



HAL
open science

Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse de monomères antioxydants en vue de l'amélioration des propriétés de matériaux à base de polydicyclopentadiène

Clémence Nicolas

► To cite this version:

Clémence Nicolas. Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse de monomères antioxydants en vue de l'amélioration des propriétés de matériaux à base de polydicyclopentadiène. Matériaux. Le Mans Université, 2019. Français. NNT : 2019LEMA1025 . tel-03399387

HAL Id: tel-03399387

<https://theses.hal.science/tel-03399387>

Submitted on 24 Oct 2021

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.

THESE DE DOCTORAT DE

LE MANS UNIVERSITE
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière Molécules et Matériaux
Spécialité : Chimie Moléculaire et Macromoléculaire

Par

Clémence NICOLAS

**Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse de monomères
antioxydants en vue de l'amélioration des propriétés de matériaux à
base de polydicyclopentadiène**

Thèse présentée et soutenance prévue au Mans, le 23 octobre 2019
Unité de recherche : IMMM UMR 6283
Thèse N° : 2019LEMA1025

Rapporteurs avant soutenance :

Jean-Luc Six, PU, Université de Lorraine, LCPC UMR 7375
Vincent Lapinte, MCF-HDR, Université de Montpellier, ICGM UMR 5253

Composition du Jury :

Renata Drozdak, Dr, TELENE SAS
Laurent Fontaine, PU, Le Mans Université, IMMM UMR 6283
Sophie Guillaume, Directrice de Recherche, Université de Rennes 1, ISCR UMR 6226
Vincent Lapinte, MCF-HDR, Université de Montpellier, ICGM UMR 5253
Véronique Montembault, PU, Le Mans Université, IMMM UMR 6283
Emmanuel Richaud, PU, ENSAM, PIMM UMR 8006
Jean-Luc Six, PU, Université de Lorraine, LCPC UMR 7375

Examinatrice
Directeur de thèse
Examineur
Rapporteur
Co-directrice de thèse
Examineur
Rapporteur

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), dans l'équipe Méthodologie et Synthèse de Polymères (MSP), avec le soutien de l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre du projet VRPoM.

Je souhaite remercier en premier lieu le Pr Laurent Fontaine, tout d'abord en tant que directeur de l'IMMM, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire puis en tant que directeur de thèse. Ses nombreuses idées et conseils m'ont sans cesse permis d'avancer dans cette thèse. Je le remercie pour la confiance et la liberté qu'il a su m'accorder. Je ne compte pas le nombre de fois où je suis sortie de réunion de thèse particulièrement stimulée par nos échanges.

Je souhaite ensuite remercier vivement ma co-directrice de thèse, la Pr Véronique Montembault, pour sa gentillesse et ses conseils avisés tant sur le plan humain que scientifique. Sa rigueur a particulièrement contribué à la qualité de mon travail. Sa bonne humeur m'a toujours fait relativiser les déconvenues inhérentes à toute thèse. Je lui adresse également un grand merci pour toutes ses corrections.

Je tiens à remercier le Pr Jean-Luc Six et le Dr Vincent Lapinte d'avoir accepté de juger mon travail en devenant rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également la Directrice de Recherche Sophie Guillaume d'avoir accepté d'être examinatrice de ce travail de thèse.

Je souhaite remercier Emmanuel Richaud d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Je le remercie également pour m'avoir accueillie à l'ENSAM de Paris, pour m'avoir initiée à l'étude du vieillissement des polymères et pour son enthousiasme communicatif.

Je salue l'accueil généreux que m'ont réservé la Dr Renata Drozdak et Gilles Recher au sein de l'entreprise TELENE SAS. Je remercie la Dr Renata Drozdak pour m'avoir fait découvrir la polymérisation industrielle du polydicyclopentadiène et pour sa grande gentillesse. Je suis honorée qu'elle ait accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie la Dr Adelina David, post-doctorante à l'IFREMER, pour les tests mécaniques ainsi que Wendy Minne, technicienne à TELENE, pour les tests de réactivité.

J'adresse mes remerciements à Jing Huan et Anne Grandmontagne de l'ENSAM pour m'avoir appris à découper mes échantillons au microtome.

Je remercie Wenhao Zhang et Emilie Choppé pour leur travail, pas toujours facile, sur la synthèse de copolymères greffés.

