repose, dans un premier temps, sur la ROMP d'un *inimer* possédant un cycle tendu polymérisable par ROMP et des groupements hydroxyles, puis sur la ROP de monomères lactones à partir de chaque site hydroxyle du squelette PBu, permet d'accéder à des copolymères greffés possédant des squelettes de longueurs plus élevées que lorsque la stratégie *grafting through* est utilisée.[2,3] Des copolymères greffés possédant une topologie en forme de peigne peuvent ainsi être synthétisés. De plus, la stratégie *grafting from* permet également d'obtenir des copolymères greffés avec une forte densité de greffons et un squelette polybutadiène strictement linéaire, possédant une microstructure de type 1,4 par ROMP d'un dérivé CB. Des travaux antérieurs effectués au laboratoire[4] ont ainsi permis d'obtenir, selon cette stratégie, des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-poly(acrylate de *tert*-butyle) possédant des squelettes PBu de degrés de polymérisations moyens ($\overline{DP_n}$) allant jusqu'à 75 et des greffons poly(acrylate de *tert*-butyle) de $\overline{DP_n}$ allant jusqu'à 16 par combinaison de la ROMP et de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP).[5] La stratégie *grafting from* constitue donc une alternative à la synthèse de copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyester par la stratégie *grafting through*, précédemment rapportée.

La ROMP de l'*inimer cis*-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène **1**, en présence d'amorceurs de Grubbs (étudiée au chapitre précédent), nous a permis d'obtenir des squelettes PBu de structure définie et présentant une haute densité de

groupements hydroxyle, sites d'amorçage pour la ROP de l'ε-caprolactone (ε-CL) ou du L-lactide (L-LA). Les squelettes obtenus ont ensuite été utilisés en tant que macroamorceurs pour la ROP de l'ε-CL ou du L-LA, de façon à obtenir des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters. Les propriétés thermiques des copolymères greffés ainsi synthétisés ont ensuite été étudiées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG). Ces architectures macromoléculaires ont également été observées par microscopie à force atomique (AFM) et par microscopie électronique à transmission (TEM).

I. Synthèse de squelettes poly(1,4-butadiène) fonctionnalisés par des groupements hydroxyle

Comme précisé précédemment, la stratégie *grafting from* repose sur la synthèse préalable d'un squelette porteur de sites spécifiques à partir desquels une polymérisation est amorcée dans un second temps. La ROMP de l'*inimer* **1** (*Schéma IV-1*) a été effectuée afin d'obtenir des squelettes PBu fonctionnalisés par des groupements hydroxyle, à partir desquels une ROP de l'ε-CL ou du L-LA pourra être amorcée pour obtenir les greffons PCL et PLLA.

Les ROMPs de l'*inimer* **1** ont été effectuées dans le dichloroéthane ($C_2H_4Cl_2$) à 50°C, en utilisant des rapports initiaux $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ allant de 100 à 500 et une concentration de **1** comprise entre 0,25 $mol.L^{-1}$ et 1 $mol.L^{-1}$, afin d'accélérer la cinétique de polymérisation pour les rapports $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ élevés et d'accéder à des taux de conversion élevés. Les amorceurs de Grubbs 2 (G2) et de Grubbs 3 (G3) ont été utilisés car ils permettent d'accéder à des squelettes de structure contrôlée (*cf* chapitre 3). Les résultats figurent dans le *Tableau IV-1*.

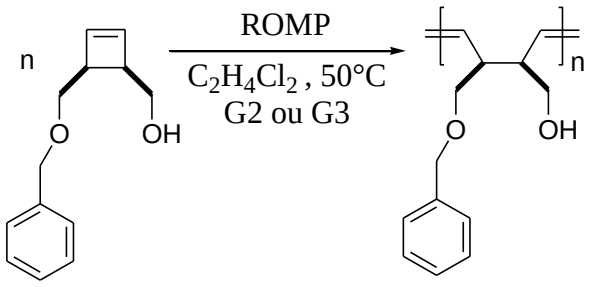


*Schéma IV-1 : ROMP de l'inimer **1** en présence des amorceurs G2 ou G3.*

*Tableau IV-1 : Caractéristiques des PBu synthétisés par ROMP de l'inimer **1** dans le $C_2H_4Cl_2$ à 50°C en présence des amorceurs G2 ou G3.*

Entrée	Amorceur	$[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ [a]	$[\mathbf{1}]_0$ ($mol.L^{-1}$)	Temps (h)	$\overline{M_{n,théo}}$ [b] ($g.mol^{-1}$)	Conv. RMN ^1H [c] (%)	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ [c] ($g.mol^{-1}$)	$Đ_M$ [d]
1	G2	100	0,25	1	18 043	85	19 300	1,14
2	G3	100	0,25	1	17 431	86	22 700	1,11
3	G2	250	0,25	2	40 381	79	48 000	1,23
4	G3	250	0,25	2	36 811	75	45 200	1,14
5	G2	500	1	5	78 631	77	68 900	1,54
6	G3	500	1	5	67 411	66	78 800	1,38

[a] Rapport molaire initial $[inimer]_0/[amorceur]_0$.

[b] $\overline{M_{n,théo}} = ([inimer]_0/[A]_0)*(M_{Inimer}) \times conv. + M_{extr.}$.

[c] Déterminé à partir du spectre RMN ^1H du produit brut obtenu en comparant les intégrations des protons de la double liaison du cyclobutène (CB) de l'*inimer* à δ = 5,95-6,05 ppm et des protons des doubles liaisons des poly(1,4-butadiène)s en croissance à δ = 5,0-5,7 ppm.

[d] Mesurées par SEC dans le THF avec un détecteur indice de réfraction (RI), étalonnage polystyrène (PSt).

Comme observé dans le chapitre 3, des taux de conversions de **1** supérieurs à 75% sont obtenus pour des rapports initiaux $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ = 100 et 250, conduisant à des copolymères greffés de structure définie ($Đ_M$ < 1,25) (*Tableau IV-1, Entrées 1-4* ; *Figure IV-1, A et B*). Lorsque le rapport initial $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ est augmenté à 500, des taux de conversions inférieurs à 80% sont obtenus et cela, même en augmentant la concentration initiale en monomère à 1 mol.L^{-1} (*Tableau IV-1, Entrées 5 et 6*). De plus, les squelettes PBu synthétisés présentent une dispersité élevée ($Đ_M \geq 1{,}38$) due à des réactions de transfert de chaîne conduisant à un chromatogramme, obtenu par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), non symétrique avec une traînée vers les faibles masses molaires (*Figure IV-1, C*). La ROMP de l'*inimer* **1** permet donc de synthétiser des PBus possédant des structures contrôlées pour des rapports initiaux $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ allant jusqu'à 250.

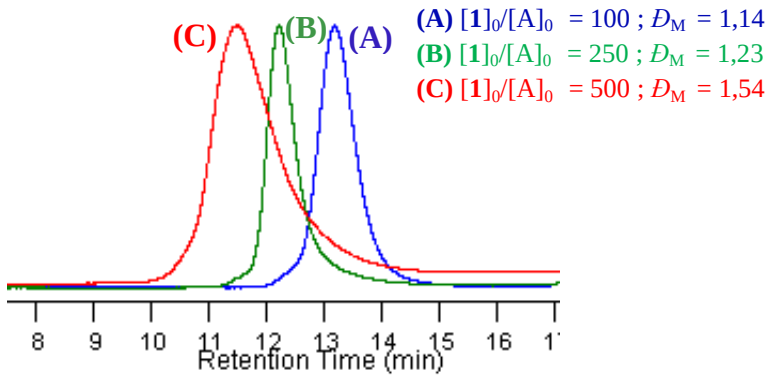


*Figure IV-1 : Chromatogrammes SEC des PBus précipités obtenus à l'issue des ROMPs de **1** à 50°C dans le $C_2H_4Cl_2$ en présence de G2 pour des rapports $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ = **(A)** 100, **(B)** 250 et **(C)** 500 (Tableau IV-1, Entrées 1, 3 et 5).*

Les squelettes obtenus ont été caractérisés par DSC. Les squelettes PBu synthétisés présentent une température de transition vitreuse (T_g) de 43 °C (*Figure IV-2*).

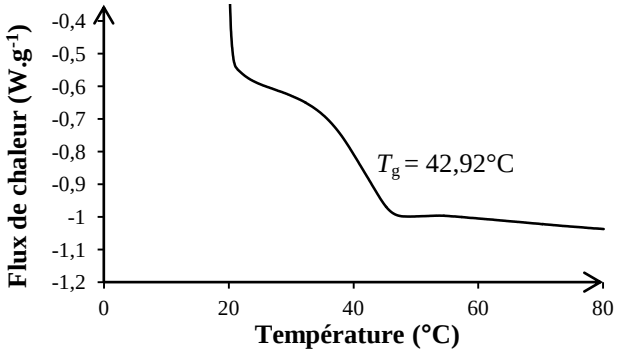
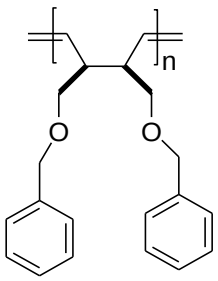
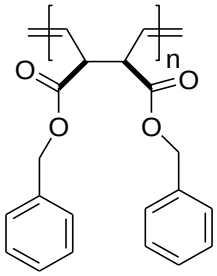


*Figure IV-2 : Thermogramme obtenu en DSC pour le **PBu$_{85}$** (Tableau IV-1, Entrée 1) avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 5 °C.min^{-1}.*

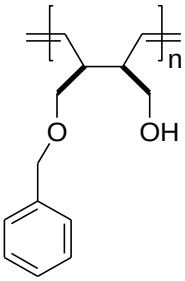
Cette valeur est plus élevée que celles observées pour des PBus de masse molaire moyenne ($\overline{M_n}$) comparables issus de CB 3,4-disubstitués par des fonctions éther ou ester, déterminées par Perrott *et al.*[6], comprises entre -4°C pour un PBu substitué par deux groupements C_6H_5-CH_2-O (PBu(2)) et 21 °C pour le PBu(3), substitué par deux groupements C_6H_5-CH_2-O-C(=O) (*Schéma IV-2*). La valeur plus élevée de la T_g des squelettes PBu(1) par rapport à PBu(2) et PBu(3) est probablement due à la présence des groupements hydroxyle, conduisant à des liaisons hydrogène entre les chaînes macromoléculaires, ayant pour conséquence de réduire la mobilité des chaînes. De plus, aucune influence de la longueur des chaînes macromoléculaires sur la T_g a été observée. Flory *et al.*[7] ont également observé qu'à partir d'une certaine masse molaire, la longueur des chaînes macromoléculaires n'avait pas ou peu d'influence sur la T_g.



PBu(2) : T_g = - 4°C[6]



PBu(3) : T_g = 21°C[6]



PBu(1) : T_g = 43°C (ce travail)

Schéma IV-2 : Structures et températures de transition vitreuse (T_g) des poly(1,4-butadiène)s PBu(2), PBu(3) et PBu(1) obtenus par ROMP de dérivés CB 3,4-disubstitués.

Le comportement thermique des squelettes PBu a également été étudié par ATG sous atmosphère d'argon, afin de déterminer leur température de dégradation (*Figure IV-3*). Les squelettes PBu montrent une seule étape de dégradation, avec des températures de dégradation comprises entre 260°C et 400°C pour des squelettes PBu de masses molaires moyennes déterminées par SEC couplée à un détecteur indice de réfraction ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$) comprises entre 19 300 et 48 000 g.mol^{-1} (*Tableau IV-1, Entrées 1 et 3*). Ce résultat indique qu'il n'y a aucune influence significative de la longueur du squelette sur leur température de dégradation.

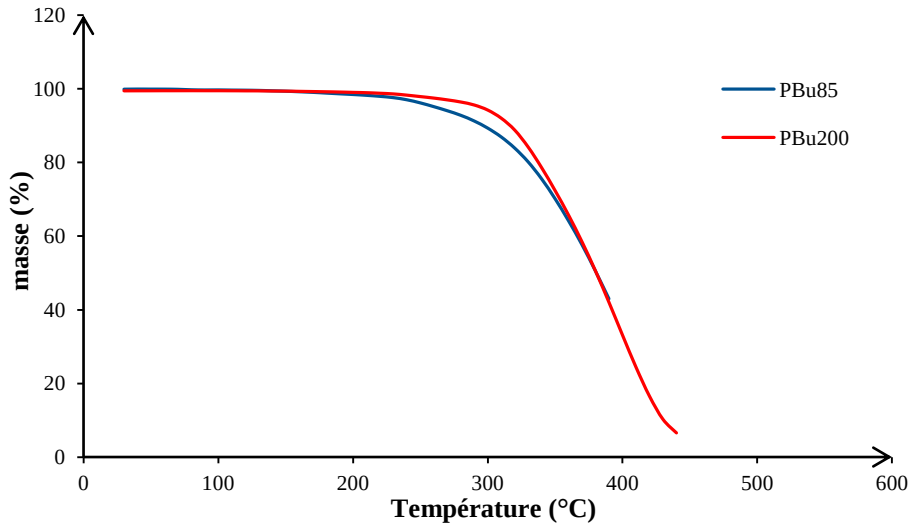
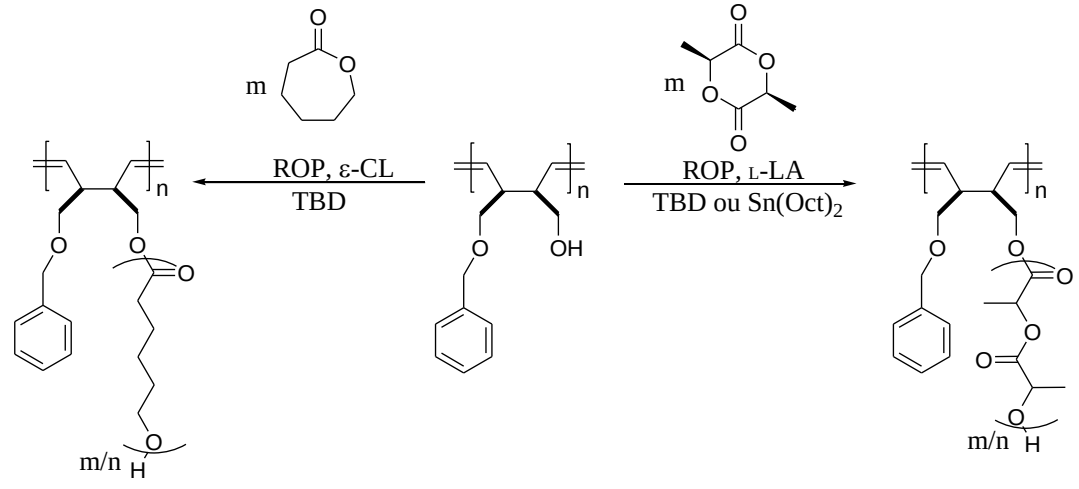


Figure IV-3 : Thermogrammes obtenus en ATG pour le ***PBu$_{85}$*** *et le* ***PBu$_{200}$*** *(Tableau IV-1, Entrées 1 et 3), avec une vitesse de chauffe de 10°C. min^{-1}.*

II. Synthèse des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters

Les PBus fonctionnalisés par un groupement hydroxyle par unité de répétition ont ensuite été engagés en tant que macroamorceurs pour la ROP de l'ε-CL ou du L-LA afin de déclencher la croissance des greffons et d'obtenir des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-PCL (PBu-*g*-PCL) et poly(1,4-butadiène)-*g*-PLLA (PBu-*g*-PLLA) (*Schéma IV-3*).



poly(1,4-butadiène)-*g*-PCL

poly(1,4-butadiène)-*g*-PLLA

Schéma IV-3 : Synthèse des copolymères greffés PBu-g-PCL et PBu-g-PLLA à partir des squelettes PBu, utilisés en tant que macroamorceurs.