Je remercie particulièrement Mireille Barthe, Clément Crouillebois, pour les analyses SEC-THF. Je tiens aussi à remercier Emmanuel Mebold pour les analyses MALDI et Patricia Gangnery pour les

analyses SM-HR. Je remercie Corentin Jacquemmoz et Sullivan Bricaud Pour les analyses de spectrométrie RMN. Je remercie également le Dr Anthony Rousseau pour avoir pris le temps de réaliser des images de mes copolymères en MET. Je remercie Alexandre Bénard pour avoir soumis mes échantillons à des analyses SEC-THF, MALDI-TOF et SM-HR.

J'adresse de sincères remerciements à Anita Loiseau et Patrice Le Disquet qui ont toujours su se montrer disponibles. Votre travail, tout comme votre gentillesse, m'ont facilité grandement la vie au laboratoire.

Je remercie Frédéric Legros pour avoir modifié ingénieusement ma rampe, et ainsi facilité grandement mes manipulations. Je remercie aussi le Dr. Fabien Boeda pour m'avoir transmis quelques astuces pour synthétiser l'amorceur G3'.

Je remercie les stagiaires Anton Sak et Cyrille Steve Ngnepi Foyou qui ont travaillé avec moi et ont testé les bonnes (et les mauvaises) idées que j'ai pu avoir sur ce projet.

Je tiens à remercier Francesca François, à qui j'ai eu le plaisir de transmettre mes modestes connaissances en ROMP lors de ses stages, pour les précieux lots d'amorceurs de Grubbs qu'elle a synthétisés et pour sa complicité.

Je remercie les Dr Sagrario Pascual et Dr Sandie Piogé qui m'ont encadrée lors de mes stages de Master et m'ont encouragée dans la poursuite d'un doctorat. Elles ont toujours fait preuve à mon égard d'une grande disponibilité et gentillesse lorsque je venais leur demander des conseils scientifiques ou humains au cours de ces dernières années.

J'ai une pensée particulière pour le Dr. Maël Le Bohec avait qui j'ai eu le plaisir de travailler lors de mes stages au cours de sa thèse et qui m'a donné l'envie d'en faire une. Maël, ta Padawan va bientôt devenir Docteur !

Je ne peux évidemment pas oublier mes premiers collègues de bureau qui ont contribué au plaisir de faire cette thèse : Joachim, Gwenaël et Thomas. Je remercie également les stagiaires Tharin, Paul et Francesca et la doctorante Juliette qui ont dû cohabiter avec moi lors de ma fin de thèse. Vous avez été une bouffée d'oxygène pendant ma période de rédaction. Juliette, tu as tous mes encouragements pour ces trois années de thèse.

Je remercie Elise pour nos nombreuses discussions, nos pauses petit déjeuner et son humeur radieuse.

Une pensée pour les designers *anonymes* du laboratoire qui ont customisé avec soin et goût mon bureau et ma hotte.

Je pense également à l'ensemble de mes collègues de laboratoire Maud, Nga, Wenhao, Mickaël, Nellie, Alexandre, Lila, Nguyet, Héloïse, Anita et Patrice pour les discussions autour d'un café, les pauses déjeuners animées, les instants gâteaux et leur sympathie.

Je remercie les doctorants des autres équipes, Kevin, Batiste et Thomas pour leur sympathie et l'aide occasionnelle qu'ils m'ont apportée. J'adresse une mention spéciale à Sigrid qui doit me supporter depuis la L3 ! Ton amitié m'a été précieuse au cours de ces dernières années.

Je remercie l'ensemble des doctorants de l'université que j'ai eu l'occasion de côtoyer grâce à l'ADoUM (l'association des doctorants).

Ces remerciements se concluent évidemment par un grand merci à ma famille et à mes amis qui ont toujours su me soutenir au cours de cette thèse.