II.1. Synthèse de copolymères greffés à greffons PLLA

La ROP du L-LA en utilisant le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBD) comme catalyseur en présence des macroamorceurs PBu a, dans un premier temps, été étudiée. Les résultats obtenus sont regroupés dans le *Tableau IV-2*.

Dans un premier temps, le **PBu$_{85}$** a été engagé comme macroamorceur en ROP du L-LA, en présence du TBD comme catalyseur et en utilisant des rapports initiaux [L-LA]$_0$/[OH]$_0$ de 17/1 et 35/1, respectivement (*Tableau IV-2, Entrées 1 et 2*). Les ROPs ont été effectuées dans le dichlorométhane (DCM) à 25°C. Après 1 h de réaction, les produits bruts obtenus sont analysés par SEC. La présence de deux populations est observée (*Figure IV-4*). La première population, présente aux fortes masses molaires, est attribuée au copolymère greffé PBu-*g*-PLLA. La seconde population est, quant-à-elle, attribuée à la présence d'homopolymères PLLA, dont la formation peut être expliquée par un amorçage secondaire et à la présence de réaction de transestérification. Theryo *et al.*[8] ont observé un phénomène similaire lors de la synthèse de copolymères greffés polycyclooctadiène-*co*-polyoxanorbornène-*g*-poly(DL-lactide). Des analyses par spectrométrie de masse à temps de vol par désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI-TOF) sont effectuées sur cette seconde population.

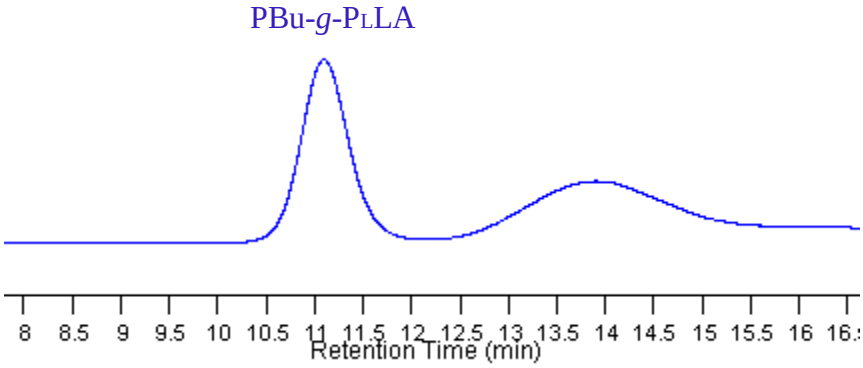


*Figure IV-4 : Chromatogramme SEC du mélange réactionnel issu de la ROP du L-LA, en utilisant le squelette **PBu$_{85}$** comme macroamorceur et le TBD comme catalyseur avec un rapport [L-LA]$_0$/[OH]$_0$ = 35.*

Tableau IV-2 : Caractéristiques des PBu-g-PLLA obtenus par ROP du L-LA à partir des squelettes PBu.

Entrée	Echantillon [a]	$[L\text{-LA}]_0/[OH]_0/[C]_0$ [b]	Catalyseur	Température (°C)	Solvant	Temps (h)	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ [c] ($g.mol^{-1}$)	$Đ_M$ [c]
1	PBu_{85}-*g*-P_LLA_9	16/1/0,16	TBD	25	CH_2Cl_2	1	97 500	1,07
2	PBu_{85}-*g*-P_LLA_{16}	35/1/0,35	TBD	25	CH_2Cl_2	1	194 600	1,07
3	PBu_{85}-*g*-P_LLA_{12}	35/1/1	$Sn(Oct)_2$	110	$C_6H_{14}O_3$	2	120 200	1,06
4	PBu_{200}-*g*-P_LLA_9	35/1/0,35	TBD	25	CH_2Cl_2	1	231 300	1,32

[a)] Pour le nom de l'échantillon, le premier nombre indique le $\overline{DP_n}$ du squelette poly(1,4-butadiène) et le second correspond au $\overline{DP_n}$ des greffons P_LLA, déterminé par RMN ^1H du copolymère greffé purifié en comparant les intégrations des signaux correspondant aux protons aromatiques du groupement Bn à δ = 7,10-7,25 ppm et du groupement méthine du P_LLA à δ = 4,95-5,20 ppm.
[b)] La lettre C correspond à catalyseur.
[c)] Déterminée par SEC dans le THF couplée à un détecteur RI, calibrée avec des polystyrènes (PSt) linéaires standards.

L'analyse par MALDI-TOF du produit brut a permis de confirmer la formation d'homopolymère PLLA au cours de la ROP lorsque le macroamorceur **PBu_{85}** est utilisé. Deux distributions majoritaires espacées par un m/z = 144, correspondant à la masse molaire de l'unité de répétition du L-LA (valeur calculée = 144,04 g.mol^{-1}), sont observées. Le signal le plus intense (*Figure IV-5*) a été détecté à m/z ([M+Na$^+$]) = 2 346,05 correspondant à une chaîne PLLA avec un nombre pair d'unités de répétition lactoyle (C(O)CH(CH$_3$)O) de 32, possédant une extrémité hydroxyle et une extrémité acide carboxylique, ionisé par le sodium (masse isotopique calculée pour $^{12}C_{96}{}^{1}H_{130}{}^{23}Na^{16}O_{65}$ = 2 345,67 g.mol^{-1}). La seconde série (m/z ([M+Na$^+$]) = 2 418,05) correspond à une série analogue enrichie d'un fragment lactoyle du L-LA (masse isotopique calculée pour un nombre d'unités de répétition lactoyle de 33 : $^{12}C_{99}{}^{1}H_{134}{}^{11}Na^{16}O_{67}$ = 2 417,70 g.mol^{-1}), due à des réactions de transestérification intermoléculaires. Deux séries d'intensité plus faible sont également observées. Ces séries correspondent également à des chaînes PLLA avec des nombres pairs et impairs d'unités de répétition lactoyle (C(O)CH(CH$_3$)O) (Δ(m/z) = 144). Les signaux détectés à m/z ([M+Na$^+$]) = 2 368,15 et m/z ([M+Na$^+$]) = 2 440,15 correspondent à des chaînes PLLA possédant un nombre d'unités de répétition lactoyle (C(O)CH(CH$_3$)O) de 32 et 33, respectivement, et possédant chacune une extrémité hydroxyle et une extrémité carboxylate de sodium, ionisé par le sodium (masse isotopique calculée pour $^{12}C_{96}{}^{1}H_{130}{}^{23}Na_2{}^{16}O_{65}$ = 2 368,67 g.mol^{-1} et pour $^{12}C_{99}{}^{1}H_{134}{}^{11}Na_2{}^{16}O_{67}$ = 2 440,69 g.mol^{-1}). Ces chaînes PLLA seraient donc issues, d'après la nature des extrémités, d'un amorçage par de l'eau résiduelle présente dans le squelette PBu et aussi de réactions secondaires de transestérification. Toutes les tentatives pour éliminer l'eau résiduelle dans les squelettes PBu se sont avérées infructueuses. L'utilisation du squelette **PBu_{200}** en tant que macroamorceur pour la ROP du L-LA a également conduit à un mélange de PBu-*g*-PLLA et de PLLA dans des proportions similaires à ce qui est observé à l'issue de la ROP amorcée par le **PBu_{85}**. La ROP du L-LA à partir du macroamorceur **PBu_{85}**, en présence de bis(2-éthylhexanoate) d'étain (Sn(Oct)$_2$) comme catalyseur a également été effectuée (*Tableau IV-2, Entrée 3*). Outre l'obtention de copolymère greffé PBu_{85}-*g*-$PLLA_{12}$, on observe également la formation de PLLA, dans de plus fortes proportions que lorsque les ROP ont été effectuées en présence de TBD, Sn(Oct)$_2$ étant connu pour réagir avec les impuretés présentes dans le milieu.[9]

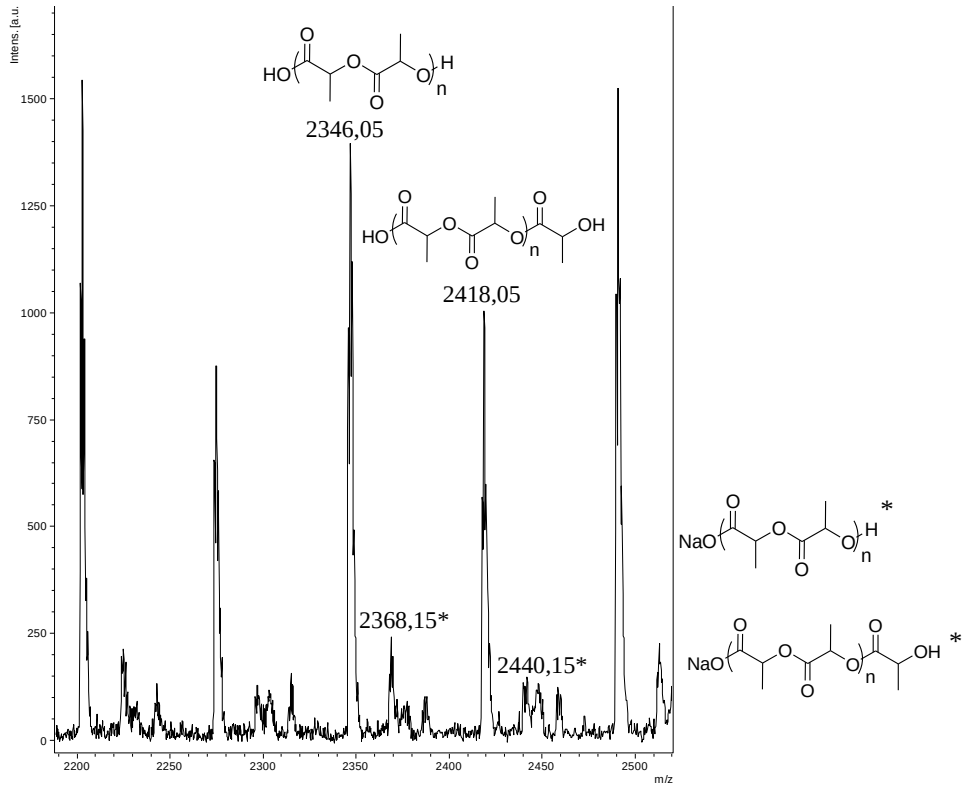


Figure IV-5 : Spectre de masse MALDI-TOF du mélange réactionnel issu de la ROP du L-LA, en utilisant le squelette ***PBu*****$_{85}$** *comme macroamorceur et le TBD comme catalyseur, avec un rapport initial [L-LA]$_0$/[OH]$_0$ = 35 ; matrice : trans-2-[3-(4-tert-butylphényl)-2-méthyl-2-propènylidène]malononitrile + trifluoroacétate de sodium (DCTB + NaTFA).*

Le passage des produits bruts sur une colonne de silice en utilisant le chloroforme comme éluant a permis d'isoler les copolymères greffés PBu-*g*-PLLA. Les analyses SEC après purification montrent des chromatogrammes sans trace d'homopolymère PLLA résiduel (*Figure IV-6*). La superposition des chromatogrammes du squelette PBu de départ et des PBu-*g*-PLLA obtenus après purification montre un déplacement du chromatogramme vers les fortes masses molaires. On observe également que les $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ des PBu-*g*-PLLA augmentent pour des rapports [L-LA]$_0$/[OH]$_0$ croissants, avec un décalage des traces SEC vers les fortes masses molaires (*Figure IV-6, B vs. C*). De plus, les copolymères greffés obtenus présentent des dispersités faibles ($Đ_M \leq 1{,}10$) (*Tableau IV-2, Entrées 1 et 2*). Ces résultats suggèrent que malgré la présence de réactions secondaires d'amorçage et de transestérification, des copolymères greffés PBu-*g*-PLLA de structure définie peuvent être obtenus après purification.

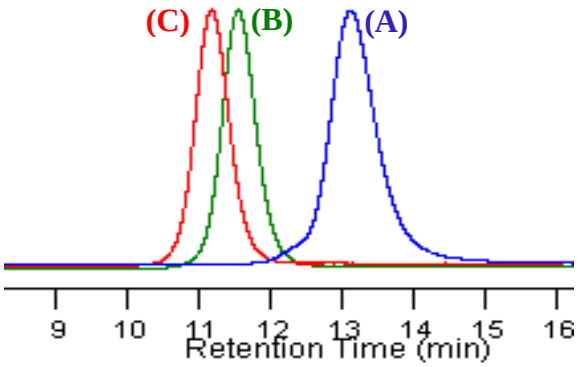


Figure IV-6 : Chromatogrammes SEC du ***(A) PBu$_{85}$*** *(Tableau IV-1, Entrée 1) et des copolymères greffés* ***(B) PBu$_{85}$-g-PLLA$_{9}$*** *(Tableau IV-2, Entrée 1) et* ***(C) PBu$_{85}$-g-PLLA$_{16}$*** *(Tableau IV-2, Entrée 2) après purification.*

Après purification, les copolymères greffés PBu-*g*-PLLA ont été caractérisés par RMN ^{1}H, de façon à déterminer les degrés de polymérisations moyens en nombre ($\overline{DP_{n,RMN}}$) des greffons PLLA. Des $\overline{DP_{n,RMN}}$ compris entre 9 et 16 ont ainsi été calculés en comparant les intégrations des protons aromatiques des groupements benzyle (Bn) (notés (c)) du squelette PBu à δ = 7,10-7,25 ppm et du groupement méthine (notés (a)) du PLLA à δ = 4,95-5,20 ppm (*Figure IV-7*). Des copolymères greffés PBu-*g*-PLLA avec des squelettes de $\overline{DP_n}$ compris entre 85 et 200 et des greffons de $\overline{DP_n}$ allant de 9 à 16 ont ainsi été synthétisés (*Tableau IV-2, Entrées 1-4*).

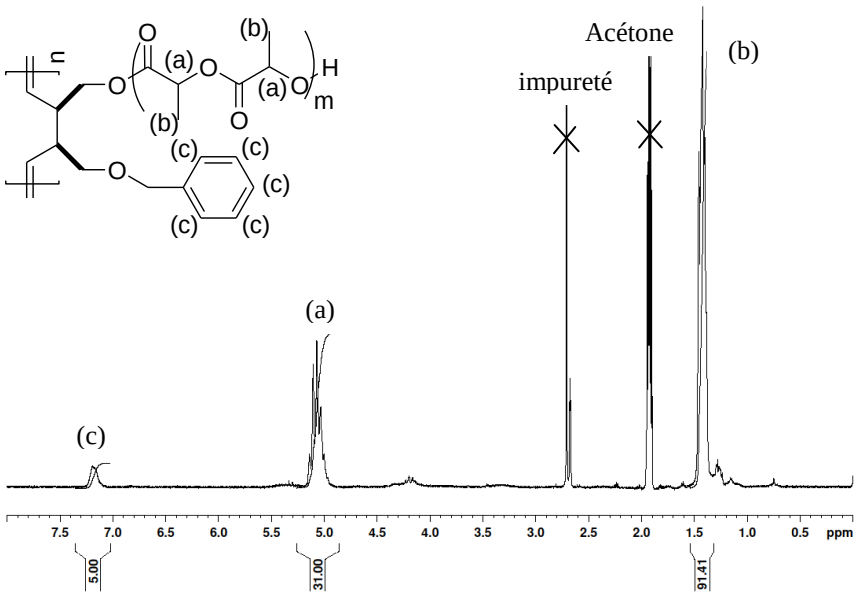


Figure IV-7 : Spectre RMN ^{1}H (200 MHz, Acétone-d_6, 25 °C) du ***PBu$_{85}$-g-PLLA$_{16}$*** *purifié obtenu par ROP du L-LA dans le DCM à 25 °C en utilisant le* ***PBu$_{85}$*** *comme macroamorceur et le TBD comme catalyseur pour un temps de réaction de 1 h (Tableau IV-2, Entrée 2).*

II.2. Synthèse de copolymères greffés à greffons PCL

Les polymérisations par ROP de l'ε-CL à partir des macroamorceurs **PBu$_{85}$** et **PBu$_{200}$** ont également été étudiées. Les polymérisations ont été effectuées à 25°C en présence de TBD et en faisant varier le rapport $[\varepsilon\text{-CL}]_0/[\text{OH}]_0$ de 17/1 à 70/1. Le toluène, solvant précédemment utilisé pour la synthèse des macromonomères PCL (*cf. Chapitre 2*) n'ayant pas permis de solubiliser les macroamorceurs PBu, nous avons choisi le tétrahydrofurane (THF) comme solvant. Les résultats des ROP de l'ε-CL sont regroupés dans le *Tableau IV-3*.

Des conversions de l'ε-CL de 80 à 100 % ont été atteintes pour des temps de polymérisations allant de 4 à 20 h. L'analyse par SEC des produits bruts obtenus montre également la présence d'homopolymère PCL en plus du copolymère greffé PBu-*g*-PCL (*Figure IV-8*). Cependant, nous observons que la quantité de PCL formée à l'issue de la ROP de l'ε-CL est moins importante que la quantité de PLLA obtenue à l'issue de la ROP du L-LA, en raison de la plus faible réactivité de l'ε-CL en ROP par rapport au L-LA, ce qui a pour effet de diminuer les réactions secondaires de transestérification.[10]

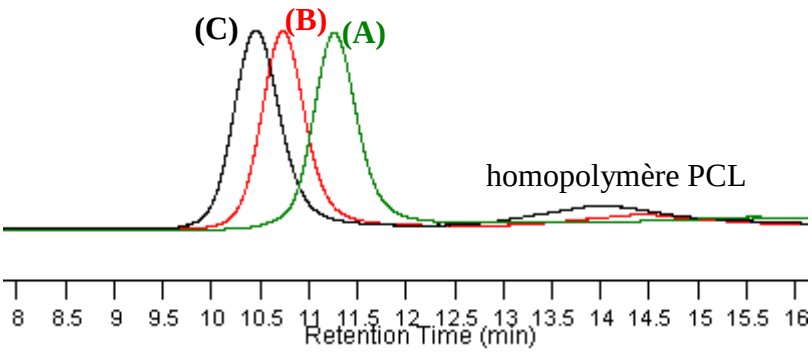


Figure IV-8 : Chromatogrammes SEC du (A) ***PBu$_{85}$-g-PCL$_{18}$*** *brut (Tableau IV-3, Entrée 1), du (B)* ***PBu$_{85}$-g-PCL$_{35}$*** *brut (Tableau IV-3, Entrée 2) et du (C)* ***PBu$_{85}$-g-PCL$_{45}$*** *(Tableau IV-3, Entrée 3), obtenus par ROP de l'ε-CL en utilisant le* ***PBu$_{85}$*** *comme macroamorceur et le TBD comme catalyseur.*

Comme précédemment, le passage des copolymères bruts sur une colonne de silice en utilisant le chloroforme comme éluant a permis d'isoler les copolymères greffés PBu-*g*-PCL. Les analyses SEC après purification montrent des chromatogrammes sans traces d'homopolymères résiduels (*Figures IV-9 et IV-10*). La superposition des chromatogrammes des squelettes PBu de départ et des PBu-*g*-PCL obtenus à l'issue de la ROP met en évidence un déplacement complet des chromatogrammes vers les fortes masses molaires.

Tableau IV-3 : Caractéristiques des PBu-g-PCL obtenus par ROP de l'ε-CL à partir des squelettes PBu en présence de TBD comme catalyseur.

Entrée	Echantillon [a]	Amorceur	$[\varepsilon\text{-CL}]_0/[OH]_0/[TBD]_0$	Solvant	Temps (h)	Conv. [b] (%)	$\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ [c] ($g.mol^{-1}$)	$Đ_M$ [c]
1	PBu_{85}-*g*-PCL_{18}	PBu_{85}	18/1/0,35	THF	4	> 99	128 600	1,11
2	PBu_{85}-*g*-PCL_{35}	PBu_{85}	35/1/0,65	THF	8	> 99	232 400	1,10
3	PBu_{85}-*g*-PCL_{45}	PBu_{85}	70/1/0,65	THF	16	85	296 600	1,11
4	PBu_{200}-*g*-PCL_{18}	PBu_{200}	18/1/0,35	THF	20	> 99	248 700	1,16
5	PBu_{200}-*g*-PCL_{48}	PBu_{200}	70/1/0,65	THF	20	80	423 100	1,35

[a] Pour le nom de l'échantillon, le premier nombre indique le $\overline{DP_n}$ du squelette poly(1,4-butadiène) et le second correspond au $\overline{DP_n}$ des greffons PCL, déterminé par RMN ^1H du copolymère greffé purifié en comparant les intégrations des signaux correspondant aux protons aromatiques du groupement Bn à δ = 7,25-7,45 ppm et le triplet méthylène du groupement CH_2-CH_2-O-C(=O) à δ = 4,02-4,20 ppm.

[b] La conversion de l'ε-CL a été déterminée en comparant les intégrations des signaux correspondants au triplet méthylène du PCL à δ = 4,02-4,20 ppm et au groupement méthylène de l'ε-CL à δ = 4,21 ppm à partir des spectres RMN ^1H des produits bruts.

[c] Déterminée par SEC dans le THF couplée à un détecteur RI, calibrée avec des PSt linéaires standards.

De plus, les $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ des copolymères greffés augmentent pour des rapports $[\varepsilon\text{-CL}]_0/[OH]_0$ croissants et les copolymères greffés obtenus présentent des dispersités faibles ($Đ_M \leq 1{,}35$) (*Tableau IV-3, Entrées 1-5).*

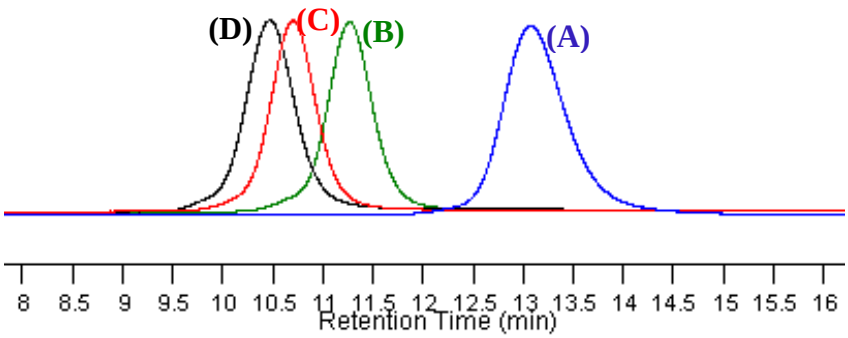


Figure IV-9 : Chromatogrammes SEC du ***(A) PBu$_{85}$*** *(Tableau IV-1, Entrée 1), du* ***(B) PBu$_{85}$-g-PCL$_{18}$*** *(Tableau IV-3, Entrée 1), du* ***(C) PBu$_{85}$-g-PCL$_{35}$*** *(Tableau IV-3, Entrée 2) et du (D)* ***PBu$_{85}$-g-PCL$_{45}$*** *(Tableau IV-3, Entrée 3).*

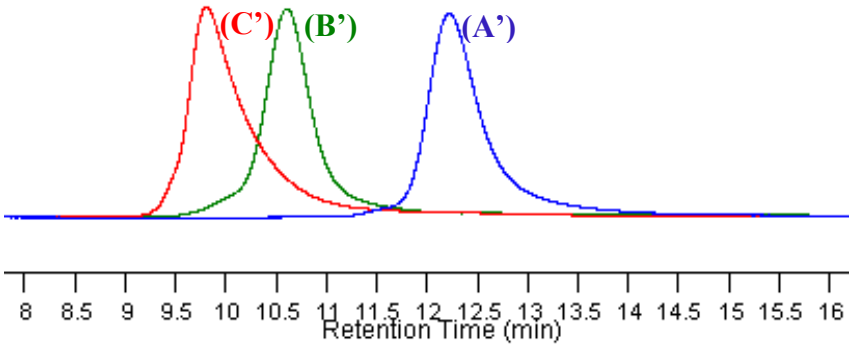


Figure IV-10 : Chromatogrammes SEC du ***(A') PBu$_{200}$*** *(Tableau IV-1, Entrée 3), du* ***(B') PBu$_{200}$-g-PCL$_{18}$*** *(Tableau IV-3, Entrée 4) et* ***(C') PBu$_{200}$-g-PCL$_{48}$*** *(Tableau IV-3, Entrée 5).*

Les copolymères greffés PBu-*g*-PCL ont également été caractérisés par RMN ^{1}H. Les $\overline{DP_{n,RMN}}$ des greffons PCL ont été déterminés en comparant les intégrations des hydrogènes aromatiques des groupements Bn (notés (g)) à δ = 7,25-7,45 ppm et des protons méthylène (notés (e)) $-CH_2CH_2OC(O)$ à δ = 4,02-4,20 ppm (*Figure IV-11*). Des copolymères greffés PBu-*g*-PCL avec des squelettes de $\overline{DP_n}$ compris entre 85 et 200 et présentant des greffons de $\overline{DP_n}$ allant de 18 à 48 ont ainsi été obtenus.

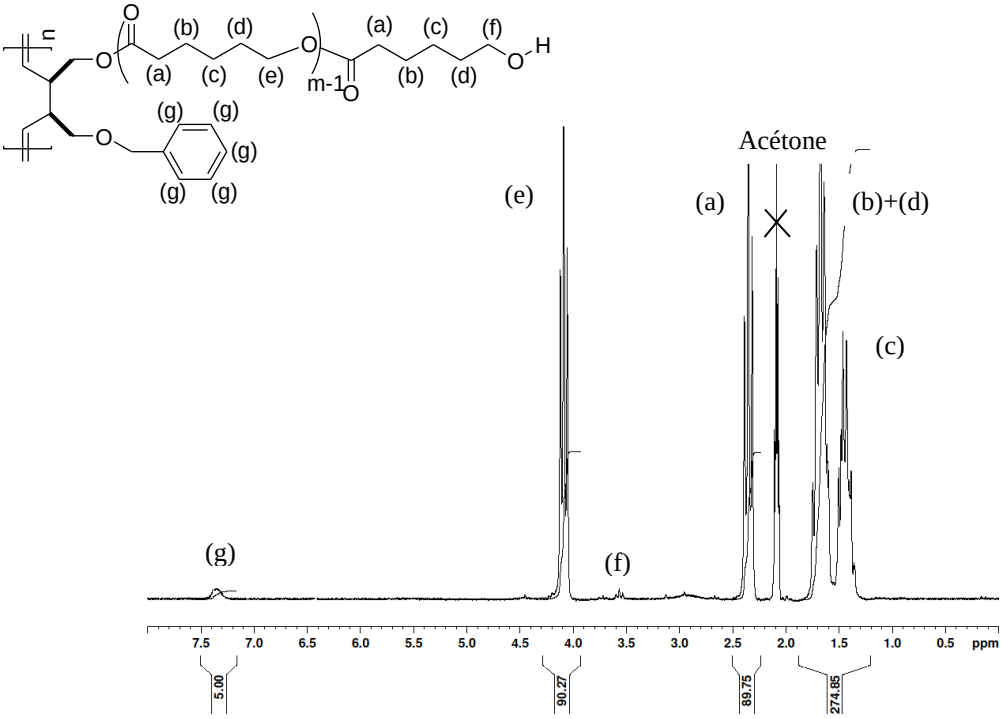


Figure IV-11 : Spectre RMN ^{1}H (200 MHz, Acétone-d_6, 25 °C) du ***PBu$_{85}$-g-PCL$_{45}$*** *purifié obtenu par ROP de l'ε-CL dans le THF à 25 °C en utilisant le* ***PBu$_{85}$*** *comme macroamorceur et le TBD comme catalyseur pour un temps de réaction de 16 h (Tableau IV-3, Entrée 3).*

La masse molaire moyenne en nombre absolue du copolymère greffé **PBu$_{200}$-*g*-PCL$_{48}$** *(Tableau IV-3, Entrée 5)* a été déterminée par SEC couplée à un détecteur de diffusion de la lumière (LS) ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$) (*Figure IV-12*). Une $\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$ de 1 026 000 g.mol^{-1} ($Đ_M$ = 1,26) a été mesurée, valeur proche de celle théorique ($\overline{M_{n,théo}}$ (**PBu$_{200}$-*g*-PCL$_{48}$**)= 1 135 200 g.mol^{-1}), confirmant ainsi la structure attendue du copolymère greffé obtenu.

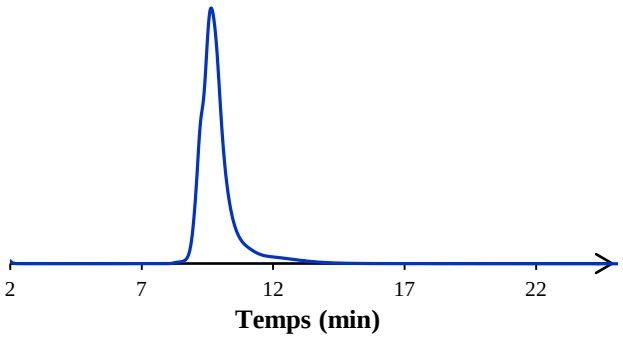


Figure IV-12 : Chromatogramme SEC du ***PBu$_{200}$-g-PCL$_{48}$*** *(Tableau IV-3, Entrée 5) en détection diffusion de la lumière (LS).*

III. Caractérisation des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters par ATG et DSC

Les propriétés thermiques des copolymères greffés PBu-*g*-PLLA et PBu-*g*-PCL obtenus ont été étudiées par DSC et par ATG. Les analyses DSC ont été réalisées en effectuant un premier cycle de chauffage avec une stabilisation pendant 20 minutes à 100 °C pour les PBu-*g*-PCL et 150 °C pour les PBu-*g*-PLLA afin d'effacer toute histoire thermique des échantillons. Les valeurs caractéristiques des polymères ont été mesurées au cours du deuxième cycle de chauffe. Les résultats figurent dans les *Tableaux IV-4 et IV-5* pour les PBu-*g*-PLLA et pour les PBu-*g*-PCL, respectivement.