Glossaire – Glossary

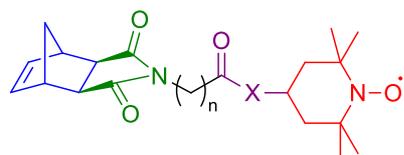
All	allyle
ATG	analyse thermogravimétrique
ATR	réflectance totale atténuée – <i>attenuated total reflectance</i>
ATRP	<i>atom transfer radical polymerization</i>
BHT	2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-méthylphénol
BIN	5,6-bis(iodométhyl)-2-norbornène
BNBB	1,4-(4',4-bis-norbornène)benzène
2-BuOH	butan-2-ol
CB	cyclobutène
COD	cyclooctadiène
COF	coefficient de frottement
conv.	<i>conversion</i>
Cu(0)	<i>copper</i>
CuAAC	<i>copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition</i>
Cu(I)Br	<i>copper(I) bromide</i>
Đ	dispersité – <i>dispersity</i>
DA	<i>Diels-Alder</i>
D_{av}	number-average diameter
DCM	dichlorométhane – <i>dichloromethane</i>
DPCD	dicyclopentadiène
DCTB	<i>trans-2-[3-(4-<i>tert</i>-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]-malononitrile</i>
DENT	<i>double edge notched tension</i>
DLS	<i>dynamic light scattering</i>
DMA	analyse mécanique dynamique
DMAP	4-(<i>N,N</i> -diméthylamino)pyridine – 4-(<i>N,N</i> -diméthylamino)pyridine
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DMON	diméthanoctahydronaphtalène
DNE	5-norbornène-2,3-dicarboxylate de diméthyle
\overline{DP}_n	degré de polymérisation moyen en nombre – <i>number-average degree of polymerization</i>
DSC	calorimétrie différentielle à balayage – <i>differential scanning calorimetry</i>
ΔG^0	enthalpie libre
e	épaisseur de l'échantillon
EDC.HCl	hydrochlorure de <i>N</i> -(3-diméthylaminopropyl)- <i>N'</i> -éthylcarbodiimide – <i>N</i> -(3-diméthylaminopropyl)- <i>N'</i> -éthylcarbodiimide hydrochloride
ENB	5-éthylidène-2-norbornène

EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i>
Et ₂ AlCl	diéthylaluminium
EtOAc	acétate d'éthyle – <i>ethyl acetate</i>
EWf	<i>essential work of fracture</i>
fDCPD	dicyclopentadiène fonctionnalisé par un groupement acétate
fPDCPD	polydicyclopentadiène fonctionnalisé par un groupement acétate par unité de répétition
FT-IR	<i>Fourier transform infra-red</i>
G'	module élastique
G _{IC}	taux d'énergie libérée critique
G1	amorceur de Grubbs de première génération
G2	amorceur de Grubbs de deuxième génération – <i>Grubbs 2nd generation catalyst</i>
G3	amorceur de Grubbs de troisième génération – <i>Grubbs 3rd generation catalyst</i>
G3'	amorceur de Grubbs de troisième génération (1,3-bis-(2,4,6-triméthylphényl)-2-imidazolidinylidène)dichloro-(phénylméthylène)bis(pyridine)ruthénium – <i>third generation catalyst (1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylidene)dichloro-(phenylmethylene)bis(pyridine)ruthenium</i>
η	viscosité
HALS	<i>hindered-amine light stabilizers</i>
HAS	<i>hindered-amine stabilizers</i>
HBM	<i>exo-1,4,4a,9,9a,10-hexahydro-9,10(1',2')-benzèno-1,4-méthanoanthracène</i>
HCl	acide chlorhydrique - <i>hydrochloric acid</i>
HDMN	1, 4, 4a, 5, 8, 8a-hexahydro-1, 4, 5, 8-diméthanonaphthalène
HR-MS	<i>high resolution mass spectrum</i>
Hz	hertz – <i>hertz</i>
iBu ₃ Al	triisobutylaluminium
IR-TF	infra-rouge à transformée de Fourier
ISN	isosorbide silicone norbornène
K _{IC}	facteur d'intensité de contrainte critique
k _a	constante de vitesse d'amorçage
k _p	constante de vitesse de propagation
k _p ^{app}	constante de vitesse de propagation apparente – <i>propagation apparent rate constant</i>
L	longueur de ligament
L-PDCPD	polydicyclopentadiène linéaire