III.1. Caractérisation des copolymères greffés PLLA

Les propriétés thermiques des copolymères greffés PBu-*g*-PLLA et de leurs analogues linéaires, les macromonomères 1-PLLA et 2-PLLA, synthétisés au chapitre 2 (*cf* page 82 : *Tableau II-1* pour les caractéristiques des macromonomères PLLA) ont, dans un premier temps, été étudiées.

Pour les macromonomères 1-PLLA et 2-PLLA, des T_g comprises entre 32 °C et 45 °C sont observées (*Tableau IV-4, Entrées 1-4*). Ces valeurs sont proches de celles rapportées pour des macromonomères PLLA de $\overline{M_n}$ similaires (comprises entre 33°C et 53°C), fonctionnalisés par une extrémité NB[11] ou encore hepta-1,6-diyne.[12]

La cristallisation et la fusion des chaînes PLLA sont également observées (*Figure IV-13*). Les différents macromonomères présentent des températures de cristallisation (T_c) comprises entre 85 °C et 104 °C et des températures de fusion (T_f) comprises entre 109 °C et 146 °C (*Tableau IV-4, Entrées 1-4*). Des taux de cristallinité autour de 40% ont été également déterminés, en comparant les variations d'enthalpies de fusion (ΔH_f) mesurées des macromonomères PLLA avec celle d'un PLLA 100% cristallin, égale à 93 $J.g^{-1}$.[13] Des valeurs similaires de T_f et ΔH_f sont également observées dans la littérature pour différents macromonomères PLLA.[11,12,14]

L'analyse par DSC d'un copolymère greffé **PBu_{85}-*g*-$PLLA_{16}$** a permis de déterminer une T_g de 41 °C (*Tableau IV-4, Entrée 5, Figure IV-13*). La cristallisation et la fusion des greffons PLLA n'ont, par contre, pas été observées. Ce comportement a déjà été remarqué par Grubbs *et al.*[14] lors de l'analyse par DSC de différents copolymères greffés polynorbornène–*g*-PLLA (PNB-*g*-PLLA). En effet, la fusion des

greffons PLLA n'a pas été observée pour des PNB-*g*-PLLA possédant des greffons de $\overline{M_n}$ inférieures à 5000 g.mol^{-1} ($\overline{DP_{n,RMN}}$ PLLA ≤ 35) Choi *et al.*[12] ont également observé une faible cristallinité pour un copolymère greffé possédant des greffons PLLA ($\overline{DP_{n,RMN}}$ PLLA = 18) et un squelette polyène conjugué, avec une valeur mesurée de ΔH_f égale à 10,3 J.g^{-1}. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle mesurée pour le macromonomère PLLA correspondant (ΔH_f = 52,5 J.g^{-1}).

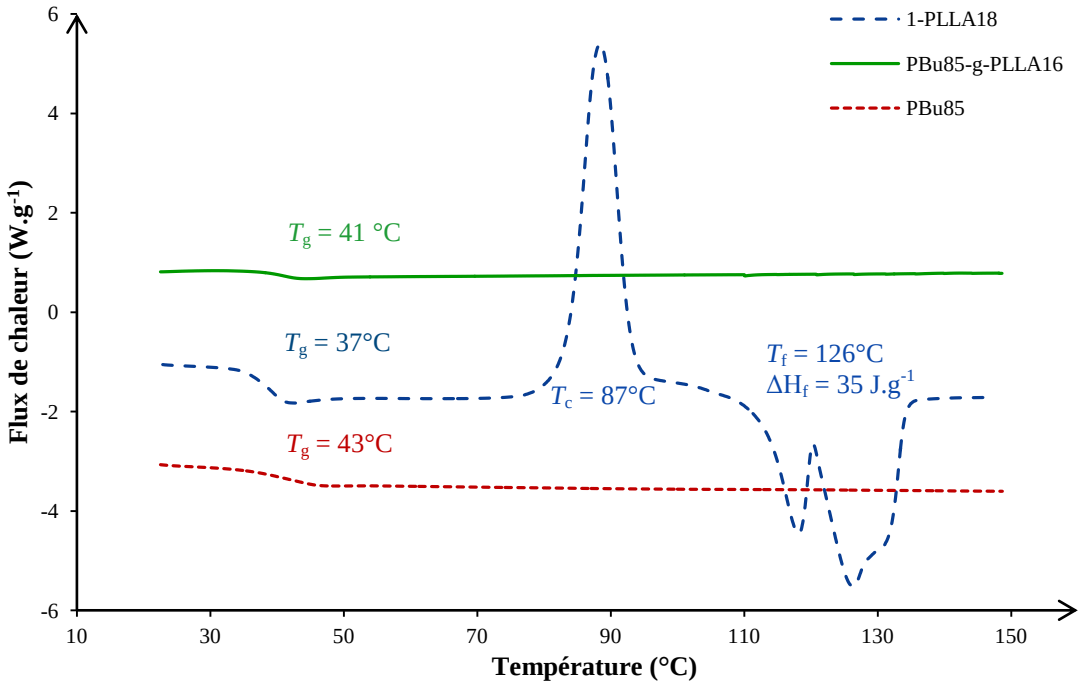


Figure IV-13 : Thermogrammes obtenus en DSC pour le squelette ***PBu$_{85}$*** *(Tableau IV-1, Entrée 1), pour le copolymère greffé* ***PBu$_{85}$-g-PLLA$_{16}$*** *(Tableau IV-4, Entrée 5) et pour le macromonomère* ***1-PLLA$_{18}$*** *(Tableau IV-4, Entrée 1) avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 5 °C.min^{-1}.*

L'analyse par ATG du copolymère greffé **PBu$_{85}$-*g*-PLLA$_{16}$** (*Figure IV-14*) a montré une température de début de dégradation (prise pour une perte de masse de 5%) ($T_{dégradation}$) de 250 °C (*Tableau IV-4, Entrée 5*), comprise entre celle du PLLA ($T_{dégradation}$ = 215 °C) (*Tableau IV-4, Entrée 1)* et celle du squelette PBu ($T_{dégradation}$ = 260 °C) (*Tableau IV-1, Entrée 1).*

Tableau IV-4 : Propriétés thermiques des macromonomères 1-PLLA et 2-PLLA et des copolymères greffés PBu-g-PLLA

Entrée	Echantillon [a]	T_g [b] (°C)	T_c [b] (°C)	T_f [b] (°C)	ΔH_f [b] ($J.g^{-1}$)	$T_{dégradation}$ [c] (°C)	χ_c [d] (%)
1	1-P_LLA_{18}	37	87	126	35	215	37
2	1-P_LLA_{76}	42	97	146	39	- [e]	42
3	2-P_LLA_{20}	41	85	109	32	- [e]	34
4	2-P_LLA_{77}	45	104	143	42	- [e]	45
5	PBu_{85}-*g*-P_LLA_{16}	41	- [e]	- [e]	- [e]	250	- [e]

[a] Pour les macromonomères, le premier chiffre indique l'*inimer* et le second nombre, en indice, indique le nombre d'unités L-LA, déterminé par RMN ^{1}H. Pour les copolymères greffés, le premier nombre indique le $\overline{DP_n}$ du squelette poly(1,4-butadiène) et le second correspond au $\overline{DP_n}$ des greffons P_LLA, déterminé par RMN ^{1}H du copolymère greffé purifié. [b] Mesuré par DSC. [c] Mesurée par ATG pour une perte de masse de 5%. [d] Taux de cristallinité, déterminé à partir de la relation $\chi_c = \Delta H_f / \Delta H_{f\ 100\%\ cristallin}$, où $\Delta H_{f\ 100\%\ cristallin}$ représente la variation d'enthalpie de fusion d'un P_LLA 100% cristallin égale à 93 $J.g^{-1}$.[13] [e] Non déterminé.

Tableau IV-5 : Propriétés thermiques des macromonomères 1-PCL et 2-PCL et des copolymères greffés PBu-g-PCL

Entrée	Echantillon [a]	T_g [b] (°C)	T_c [b] (°C)	T_f [b] (°C)	ΔH_c [b] ($J.g^{-1}$)	ΔH_f [b] ($J.g^{-1}$)	$T_{dégradation}$ [c] (°C)	χ_c [d] (%)
1	1-PCL_{16}	- [e]	29	46	88	88	330	65
2	1-PCL_{38}	-61 [f]	33	51	90	91	350	67
3	1-PCL_{84}	- [e]	37	53	86	85	355	63
4	2-PCL_{19}	- [e]	24	43	75	88	343	65
5	2-PCL_{47}	- [e]	30	51	90	90	355	66
6	2-PCL_{81}	- [e]	34	53	75	77	358	57
7	PBu_{85}-*g*-PCL_{18}	- [e]	16	43	59	60	333	44
8	PBu_{85}-*g*-PCL_{45}	-58 [f]	25	52	69	64	350	47
9	PBu_{200}-*g*-PCL_{18}	- [e]	18	43	76	73	325	54
10	PBu_{200}-*g*-PCL_{48}	-59 [f]	26	52	66	64	354	47

a) Pour les macromonomères, le premier chiffre indique l'*inimer* et le second nombre, en indice, indique le nombre d'unités ε-CL déterminé par RMN ^{1}H. Pour les copolymères greffés, le premier nombre indique le $\overline{DP_n}$ du squelette poly(1,4-butadiène) et le second correspond au $\overline{DP_n}$ des greffons PCL, déterminé par RMN ^{1}H du copolymère greffé purifié. [b] Mesuré par DSC. [c] Mesurée par ATG pour une perte de masse de 5%. [d] Taux de cristallinité, déterminé à partir de la relation $\chi_c = \Delta H_f / \Delta H_{f\ 100\%\ cristallin}$, où $\Delta H_{f\ 100\%\ cristallin}$ représente la variation d'enthalpie de fusion d'un PCL 100% cristallin égale à 140 $J.g^{-1}$.[18] [e] Non déterminé. [f] Mesuré avec un appareil DSC descendant à une température allant jusqu'à -150°C et avec une vitesse de chauffage/refroidissement de 10 °C.min^{-1}.

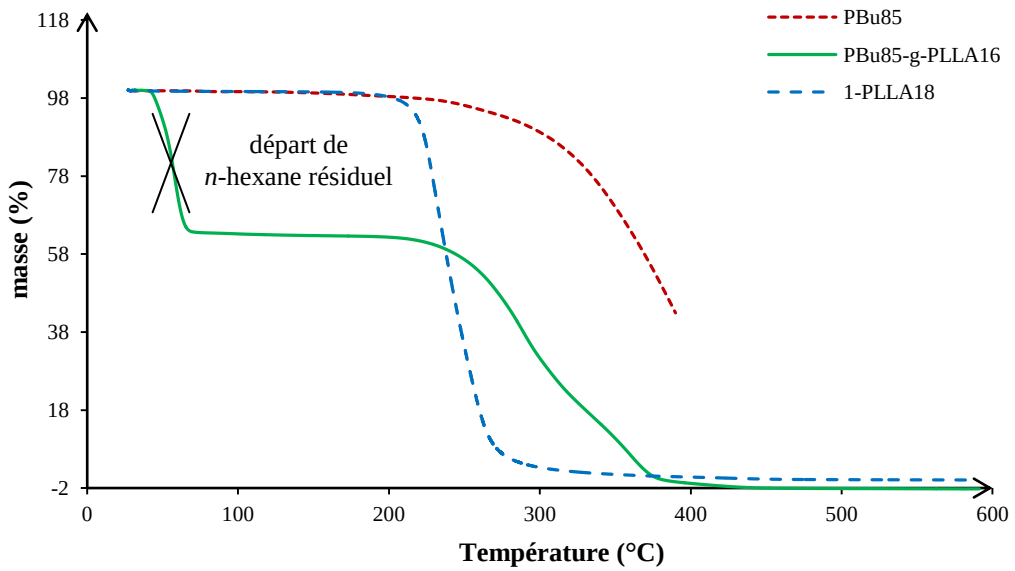


Figure IV-14 : Thermogrammes obtenus en ATG pour le ***PBu$_{85}$*** *(Tableau IV-1, Entrée 1), le* ***PBu$_{85}$-g-PLLA$_{16}$*** *(Tableau IV-4, Entrée 5) et le* ***PLLA$_{18}$*** *(Tableau IV-4, Entrée 1) avec une vitesse de chauffe de 10°C. min^{-1}.*

III.2. Caractérisation des copolymères greffés PCL

Les propriétés thermiques des copolymères greffés PBu-*g*-PCL ont également été étudiées.

Des T_g autour de -60 °C attribuées aux greffons PCL sont observées pour les copolymères greffés **PBu$_{85}$-*g*-PCL$_{45}$** et **PBu$_{200}$-*g*-PCL$_{48}$**, respectivement (*Tableau IV-5, Entrées 8 et 10, Figure S1*)[*]. L'analyse par DSC du macromonomère 1-PCL$_{38}$ (*cf* Chapitre 2, *Tableau II-2*, page 89 pour les caractéristiques des macromonomères PCL) a également été effectuée et a révélé une valeur de T_g de -61 °C (*Tableau IV-5, Entrée 2, Figure S2*), confirmant ainsi que les T_g mesurées pour les copolymères greffés sont celles des greffons PCL. Ces valeurs de T_g sont également en accord avec ce qui est rapporté dans la littérature pour des copolymères greffés à greffons PCL.[15,16]

La cristallisation et la fusion des greffons PCL des copolymères greffés PBu-*g*-PCL ont également été observées (*Figure IV-15*). Des températures de cristallisation (T_c) comprises entre 16 °C et 26 °C et des T_f comprises entre 43 °C et 52 °C ont été

[*] Les T_g des différents polymères ont été mesurées avec un appareil DSC descendant à une température de -150°C et avec une vitesse de chauffage/refroidissement de 10 °C min^{-1}. Les thermogrammes DSC sont présentés en partie expérimentale sur les *Figures S1* et *S2* pour le copolymère greffé **PBu$_{200}$-*g*-PCL$_{48}$** et le macomonomère **1-PCL$_{38}$**, respectivement (voir page 183).

mesurées (*Tableau IV-5, Entrées 7-10*). La T_g du squelette principal n'a pas pu être observée car elle se situe dans la même zone de température que la T_c des greffons PCL (T_g **PBu$_{85}$** = 43°C). Des valeurs de T_f du même ordre de grandeur ont été observées pour des macromonomères PCL possédant un nombre d'unités ε-CL proche de celles des greffons. Par contre, des valeurs de T_c plus faibles sont mesurées pour les greffons PCL des copolymères greffés PBu-*g*-PCL comparativement à leurs analogues linéaires 1-PCL et 2-PCL (*Tableau IV-5, Entrées 1,2 et 4,5 vs Entrées 7-10)*. Ce phénomène a également été observé pour des copolymères greffés polynorbornène-*g*-PCL (PNB-*g*-PCL), comparativement aux macromonomères norbornène-PCL correspondants.[17] Des ΔH_f et des variations d'enthalpie cristallisation (ΔH_c) moins élevées sont également observées pour les copolymères greffés PBu-*g*-PCL par rapport aux macromonomères 1-PCL et 2-PCL, ce qui montre une cristallinité plus faible des copolymères greffés PBu-*g*-PCL comparativement à leurs analogues linéaires. Ceci peut être expliqué par l'architecture bien spécifique des copolymères greffés où les greffons PCL sont isolés, diminuant ainsi leur mobilité et donc leur capacité à cristalliser, par rapport à des chaînes PCL libres. En considérant la ΔH_f d'un PCL 100% cristallin, égale à 140 J.g^{-1},[18] des taux de cristallinité compris entre 57% et 67% et entre 44% et 54% sont déterminés pour les macromonomères PCL et pour les copolymères greffés PBu-*g*-PCL, respectivement. Les différentes grandeurs mesurées pour les différentes transitions thermiques des copolymères greffés PBu-*g*-PCL sont proches de ce qui a été précédemment rapporté dans la littérature, notamment pour des copolymères greffés PNB-*g*-PCL.[15-17,19]

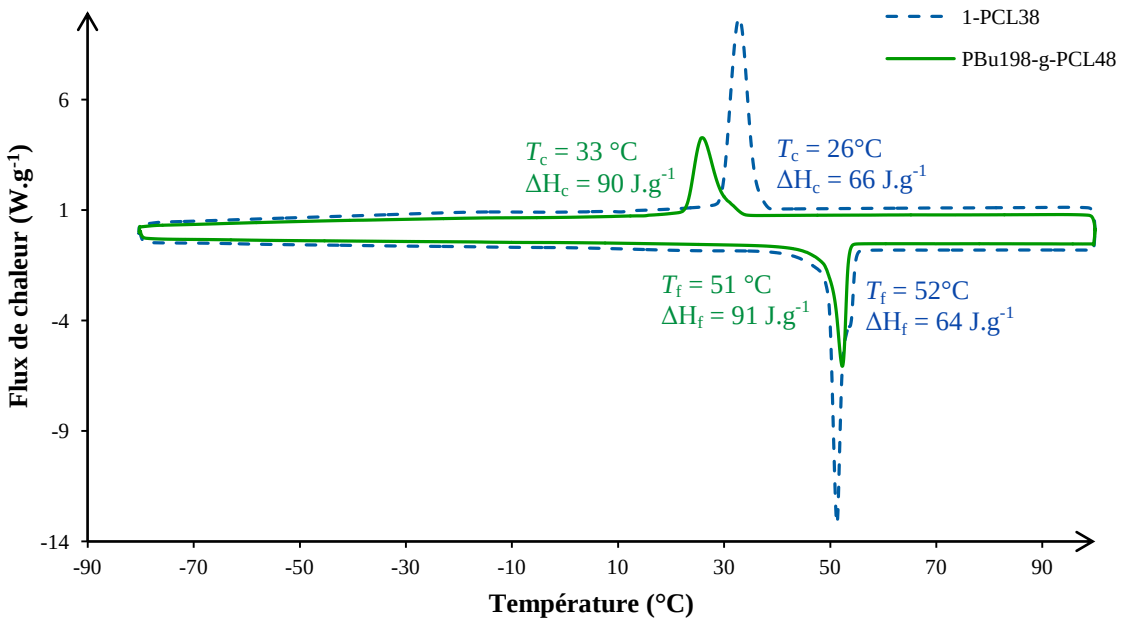


Figure IV-15 : Thermogrammes obtenus en DSC pour le copolymère greffé ***PBu$_{200}$-g-PCL$_{48}$*** *(Tableau IV-5, Entrée 10) et pour le macromonomère* ***1-PCL$_{38}$*** *(Tableau IV-5, Entrée 2) avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 5 °C.min^{-1}.*

L'analyse par ATG des copolymères greffés PBu-*g*-PCL et des macromonomères 1-PCL et 2-PCL a également été effectuée de façon à déterminer leur température de début de dégradation (*Figure IV-16*). Une seule étape de dégradation est observée à des températures comprises entre 325°C et 358°C (*Tableau IV-1*, *Entrées 1-10*), indiquant aucune influence significative de la longueur des chaînes PCL sur la dégradation des copolymères greffés PBu-*g*-PCL et des macromonomères 1-PCL et 2-PCL.

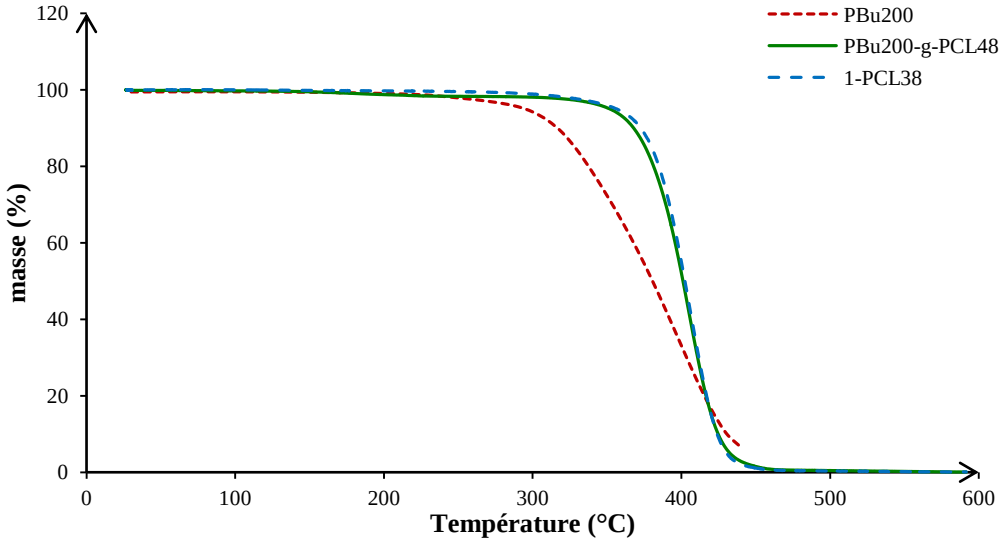


Figure IV-16 : Thermogrammes obtenus en ATG pour le ***PBu$_{200}$*** *(Tableau IV-1, Entrée 3), le* ***PBu$_{200}$-g-PCL$_{48}$*** *(Tableau IV-5, Entrée 10) et le* ***PCL$_{38}$*** *(Tableau IV-5, Entrée 2) avec une vitesse de chauffe de 10°C. min^{-1}.*

IV. Visualisation des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters par microscopie

Les copolymères greffés **PBu$_{85}$-*g*-PLLA$_{16}$** (*Tableau IV-4, Entrée 5*) et **PBu$_{200}$-*g*-PCL$_{48}$** (*Tableau IV-5, Entrée 10*), présentant les masses molaires les plus élevées ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 194 620 g.mol^{-1} et $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 423 130 g.mol^{-1}, respectivement), ont été visualisés par microscopie. Le copolymère greffé **PBu$_{85}$-*g*-PLLA$_{16}$** a été visualisé par AFM. Le copolymère greffé **PBu$_{200}$-*g*-PCL$_{48}$** a, quant-à-lui, été visualisé par TEM, en raison d'une forte adhérence entre le film de copolymère greffé déposé sur la plaque avec la pointe de l'AFM, et ceci, quelle que soit la nature de la plaque utilisée (silicium ou mica), conduisant à la déformation de l'échantillon.

L'analyse du **PBu$_{85}$-*g*-PLLA$_{16}$** par AFM a été effectuée selon la méthode *drop coating*, par dépôt et séchage naturel d'une goutte d'une solution de copolymère greffé (concentration = 0,001 g.L^{-1} dans du DCM) fraîchement préparée sur une plaque de silicium. L'observation de cet échantillon a été réalisée en mode *tapping* (*Figure IV-17*).

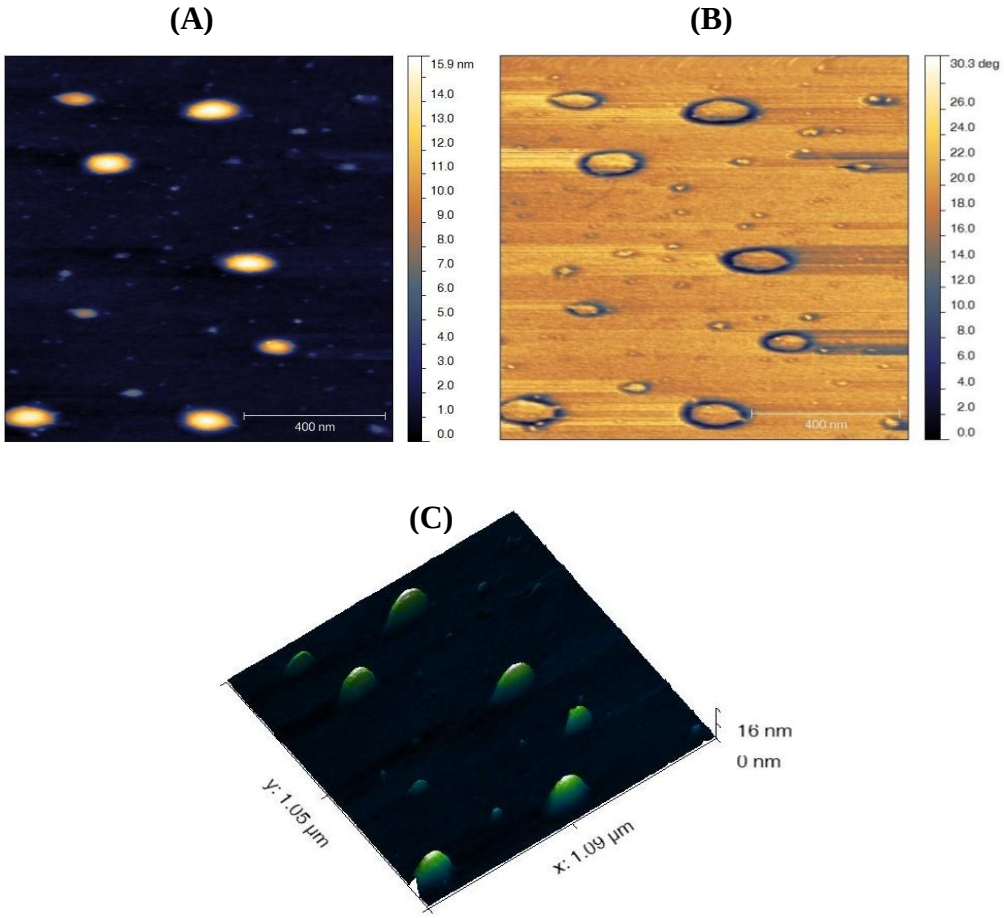


Figure IV-17 : Clichés obtenus par AFM en mode tapping du ***PBu$_{85}$-g-PLLA$_{16}$*** ***(A)*** *mode topographie,* ***(B)*** *mode phase et* ***(C)*** *visualisation 3D.*

L'analyse AFM permet d'observer que le copolymère greffé adopte une morphologie globulaire de taille comprise entre 25 et 30 nm et de hauteur d'environ 15 nm. Les images obtenues en mode phase (sensible aux différences d'adhésion) (*Figure IV-17, B*) montrent que la composition du cœur des structures globulaires est différente de la couronne extérieure. Ceci signifie que le **PBu$_{85}$-*g*-PLLA$_{16}$** s'organise, et des structures de type cœur-écorce peuvent être envisagées. L'analyse AFM du **PBu$_{200}$-*g*-PLLA$_{9}$** (*Tableau IV-2, Entrée 4*), possédant une composition moins élevée en PLLA montre en mode phase un signal différent (*Figure IV-18*). En effet, le contraste entre le cœur et la couronne des amas globulaires est moins clair et l'on voit une zone claire beaucoup plus petite au cœur des amas, suggérant que le PLLA se situe au centre de l'amas et le PBu à l'extérieur.

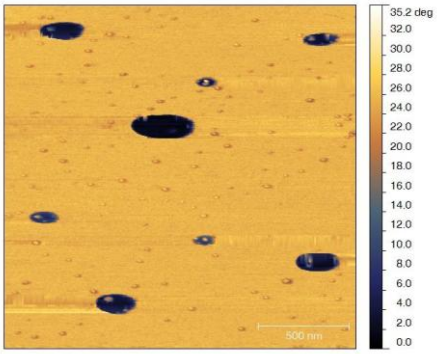


Figure IV-18 : Cliché obtenu par AFM en mode tapping du ***PBu$_{200}$-g-P$_L$LA$_9$*** *: mode phase.*

L'analyse du **PBu$_{200}$-*g*-PCL$_{48}$** par TEM a également été effectuée selon la méthode *drop coating*, par dépôt et séchage naturel de gouttes d'une solution de copolymère greffé (concentration = 1 g.L^{-1} dans du DCM) sur une grille de cuivre recouverte par une membrane de carbone, de façon à former un film polymère à la surface de la grille. Le film de polymère ainsi formé a ensuite été observé (*Figure IV-19*).

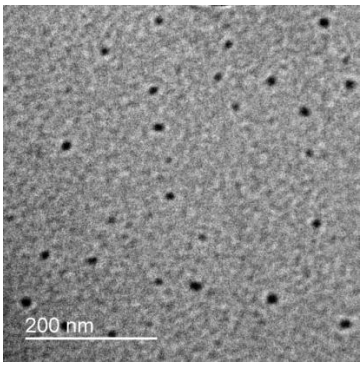


Figure IV-19 : Cliché obtenu par TEM d'un film ***PBu$_{200}$-g-PCL$_{48}$.***

Les clichés TEM ont montré des morphologies sphériques de taille nanométrique, comprises entre 7 et 19 nm (taille moyenne = 14 nm) pour le **PBu$_{200}$-*g*-PCL$_{48}$**. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle du diamètre hydrodynamique (D_H = 21 nm, dispersité = 0,17) mesuré en diffusion dynamique de la lumière (DLS), à partir de la même solution de **PBu$_{200}$-*g*-PCL$_{48}$** (concentration = 1.g.L^{-1} dans le DCM). Des morphologies sphériques ont également été observées par l'équipe de Qiao[17] pour des copolymères greffés **PNB$_{200}$-*g*-PCL$_{20}$**.

Conclusion

La synthèse de copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyester a été étudiée selon la stratégie *grafting from*.