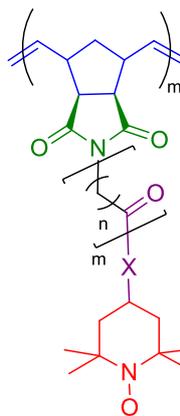
MALDI-TOF	<i>matrix-assisted laser desorption-ionization time of flight</i>
Mc	masse molaire moyenne des segments de chaînes entre les points de réticulation
MgSO ₄	sulfate de magnésium – <i>magnesium sulfate</i>
MIP	polymère à empreinte moléculaire – <i>molecularly imprinted polymer</i>
\overline{M}_n	masse molaire moyenne en nombre – <i>number-average molar mass</i>
$\overline{M}_{n,calc}$	masse molaire moyenne en nombre calculée – <i>calculated number-average molar mass</i>
$\overline{M}_{n,SEC}$	masse molaire moyenne en nombre déterminée par SEC – <i>number-average molar mass determined by SEC</i>
M_p	masse au pic
\overline{M}_w	masse molaire moyenne en masse – <i>weight-average molar mass</i>
NaCl	chlorure de sodium – <i>sodium chloride</i>
NaTFA	<i>sodium trifluoroacetate</i>
NB	norbornène
NBD	norbornadiène
NBDM	5-norbornène-2- <i>exo</i> ,3- <i>exo</i> -diméthanol
NBEAc	5-norbornène-2-yl acétate
NBM	5-norbornène-2-méthanol
NBOH	5-norbornène-2-méthanol
NCA	<i>norbornene-functionalized castor oil alcohol</i>
NHC	carbène <i>N</i> -hétérocyclique
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
NRC	<i>nitroxide radical coupling</i>
<i>N</i> -TEMPO	<i>4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl</i>
OIT	température d'induction à l'oxydation – <i>oxidation induction temperature</i>
OLED	diode électroluminescente organique – <i>organic light-emitting diode</i>
OOT	température de début d'oxydation – <i>onset oxidation temperature</i>
<i>O</i> -TEMPO	<i>4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl</i>
PDCPD	polydicyclopentadiène
PDI	<i>polydispersity</i>
PEO	<i>poly(ethylene oxide)</i>
PMDETA	<i>N,N,N',N',N''-pentamethyldiethylenetriamine</i>
PNB- <i>g</i> -PEO	<i>polynorbornene-g-poly(ethylene oxide)</i>
PP	polypropylène – <i>polypropylene</i>
ppm	parties par million – <i>parts per million</i>
PS	polystyrène – <i>polystyrene</i>
RDRP	<i>reversible deactivation radical polymerization</i>

RIM	moulage par injection-réaction – <i>reaction injection molding</i>
RIM-M	<i>reaction injection molding-monomer</i>
RMN	résonance magnétique nucléaire
ROMP	<i>ring-opening metathesis polymerization</i>
RPE	résonance paramagnétique électronique
RTA	<i>radical-trapping antioxidant</i>
SEC	chromatographie d'exclusion stérique – <i>size exclusion chromatography</i>
SiCl ₄	tétrachlorure de silicium
SM-HR	spectrométrie de masse haute résolution
SMT	<i>smoke time</i>
SiO ₂	gel de silice – <i>silicagel</i>
TCD	tétracyclododécène
TCPD	tricyclopentadiène
TEM	<i>transmission electronic microscopy</i>
TEMPH	2,2,6,6-tétraméthylpipéridine - <i>2,2,6,6-tetramethylpiperidine</i>
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl – <i>2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxy</i>
T_c	<i>crystallization temperature</i>
T_g	température de transition vitreuse – <i>glass transition temperature</i>
T_m	<i>melting transition temperature</i>
TEA	triéthylamine
TGA	<i>thermogravimetric analysis</i>
THF	tétrahydrofurane – <i>tetrahydrofuran</i>
UV	ultraviolet
w_e	travail essentiel spécifique de rupture
W_f	énergie totale de rupture
w_p	travail non essentiel spécifique de rupture

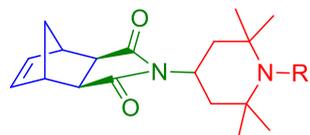
Structures chimiques synthétisées



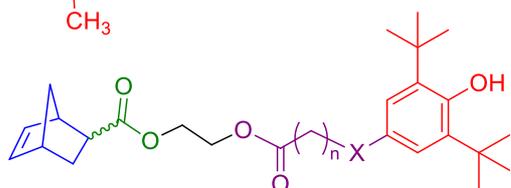
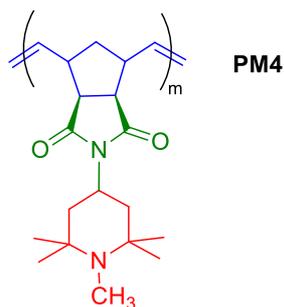
M1_N : n = 10; X = NH
M1_O : n = 10; X = O
M2_N : n = 3; X = NH
M2_O : n = 3; X = O