Des squelettes PBu de $\overline{DP_n}$ allant de 85 à 200 ($Đ_M \leq 1{,}23$) et fonctionnalisés par un groupement hydroxyle par unité de répétition du squelette PBu ont été synthétisés par ROMP de l'*inimer* CB 3,4-disubstitué *cis*-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène **1,** en présence des amorceurs G2 ou G3**.**

Les squelettes PBu obtenus ont ensuite été utilisés pour amorcer la ROP du L-LA ou de l'ε-CL, en présence de TBD comme catalyseur. A l'issue des ROP, des copolymères greffés PBu-*g*-PLLA possédant des $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ allant de 97 500 à 231 300 g.mol^{-1} ($\overline{DP_n}$ (PBu) = 85 ; $9 \leq \overline{DP_n}$ (PLLA) ≤ 16 ; $Đ_M \leq 1{,}14$) et des copolymères greffés PBu-*g*-PCL de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ allant de 128 600 à 423 100 g.mol^{-1} ($85 \leq \overline{DP_n}$ (PBu) ≤ 200 ; $18 \leq \overline{DP_n}$ (PCL) ≤ 45 ; $Đ_M \leq 1{,}35$) ont été obtenus. La présence d'homopolymères polyester a également été observée, conséquence d'un amorçage secondaire et de réactions de transfert de chaîne, causées par la présence de traces résiduelles d'eau dans les squelettes PBu qui n'ont pas pu être éliminées. Le passage des mélanges PBu-*g*-PLLA/PLLA et PBu-*g*-PCL/PCL obtenus sur une colonne de silice en utilisant le $CHCl_3$ comme éluant a permis d'isoler les copolymères greffés PBu-*g*-PLLA et PBu-*g*-PCL. La stratégie *grafting from* nous a donc permis d'accéder à des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyester présentant des $\overline{M_n}$ plus élevées que celles obtenues lorsque la stratégie *grafting through* a été utilisée (*cf* Chapitre 2). Cette méthode s'avère donc être la méthode la plus judicieuse pour la synthèse de copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyester de haute masse molaire, et constitue ainsi une stratégie complémentaire à la stratégie *grafting through*.

Les copolymères greffés PBu-*g*-PLLA et PBu-*g*-PCL obtenus ont ensuite été caractérisés par DSC et par ATG. Des différences de comportement entre les copolymères greffés PBu-*g*-PLLA/PBu-*g*-PCL et les macromomères PLLA/PCL ont été observées. Les copolymères greffés se sont notamment montrés être beaucoup moins cristallins que leurs analogues linéaires, en raison de l'isolement des greffons PCL/PLLA ayant, pour conséquence, de réduire leur mobilité et donc leur capacité à cristalliser.

L'analyse de copolymères greffés PBu-*g*-PLLA et PBu-*g*-PCL par AFM et par TEM, respectivement, a révélé que les copolymères greffés adoptaient une morphologie sphérique. L'organisation du copolymère greffé **PBu_{85}-*g*-P_LLA_{16}** a également pu être mise en évidence, le cœur des structures globulaires présentant une composition différente de celle de la couronne extérieure.

Références

[1] Leroux, F.; Montembault, V.; Pascual, S.; Guérin, W.; Guillaume, S.; Fontaine, L. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3476.
[2] Jha, S.; Dutta, S.; Bowden, N. B. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4365.
[3] Yoo, J.; Runge, B.; Bowden, N. B. *Polymer* **2011**, *52*, 2499.
[4] Morandi, G.; Pascual, S.; Montembault, V.; Legoupy, S.; Delorme, N.; Fontaine, L. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6927.
[5] Pyun, J.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 1043.
[6] Perrot, M. G.; Novak, B. M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1817.
[7] Flory, P. J.; Fox Jr., T. G. *J. Appl. Phys.* **1950**, *21*, 581.
[8] Theryo, G.; Jing, F.; Pilet, L. M.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7394.
[9] Bero, M.; Czapla, B.; Dobrzynski, P.; Janeczek, H.; Kasperczyk J. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 911.
[10] Lohmeijer, B. G. G.; Pratt, R. C.; Leibfarth, F.; Logan, J. W.; Long, D. A.; Dove, A. P.; Nederberg, F.; Choi, J.; Wade, C.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8574.
[11] Li, A.; Li, Z.; Zhang, S.; Sun, G.; Policarpio D. M.; Wooley, K. L. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 241.
[12] Kang, E.-H.; Lee, I.-H.; Choi, T.-L. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1098.
[13] Pyda, M.; Bopp, R. C.; Wunderlich, B. *J. Chem. Thermodynamics* **2004**, *36*, 731.
[14] Sveinbjörnsson, B. R.; Miyake, G. M.; El-Batta A.; Grubbs, R. H. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 26.
[15] Lecomte, P.; Mecerreyes, D.; Dubois P.; Demonceau, A.; Noels A. F.; Jérôme R. *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 631.
[16] Mecerreyes, D.; Dahan D.; Lecomte, P.; Dubois P.; Demonceau, A.; Noels A. F.; Jérôme R. *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2447.
[17] Fu, Q.; Ren, J. M.; Qiao, G. G. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 343.
[18] Avella, M.; Errico, M. E.; Laurienzo, P.; Martuscelli, E.; Raimo, M.; Rimedio, R. *Polymer* **2000**, *41*, 3875.
[19] Yang, D.; Huang, W.; Yu, J.; Jiang, J.; Liya, Z.; Xie, M. *Polymer* **2010**, *51*, 5100.

Partie expérimentale

Produits utilisés

Tous les produits ont été achetés chez Aldrich, sauf indication contraire.

Solvants

Le tétrahydrofurane (THF, > 99,8%) et le dichlorométhane (DCM, qualité pour CLHP, Fisher Chemical) sont séchés sur les stations de solvants secs GT S 100. Le 1,2-dichloroéthane ($C_2H_4Cl_2$, > 99%, Merck Schuchardt) et le toluène (99,9%) sont placés sur CaH_2 puis distillés. Le cyclohexane (99,8%, Quaron) est fraîchement distillé avant utilisation, le chloroforme ($CHCl_3$, > 99,8%), le di-(2-méthoxyéthyl)éther ($C_6H_{14}O_3$, anhydre 99,5%), le pentane (≥ 99,0%), le *n*-hexane (> 97,0%), l'acétone deutéré (Acétone-d_6, 99,80%, Euriso-top), le dichlorométhane deutéré (CD_2Cl_2, 99,6%, Euriso-top) et le chloroforme deutéré ($CDCl_3$, > 99%, Euriso-top) sont utilisés sans purification préalable.

Amorceurs

L'amorceur de Grubbs 3 est synthétisé selon le protocole décrit au chapitre 3 (*cf* page 147). L'amorceur de Grubbs de deuxième génération (G2, 98%), le 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] déc-5-ène (TBD, 98%) et le bis(2-éthylhexanoate) d'étain ($Sn(Oct)_2$, 95%) sont utilisés sans purification préalable.

Inimers et autres produits

La synthèse de l'*inimer cis*-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène **1** est décrit dans la partie expérimentale du chapitre 2 (*cf* pages 109-111). Le L-lactide (L-LA, 98%) a été recristallisé dans du toluène trois fois avant utilisation. L'ε-caprolactone (ε-CL, 99%, Acros) est placé puis distillé sur CaH_2. La 3-bromopyridine (99%), l'acide acétique (98,0%, Merck), l'éthylvinyléther (99%, Acros), le trans-2-[3-(4-*tert*-butylphényl)-2-méthyl-2-propènylidène]malononitrile (DCTB, ≥ 98%), le trifluoroacétate de sodium (NaTFA, 98%) et le gel de silice pour chromatographie (SiO_2, de 0,035-0,070 mm, 60 Å, Acros Organics) sont utilisés sans traitement préalable.

Méthodes d'analyses

Résonance magnétique nucléaire du proton

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^{1}H) ont été enregistrés sur des appareils Bruker Avance 400 (200 MHz) et Bruker AC-400 (400 MHz). Les déplacements chimiques (δ) sont indiqués en parties par million (ppm) par rapport aux solvants deutérés. Les conversions des *inimers* en poly(1,4-butadiène) ont été déterminées en comparant les intégrations des protons de la double liaison du cyclobutène (CB) des *inimers* à δ = 5,95-6,05 ppm et des protons des doubles liaisons des chaînes poly(1,4-butadiène)s en croissance à δ = 5,0-5,7 ppm. Les degrés de polymérisations moyens en nombre des greffons PLLA sont déterminés par RMN ^{1}H ($\overline{DP_{n,RMN}}$) par comparaison des intégrations des protons aromatiques des groupement Bn du squelette PBu à δ = 7,10-7,25 ppm (5 × H × $\overline{DP_n}$ (PBu)) et des protons méthine du PLLA à δ = 4,95-5,20 ppm (2 × H × $\overline{DP_n}$ (PLLA) × $\overline{DP_n}$ (PBu)). De la même façon, les $\overline{DP_{n,RMN}}$ des macromonomères PCL sont déterminés par comparaison des intégrations des protons des groupement Bn du squelette PBu à δ = 7,25-7,45 ppm (5 × H × $\overline{DP_n}$ (PBu)) et des protons méthylène du PCL à δ = 4,02-4,20 ppm (2 × H × $\overline{DP_n}$ (PCL) × $\overline{DP_n}$ (PBu)). Les conversions de l'ε-CL sont déterminées par le rapport $Int_{PCL}/[Int_{PCL} + Int_{\varepsilon\text{-CL}}]$ à partir des spectres RMN ^{1}H des échantillons de PCL bruts, en utilisant les signaux des protons méthylène de l' ε-CL à δ = 4, 30 ppm et des protons méthylène du PCL à δ = 4,02-4,20 ppm.

Chromatographie d'exclusion stérique

Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été effectuées sur un appareil équipé d'un injecteur automatique SpectraSYSTEM AS1000, d'une pompe SpectraSYSTEM P1000, d'une précolonne (Polymer Laboratories, PL gel 5µm Guard, 50×7,5 mm) suivie de deux colonnes (Polymer Laboratories, PL gel 5 µm MIXED-D 2×300×7,5 mm) et d'un détecteur RI (SpectraSYSTEM RI-150). Le THF est utilisé comme éluant avec un débit de 1 mL/min à 35°C. L'étalonnage est assuré par des étalons polystyrène dont la gamme de masses molaires au pic s'étend de 580 g.mol^{-1} à 483 000 g.mol^{-1}. Les masses molaires moyennes en nombre ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$) et les dispersités ($Đ_M = \overline{M_{w,SEC}^{RI}}/\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$) ont été calculées en utilisant le logiciel PL Cirrus.

Chromatographie d'exclusion stérique triple détection

Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été effectuées sur un appareil équipé d'un injecteur automatique Shimadzu SIL-20A, d'une pompe SIL-20AHT, de deux colonnes (Polymer Laboratories, PL gel 5 µm MIXED-D

2×300×7,5 mm) et des détecteurs indice de réfraction (RID10A, Shimadzu) et diffusion de la lumière (LS) (Wyatt, miniDAWN TREOS), fonctionnant à trois angles de diffusion (49°, 90°, 131°) et à une longueur d'onde de 658 nm. Les échantillons ont été analysés dans le THF à température ambiante en utilisant un débit de 1 mL min^{-1}. Les masses molaires moyennes en nombre ($\overline{M_{n,SEC}^{LS}}$), en poids ($\overline{M_{w,SEC}^{LS}}$) et la dispersité ($Đ_M = \overline{M_{w,SEC}^{RI}}/\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$) ont été calculées à partir du détecteur LS (logiciel ASTRA) en utilisant le dn/dc = 0,0789 ml.g^{-1} pour le **PBu_{200}-*g*-PCL_{48}.** Le dn/dc a été mesuré dans le THF pour des concentrations en **PBu_{200}-*g*-PCL_{48}** allant de 1 à 5 g.L^{-1} à l'aide déterminé à partir d'un appareil OptiLab rEX (Wyatt, λ_0 = 658 nm).

Spectrométrie de masse MALDI-TOF

L'analyse par spectrométrie de masse Matrix-Assisted Laser Désorption Ionisation-Time Of Flight (MALDI-TOF) a été réalisée sur un spectromètre Bruker Bifflex III, équipé d'un laser à azote fonctionnant à 337 nm. Les spectres ont été enregistrés en mode linéaire avec une tension d'accélération de 19 kV et un délai de 200 ns. Les spectres et les données ont été analysés à l'aide du logiciel Bruker Xtof. Les échantillons ont été préparés par dissolution de la matrice (trans-2-[3-(4-*tert*-butyl-phényl)-2-méthyl-2-propènylidène]malononitrile (DCTB) dans le DCM (30 mg.mL^{-1}), qui est ensuite mélangé avec le polymère (2 mg.mL^{-1}) avec un rapport de 1/50 (v/v). Une partie de cette solution (1 µL) est déposée sur une couche mince de trifluoroacétate de sodium (TFA) dans de l'acétone (concentration 19 mg.mL^{-1}) qui agit comme agent de cationisation.

Microscopie à force atomique

Les analyses par microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées en collaboration avec le Dr. N. Delorme (Université du Maine), sur un appareil AGILENT 5500 AFM Microscope en mode *tapping*. Les pointes utilisées sont des "silicon tip" (Nanoworld-Arrow NCR) possédant une constante de raideur de 42 N.m^{-1}. Les échantillons sont déposés sur une plaque de silicium par *drop coating* (dépôt et séchage naturel d'une goutte d'une solution de copolymère greffé fraîchement préparée, concentration = 0,001 g.L^{-1} dans du DCM sur une plaque de silicium ou une plaque de mica).

Microscopie électronique à transmission

Les analyses par microscopie électronique à transmission (TEM) ont été réalisées en collaboration avec le Dr. N. Haneche (Université du Maine). L'appareil utilisé est un JEOL 2010, avec un potentiel d'accélération de 200 kV. Plusieurs gouttes de solutions

diluées de copolymère greffé (concentration = 1 $g.L^{-1}$ dans du DCM) sont déposées sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. La grille est ensuite séchée à l'air libre avant observation.

Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur un appareil Q500 TA Instruments. Les échantillons sont chauffés de 20 °C à 600 °C avec une vitesse de chauffage de 10 $°C.min^{-1}$ sous un flux d'azote (débit = 90 $mL.min^{-1}$).

Analyse calorimétrique différentielle

Les analyses calorimétriques différentielles (DSC) ont été effectuées à l'aide d'un appareil DSC Q100. Les échantillons sont tout d'abord stabilisés à 20°C pendant 5 min, puis chauffés jusqu'à 100°C (PBu-*g*-PCL) ou 150°C (PBu-*g*-PLLA) et stabilisé à 100 ou 150 °C pendant 20 min. Les échantillons sont ensuite refroidis à -80°C et chauffés à nouveau jusqu'à 200 °C. La vitesse de chauffage/refroidissement est de 5°C min^{-1}.

La mesure des T_g du macromonomère **1-PCL$_{38}$** et des copolymères greffés **PBu$_{85}$-*g*-PCL$_{45}$** et **PBu$_{200}$-*g*-PCL$_{48}$** ont été réalisées en collaboration avec le Dr. V. Lapinte (Institut Charles Gerhardt, Montpellier) sur un appareil DSC1 (Mettler Toledo). Les échantillons sont tout d'abord stabilisés à 25 °C pendant 10 min, puis chauffés jusqu'à 100 °C et stabilisés à 100 °C pendant 20 min. Les échantillons sont ensuite refroidis à -150 °C et chauffés à nouveau jusqu'à 100 °C. La vitesse de chauffage/refroidissement est de 10°C.min^{-1}. Les thermogrammes du macromonomère **1-PCL$_{38}$** et du copolymère greffé **PBu$_{200}$-*g*-PCL$_{48}$** sont présentés sur les *Figures S1* et *S2* (page suivante).

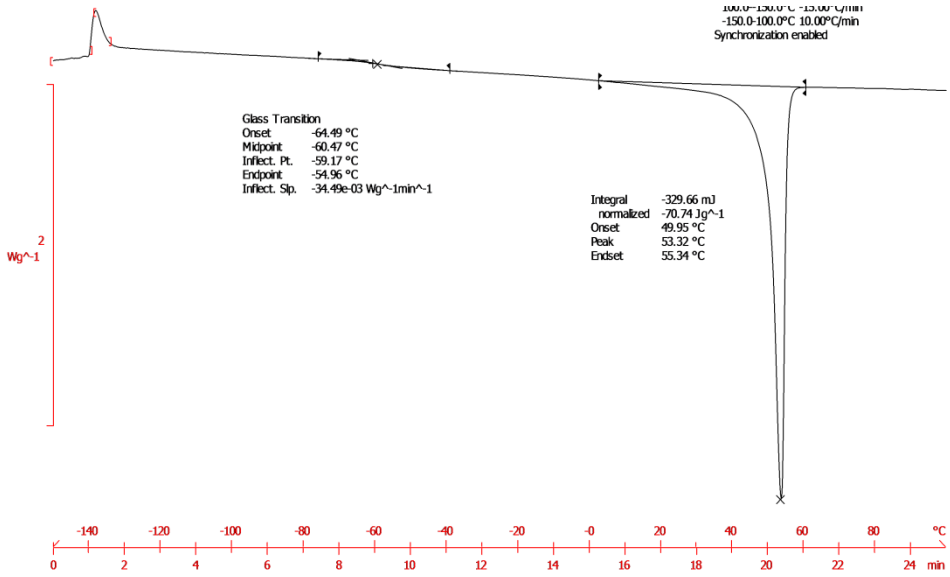


Figure S1 : Thermogramme obtenu en DSC pour le copolymère greffé ***PBu$_{200}$-g-PCL$_{48}$*** *(Tableau IV-5, Entrée 10) avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10 °C.min^{-1}.*

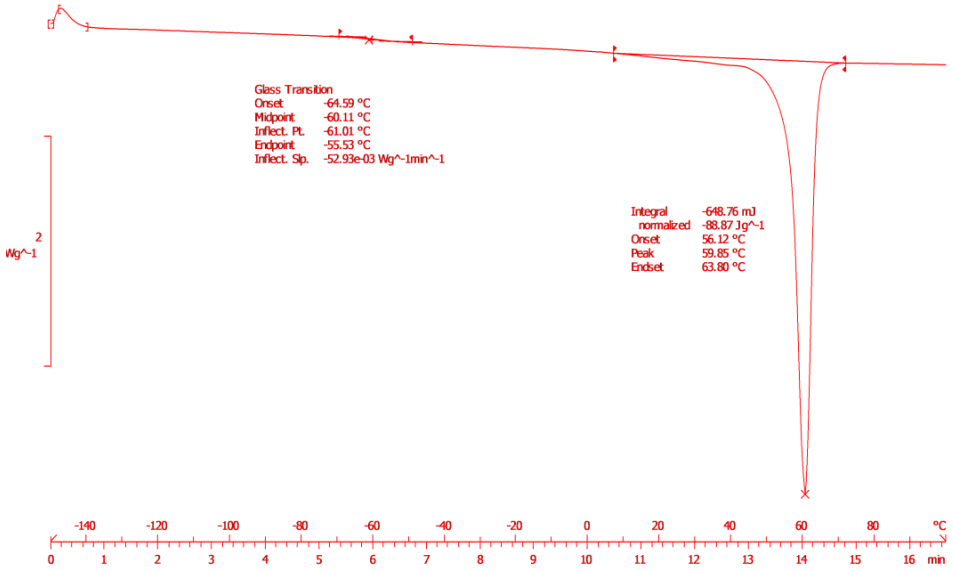


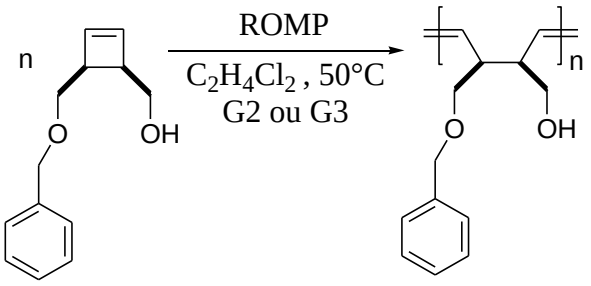
Figure S2 : Thermogramme obtenu en DSC pour le macromonomère ***1-PCL$_{38}$*** *(Tableau IV-5, Entrée 2) avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10 °C.min^{-1}.*

Diffusion dynamique de la lumière

Les mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS) ont été effectuées avec un appareil Nanosizer ZS (Malvern) à une longueur d'onde de 633 nm. Les mesures sont réalisées à un angle de 173° et la méthode d'analyse utilisée est la méthode CONTIN. Les solutions de copolymères greffés dans le DCM (concentration = 1 g.L^{-1}) sont

préalablement filtrées sur des membranes possédant des pores de taille de 0,22µm avant d'être analysées à une température de 25°C.

Synthèse du squelette poly (*cis*-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène) (PBu)

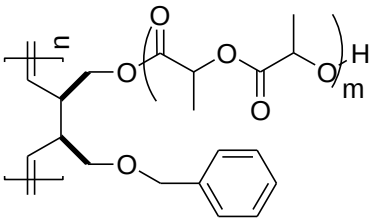


L'*inimer* **1** est introduit dans un Schlenk équipé d'un barreau aimanté. La quantité désirée de solvant $C_2H_4Cl_2$ est introduite à l'intérieur du Schlenk afin d'obtenir la concentration désirée ($[inimer]_0$ = 0,1 - 1 mol.L^{-1}) puis la solution est dégazée sous vide par plusieurs cycles congélation/décongélation. Le Schlenk est placé à une température de 25 °C dans un bain d'huile thermostaté et sous agitation pendant une dizaine de minutes. Une solution d'amorceur (G2 ou G3) dans $C_2H_4Cl_2$ anhydre et préalablement dégazé ($[A]_0$ = 47 – 190 mmol.L^{-1}) est préparée dans un pilulier séparé. A l'aide d'une microseringue, la quantité désirée d'amorceur est introduite rapidement et en une seule fois dans le Schlenk contenant la solution de **1** de façon à amorcer la polymérisation. Le mélange réactionnel est agité de 1 à 5 h. La polymérisation est arrêtée par ajout d'un excès d'éthylvinyléther. Les solvants sont éliminés par évaporation sous pression réduite. Les poly(1,4-butadiène)s bruts sont ensuite dissous dans du DCM (2 mL) et précipités dans du cyclohexane (20 mL), filtrés et séchés pendant une nuit sous vide. Les PBu obtenus sont analysés par RMN ^{1}H et par SEC.

Poly(1,4-butadiène) **PBu$_{85}$** ; plastique blanc-marron ; $[\mathbf{1}]_0/[G2]_0$ = 100/1 (*Tableau IV-1, Entrée 1*) ; conversion = 85 % ; $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 19 300 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,14. RMN ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm) : 7,05-7,40 (signal large, 425H, CH_2-C_6H_5), 5,10-5,70 (signal large, 170H, C*H*=C*H*), 4,00-4,60 (signal large, 170H, CH_2-C_6H_5), 2,95-3,90 (signal large, 340H, CH_2-O-CH_2-C_6H_5 + CH_2-OH), 2,00-2,95 (signal large, 170H, C*H*-CH_2-OH + C*H*-CH_2-O-C_6H_5).

Synthèse du squelette des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyester.

Synthèse des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-poly(L-lactide) (PBu-g-PLLA)



En présence de TBD comme catalyseur : Le squelette PBu (**PBu_{85}** ou **PBu_{200}**) et le L-LA (0,500 g, 3,47 mmol) sont introduits dans un Schlenk de 10 mL équipé d'un barreau aimanté à l'intérieur d'une boîte à gants. Le Schlenk est scellé par un septum et sorti de la boîte à gants. Du DCM anhydre et dégazé est introduit (5 mL) à l'intérieur du Schlenk et le mélange est mis sous agitation. Quand une solution homogène est obtenue, le Schlenk est immergé dans un bain d'huile à une température de 25 °C et 100 µL d'une solution TBD dans le DCM ($[TBD]_0$ = 0359 $mol.L^{-1}$) initialement préparée en boîte à gants, est ajoutée pour amorcer la polymérisation (temps initial : t_0). Le mélange est laissé sous agitation pendant 1 h. La polymérisation est arrêtée par ajout d'une solution d'acide acétique dans le toluène (0,2 mL, 16,5 $mmol.L^{-1}$). Les solvants sont éliminés par évaporation sous pression réduite pour les analyses SEC. Le résidu est ensuite dissous dans du DCM et précipité dans du *n*-hexane (50 mL). Le copolymère greffé PBu-*g*-polyester brut est dissous dans du $CHCl_3$ et passé à travers une courte colonne contenant de la silice (SiO_2, 2 g de silice pour 0,2 g de PBu-*g*-polyester brut). La solution de copolymère est concentrée sous pression réduite puis le copolymère est récupéré par précipitation dans le *n*-hexane.

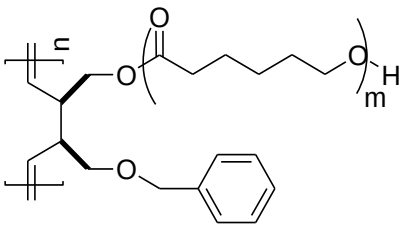
poly(1,4-butadiène)-*g*-poly(L-lactide) (**PBu_{85}-*g*-1-$PLLA_{16}$**). Plastique blanc. $[L\text{-}LA]_0/[OH]_0/[TBD]$ = 35/1/0,35 (*Tableau IV-2, Entrée 2*) ; $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 194 620 $g.mol^{-1}$; $Đ_M$ = 1,07. RMN ^1H (200 MHz, Acétone-d_6), δ (ppm) : 7,25-7,10 (signal large, 425H, C*H*$_2$–O-C_6H_5 de l'unité de répétition du squelette PBu) ; 5,20-4,95 (t, J = 7,4 Hz, 2720H, C*H*–CH_3 de l'unité de répétition PLLA) ; 1,52-1,30 (d, J = 7,2 Hz, 8160H, CH–C*H*$_3$ de l'unité de répétition PLLA) (*Figure IV-7*).

En présence de $Sn(Oct)_2$ comme catalyseur : Le squelette PBu (**PBu_{85}** ou **PBu_{200}**) et le L-LA (1,00 g, 6,94 mmol) sont introduits dans un Schlenk de 10 mL

équipé d'un barreau aimanté à l'intérieur d'une boîte à gants. Le Schlenk est scellé par un septum et sorti de la boîte à gants. Du di-(2-méthoxyéthyl)éther ($C_6H_{14}O_3$) anhydre et dégazé est introduit (1,5 mL) à l'intérieur du Schlenk et le mélange est mis sous agitation et immergé dans un bain d'huile à une température de 110 °C pendant une vingtaine de minutes de façon à obtenir une solution homogène. $Sn(Oct)_2$ (200 µL, 0,97 $mol.L^{-1}$, 0,198 mmol) est ajouté pour amorcer la polymérisation (temps initial : t_0). Le mélange est laissé sous agitation pendant 2 h. La solution est refroidie à température ambiante. Les solvants sont éliminés par évaporation sous pression réduite pour les analyses SEC. Le résidu est ensuite dissous dans du DCM et précipité dans du *n*-hexane (50 mL). Le copolymère greffé PBu-*g*-polyester brut est dissout dans du $CHCl_3$ et passé à travers une courte colonne contenant de la silice (SiO_2, 2 g de silice pour 0,2 g de PBu-*g*-polyester brut). La solution de copolymère est concentrée sous pression réduite puis le copolymère est récupéré par précipitation dans le *n*-hexane.

poly(1,4-butadiène)-*g*-poly(L-lactide) (**PBu_{85}-*g*-1-P_LLA_{12}**). Plastique blanc. $[L\text{-}LA]_0/[OH]_0/[Sn(Oct)_2]$ = 35/1/1 (*Tableau IV-2, Entrée 4*) ; $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 120 055 $g.mol^{-1}$; $Đ_M$ = 1,06. RMN ^1H (200 MHz, Acétone-d_6), δ (ppm) : 7,25-7,10 (signal large, 425H, C*H*$_2$–O-C_6H_5 de l'unité de répétition du squelette PBu) ; 5,20-4,95 (t, J = 7,4 Hz, 2040H, C*H*–CH_3 de l'unité de répétition PLLA) ; 1,52-1,30 (d, J = 7,2 Hz, 6120H, CH–C*H*$_3$ de l'unité de répétition PLLA).

Synthèse des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-Poly(ε-caprolactone) (PBu-g-PCL)



Le squelette PBu (**PBu_{85}** ou **PBu_{200}**) et le TBD sont introduits dans un Schlenk de 10 mL équipé d'un barreau aimanté à l'intérieur d'une boîte à gants. Le Schlenk est scellé par un septum et sorti de la boîte à gants. Du THF anhydre et dégazé est introduit (4,4 mL) à l'intérieur du Schlenk et le mélange est mis sous agitation. Quand une solution homogène est obtenue, le Schlenk est immergé dans un bain d'huile à une température de 25°C. L'ε-CL (0,93 mL, 8,76 mmol) est ajouté rapidement à l'aide d'une seringue pour amorcer la polymérisation (temps initial : t_0). Le mélange est laissé sous agitation pendant un temps approprié. La polymérisation est arrêtée par ajout d'une

solution d'acide acétique dans le toluène (0,2 mL, 16,5 mmol.L^{-1}). Les solvants sont éliminés par évaporation sous pression réduite pour les analyses SEC. Le résidu est ensuite dissous dans du DCM et précipité dans du *n*-hexane (50 mL). Le copolymère greffé PBu-*g*-polyester brut est dissout dans du $CHCl_3$ et passé à travers une courte colonne contenant de la silice (SiO_2, 2 g de silice pour 0,2 g de PBu-*g*-polyester brut). La solution de copolymère est concentrée sous pression réduite puis le copolymère est récupéré par précipitation dans le *n*-hexane.

1,4-Polybutadiène-*g*-poly(ε-caprolactone) (**PBu_{85}-*g*-1-PCL_{45}**). Plastique blanc. $[\varepsilon\text{-CL}]_0/[OH]_0/[TBD]$ = 70/1/0,7 (*Tableau IV-2, Entrée 3*) ; conversion : 85% ; $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 296 640 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ = 1,11. RMN ^1H (400 MHz, Acétone-d_6), δ (ppm) : 7,45-7,25 ppm (signal large, 425H, CH_2-C_6H_5) ; 4,20-4,02 (t, J = 6,9 Hz, 7650H, CH_2-CH_2–O–C(O) de l'unité de répétition PCL) ; 2,45-2,30 (t, J = 7,2 Hz, 7650H, O-C(O)–CH_2–CH_2 de l'unité de répétition PCL) ; 1,85-1,55 (m, 15300H, C(O)–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2 de l'unité de répétition PCL) ; 1,55-1,32 (m, 7650H, C(O)-$(CH_2)_2$-CH_2 de l'unité de répétition PCL) (*Figure IV-11*).

Conclusion générale

Ce travail de thèse a concerné l'élaboration de copolymères greffés de structure contrôlée possédant un squelette poly(1,4-butadiène) (PBu) et une haute densité de greffons polaires poly(L-lactide) et poly(ε-caprolactone) par combinaison de la polymérisation par métathèse par ouverture de cycle (ROMP : *Ring-Opening Metathesis Polymerization*) et de la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) selon les deux stratégies de synthèse *grafting through* et *grafting from*.

Afin de mener à bien ce projet, la synthèse d'*inimers* a préalablement été réalisée. Notre choix s'est porté sur deux *inimers* cyclobuténiques 3,4-disubstitués originaux : un *inimer* dissymétrique *cis*-4-benzyloxyméthyl-3-hydroxyméthylcyclobut-1-ène (**1**), comportant un seul site d'amorçage hydroxyle pour la ROP de l'ε-caprolactone (ε-CL) ou du L-lactide (L-LA), et un *inimer* symétrique *cis*-3,4-bis(hydroxyméthyl)cyclobutène (**2**), contenant deux sites amorceur hydroxyle. L'utilisation de ces différents *inimers* a permis de faire varier la densité des greffons polyester des copolymères greffés finaux, qui possèdent une ou deux chaînes polyester par unité poly(1,4-butadiène).

La synthèse de copolymères greffés selon la stratégie *grafting through* a tout d'abord été étudiée. Des macromonomères polyester fonctionnalisés par une extrémité cyclobutène (CB) ont été synthétisés par ROP organocatalysée du L-LA ou de l'ε-CL, à partir des *inimers* **1** et **2**. La ROP organocatylsée a été choisie car elle requiert des températures de réaction compatibles avec la stabilité thermique du CB. Une gamme de macromonomères poly(L-lactide) (PLLA) (4 100 g.mol^{-1} ≤ $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ ≤ 12 200 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ ≤ 1,18) et une gamme de macromonomères poly(ε-caprolactone) (PCL) (4 400 g.mol^{-1} ≤ $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ ≤ 13 700 g.mol^{-1} ; $Đ_M$ ≤ 1,22), possédant une ou deux chaînes polyester par unité CB ont ainsi été obtenus, en utilisant la 4-*N*,*N*-(diméthylamino)pyridine (DMAP) comme catalyseur pour la ROP du L-LA et le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBD) comme catalyseur pour la ROP de l'ε-CL.

La ROMP des macromonomères polyester obtenus a ensuite été étudiée en présence d'amorceurs de Grubbs à base de ruthénium. L'utilisation de l'amorceur de Grubbs 2 (G2), très réactif en ROMP et plus stable thermiquement que l'amorceur de Grubbs 3 (G3) permettant ainsi d'augmenter les températures des polymérisations, a conduit aux meilleurs résultats. Des conversions quantitatives de macromonomères ont été obtenues pour des macromonomères polyester de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ ≤ 8 250 g.mol^{-1}, en utilisant des rapports initiaux [macromonomère]$_0$/[amorceur]$_0$ ([MM]$_0$/[A]$_0$) allant de 10 à 50, conduisant à des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyester de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ comprises entre 20 900 et 172 200 g.mol^{-1} et de $Đ_M$ ≤ 1,30. L'augmentation de la masse molaire des macromonomères et des rapports [MM]$_0$/[A]$_0$ a conduit à une

diminution des conversions des macromonomères. En revanche, la densité des chaînes polyesters (une ou deux chaînes polyester par unité PBu) n'a, quant-à-elle, pas montré d'influence sur la réactivité des macromonomères. Il a également été observé que les macromonomères PCL s'étaient révélés être plus réactifs en ROMP que les macromonomères PLLA, probablement en raison d'une solubilité limitée des chaînes PLLA dans les solvants utilisés.

La stratégie *grafting through* nous a donc permis d'accéder à des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyester de type étoile ($\overline{DP_n}$ du squelette ≤ 50) avec un excellent contrôle de l'architecture macromoléculaire et la possibilité d'introduire des greffons polyester de natures différentes.

La synthèse de copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters par la stratégie *grafting from* a ensuite été étudiée. Cette stratégie consiste en la synthèse du squelette préalablement à celle des greffons. La ROMP de cyclobutène ayant été peu étudiée, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la réactivité des *inimer* **1** et **2** vis-à-vis de la ROMP en présence d'amorceurs à base de Ru.

L'*inimer* **2**, possédant la plus forte densité de groupements hydroxyle ne s'est pas montré réactif en ROMP et ceci, quel que soit l'amorceur utilisé. Ces résultats obtenus, qui sont différents de ceux précédemment rapportés dans la littérature pour la ROMP de monomères CB 3,4-disubstitués, suggère une influence de la densité des groupements hydroxyle sur la réactivité en ROMP des dérivés CB lorsqu'ils sont proches de la double liaison. L'*inimer* **1**, possédant un seul groupement hydroxyle par unité CB a, quant-à-lui, pu être polymérisé par ROMP. L'influence de la nature de l'amorceur sur la ROMP de **1** s'est révélée être un paramètre déterminant pour obtenir des squelettes PBu de structure contrôlée. L'utilisation des amorceurs de Grubbs 1 (G1) et de Nolan ont conduit à des taux de conversions nuls et limités, respectivement. Ces faibles taux de conversion sont dus aux réactivités modérées des amorceurs G1 et de Nolan, substitués par un ligand non labile (L_1) tricyclohexylphosphine (PCy_3) et carbène *N*-hétérocyclique (NHC) insaturé 1,3-bis-(2,4,6-triméthylphényl)imidazol-2-ylidène (IMes), respectivement. De plus, des squelettes PBu de structure non contrôlées ont été obtenus en présence de l'amorceur de Nolan. L'utilisation des amorceurs G2 et G3, possédant un ligand L_1 NHC saturé 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)imidazole ($IMesH_2$) et plus réactif en ROMP a permis d'obtenir des taux de conversions supérieurs à 80%, conduisant à des squelettes PBu avec des $\overline{DP_n}$ allant de 85 à 200 ($Đ_M \leq 1{,}23$) pour des rapports initiaux $[\mathbf{1}]_0/[A]_0$ allant de 100 à 250 et de structure contrôlée. Pour des

rapports initiaux $[\mathbf{1}]_0/[A]_0 = 500$, les squelettes PBu obtenus présentent une dispersité élevée ($Đ_M \geq 1{,}38$) due à des réactions de transfert de chaîne. Lorsque l'amorceur d'Hoveyda Grubbs 2 (HG2), également substitué par un ligand L_1 $IMesH_2$ a été utilisé, des squelettes PBu avec des $\overline{DP_n} \leq 100$, possédant des dispersités plus élevées sont obtenus, en raison de la nature spécifique du ligand labile (L_2) ponté isopropyloxyaryle moins mobile que les ligands L_2 PCy_3, pyridine ou 3-bromopyridyne, conduisant à une quantité plus importante en centres actifs au cours des ROMPs.

Les squelettes PBu obtenus ont ensuite été utilisés comme macroamorceurs pour la ROP du L-LA ou de l'ε-CL, en présence de TBD ou octanoate d'étain ($Sn(Oct)_2$). Des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-poly(L-lactide) (PBu-*g*-PLLA) et des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-poly(ε-caprolactone) (PBu-*g*-PCL) de $\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ allant de 97 470 g. mol^{-1} jusqu' à 423 130 $g.mol^{-1}$ ($85 \leq \overline{DP_n}$ (PBu) ≤ 200 ; $9 \leq \overline{DP_n}$ (greffon) ≤ 48 ; $Đ_M \leq 1{,}35$) ont été ainsi été obtenus. Cependant, à l'issue des ROPs, la présence d'homopolymères polyester a été observée, ce qui est attribué à un amorçage "accidentel" par de l'eau résiduelle présente dans le squelette PBu et à la présence de réactions de transestérification. Le purification des copolymères greffés bruts par chromatographie sur colonne de silice a permis d'éliminer l'homopolymère polyester formé au cours des ROPs et donc d'isoler les copolymères greffés PBu-*g*-PLLA et PBu-*g*-PCL.

Les stratégies *grafting through* et *grafting from* sont complémentaires : l'une permet d'accéder à des copolymères en étoile, dont la densité de greffons le long du squelette est parfaitement contrôlée et la seconde, à des copolymères en peigne présentant des longueurs de squelette PBu de $\overline{DP_n}$ plus élevés.

La caractérisation des copolymères greffés PBu-*g*-PLLA et PBu-*g*-PCL obtenus, par analyse calorimétrique différentielle (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG), a révélé des différences de comportement entre les copolymères greffés et les macromonomères PLLA et PCL correspondants. Les copolymères greffés se sont montrés moins cristallins que leurs analogues linéaires, en raison de l'isolement des greffons PCL ou PLLA ayant, pour conséquence, de réduire leur mobilité et donc leur capacité à cristalliser. La morphologie globulaire des copolymères greffés **PBu_{85}-*g*-$PLLA_{16}$** ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 194 620 $g.mol^{-1}$) et **PBu_{200}-*g*-PCL_{48}** ($\overline{M_{n,SEC}^{RI}}$ = 423 130 $g.mol^{-1}$) a également pu être visualisée par microscopie à force atomique (AFM) et par microscopie électronique à transmission (TEM). L'analyse du copolymère

greffé **PBu_{85}-*g*-P_LLA_{16}** par AFM a permis de mettre en évidence que les amas globulaires sont organisés selon une morphologie de type cœur-couronne.

Concernant la poursuite de ces travaux, de nombreuses perspectives peuvent être envisagées. Parmi celles-ci, il serait en premier lieu intéressant de régénérer le groupement hydroxyle du squelette PBu, présent sous sa forme protégée éther de benzyle. Ceci devrait permettre de réamorcer la ROP d'un ester cyclique ou d'un dérivé du lactide, de façon à obtenir des copolymères greffés possédant des greffons polyester de natures différentes régulièrement alternés le long de la chaîne principale, voire incompatibles et ainsi obtenir des architectures qui pourraient s'organiser de façon originale.

Selon le même principe, la synthèse de copolymères greffés à squelette PBu, possédant des greffons polyester et des greffons de natures différentes, issue d'une autre technique de polymérisation pourrait aussi être envisagée, à partir d'*inimers* CB de structure plus complexe, fonctionnalisés par un second site capable d'amorcer une polymérisation autre que la ROP. Des architectures macromoléculaires originales telles que des structures de type « Janus » pourraient ainsi être obtenues.

L'hydrogénation des squelettes PBu peut également être envisagée, de façon à obtenir des copolymères greffés possédant un squelette polyéthylène strictement linéaire et une haute densité de greffons régulièrement répartis le long du squelette qui présentent une architecture originale très difficile à obtenir en utilisant d'autres méthodes de synthèse.

l'université nantes angers le mans
PÔLE DE RECHERCHE ET D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

Université du Maine
Le Mans - Laval

Thèse de Doctorat

Flavien LEROUX

Elaboration de copolymères greffés à squelette poly(1,4-butadiène) et à greffons polaires par combinaison ROMP/ROP

Résumé

Le sujet de cette thèse concerne l'élaboration de copolymères greffés possédant un squelette poly(1,4-butadiène) et une haute densité de greffons polaires. La synthèse de copolymères à squelette strictement poly(1,4-butadiène) et possédant une haute densité de greffons selon un enchaînement strictement tête-à-tête a été réalisée par polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP) de monomères cyclobutène 3,4-disubstitués. Le choix des greffons polaires s'est porté sur des poly(ε-caprolactone)s (PCL) et des poly(L-lactide)s (PLLA) obtenus par polymérisation par ouverture de cycle (ROP). Ces polyesters aliphatiques qui présentent une biocompatibilité élevée et une (bio)dégradation rapide, sont utilisés dans de nombreuses applications biomédicales. De plus, les copolymères greffés à greffons polyester peuvent donner accès à des nanomatériaux poreux suite à leur organisation en solution ou à l'état solide, suivie de l'hydrolyse des chaînes polyester.
Les copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyester ont été synthétisés selon les stratégies *grafting through* et *grafting from*, à partir d'*inimers* (*ini*tiator-mono*mer*) cyclobutène portant une ou deux fonctionalités alcool, capable d'amorcer la ROP du L-lactide ou de l' ε-caprolactone. La stratégie *grafting through* a, dans un premier temps, été étudiée. Des macromonomères polyester de type PCL ou PLLA ont été synthétisés. La ROMP de ces macromonomères a conduit à des copolymères greffés poly(1,4-butadiène)-*g*-polyesters en forme d'étoile de structure définie et dont la densité des greffons est parfaitement contrôlée. La stratégie *grafting from* a, quant-à-elle, permis d'accéder à des copolymères greffés en forme de peigne. L'organisation des architectures macromoléculaires obtenues a été visualisée par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à transmission (TEM).

Mots clés
Copolymère greffé, polyester, poly(1,4-butadiène), macromonomère, polymérisation par métathèse par ouverture de cycle (ROMP), polymérisation par ouverture de cycle (ROP).

Abstract

The objective of this work was the preparation of graft copolymers with a poly(1,4-butadiene) backbone and a high density of polar grafts. We used a consecutive Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP)/Ring-Opening Polymerization (ROP) route to prepare poly(1,4-butadiene)-*g*-polyesters from cyclobutenyl macromonomers bearing one or two polyester segment(s) derived from L-lactide (L-LA) or ε-caprolactone (ε-CL). Poly(L-lactide)s (PLLA) or poly(ε-caprolactone)s (PCL) are important polymers as they are easily (bio)degradable and have tremendous applications as engineering plastics and within the biomedical field. An attractive feature of polyester-grafted copolymers is their potential to act as building blocks for nanomaterials synthesis thanks to the hydrolytically degradable polyester grafts. Cyclobutenyl polyester macromonomers bearing one and two PCL or PLLA arms have been successfully prepared by organocatalyzed ROP of ε-CL or L-LA from a cyclobutenyl alcohol acting as an initiator. Subsequent "grafting through" by ROMP using Grubbs' second generation catalyst afforded poybutadiene brushes featuring pendant polyester (PLLA or PCL) side-chains. This efficient ROP/ROMP two-step approach has thus allowed the synthesis of well-defined poly(1,4-butadiene)-*g*-polyester copolymers. The synthesis of graft copolymers via the *grafting from* approach by ROMP and ROP was also studied. ROMP of 3,4-disubstituted cyclobutenes containing one and two initiating hydroxyl sites for ROP was first investigated with ruthenium initiators. The resulting well-defined poly(1,4-butadiene)s were then used as macroinitiators for the ROP of L-LA or ε-CL. After the ROP, brush copolymers with high molecular weight have been obtained and characterized by microscopy.

Key Words
Graft copolymer, polyester, poly(1,4-butadiene), macromonomer, Ring-Opening Metathesis Polymerisation (ROMP), Ring-Opening Polymerization (ROP).