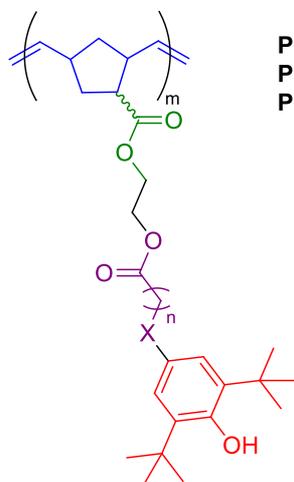
PM1_N : n = 10; m = 1; X = NH
PM2_O : n = 10; m = 1; X = O
PM2_N : n = 3; m = 1; X = NH
PM2_O : n = 3; m = 1; X = O
PM3 : n = 0; m = 0; X = NH



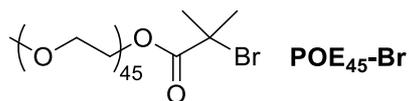
M3 : R = O[•]
M4 : R = CH₃



MBHT-1 : n = 0; X = /
MBHT-2 : n = 2; X = /
MBHT-3 : n = 1; X = O



PMBHT-1 : n = 0; X = /
PMBHT-2 : n = 2; X = /
PMBHT-3 : n = 1; X = O



Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I – Synthèse et propriétés du polydicyclopentadiène et de ses dérivés

Introduction.....	8
--------------------------	----------

I/Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse du DCPD.....	9
---	----------

I-1. Ring-opening metathesis polymerization.....	9
---	----------

I-1-a. Mécanisme de la ROMP.....	10
----------------------------------	----

I-1-b. Les amorceurs de ROMP.....	11
-----------------------------------	----

I-2. Synthèse du PDCPD linéaire et réticulé.....	15
---	-----------

I-2-a. Réactivité du DCPD en ROMP.....	15
--	----

I-2-b. Amorceurs utilisés lors de la synthèse du PDCPD.....	17
---	----

II/ Copolymérisation du DCPD par ROMP.....	20
---	-----------

II-1. Copolymérisation du DCPD avec des comonomères hydrocarbonés.....	21
---	-----------

II-2. Copolymérisation du DCPD avec des comonomères hétérofonctionnels.....	24
--	-----------

II-3. Copolymérisation linéaire du DCPD.....	34
---	-----------

III/ Oxydation et stabilisation du DCPD.....	36
---	-----------

III-1. Oxydation du PDCPD.....	36
---------------------------------------	-----------

III-1-a. Mécanisme d'oxydation des polydiènes.....	36
--	----

III-1-b. Étude de l'oxydation du PDCPD.....	39
---	----

III-2. Stabilisation des polymères.....	40
--	-----------

III-2-a. Les différentes catégories d'antioxydants.....	41
---	----

III-2-a-1. Les dérivés phénoliques.....	41
---	----

III-2-a-2. Les Hindered-Amine Light Stabilizers.....	41
--	----

III-2-a-3. Les réducteurs d'hydroperoxydes.....	43
---	----

III-2-b. Les polymères à propriétés antioxydantes.....	41
--	----

III-2-b-1. Stratégie 1 : synthèse d'antioxydants possédant une masse molaire élevée.....	41
--	----

III-2-b-2. Stratégie 2 : greffage d'antioxydants sur la matrice polymère.....	41
---	----

Conclusion.....	47
------------------------	-----------

Références.....	Er
------------------------	-----------

reur ! Signet non défini.

Chapitre II – Polynorbornènes porteurs du groupement di-*tert*-butylphénol

Introduction.....	66
I/ Partie expérimentale.....	69
II/ Résultats et discussion.....	74
II-1. Synthèse des monomères porteurs d'un groupement di- <i>tert</i> -butyl phénol.....	74
II-2. ROMP des monomères MBHT-1, MBHT-2 et MBHT-3 porteurs du phénol encombré di- <i>tert</i> -butylphénol.....	75
II-3. Influence de la structure des monomères porteurs de phénols encombrés di- <i>tert</i> -butylphénol sur la cinétique de ROMP.....	78
II-4. Évaluation de l'efficacité des antioxydants.....	82
Conclusion.....	84
Références.....	86
Annexes.....	89

Chapitre III – Nitroxide radical-containing polynorbornenes by ring - opening metathesis polymerization as stabilizing agents for polyolefins

Introduction.....	100
I/ Experimental Section.....	104
II/ Results and discussion.....	113
II-1. Synthesis of TEMPO-containing norbornenyl monomers.....	113
II-2. ROMP of TEMPO-containing norbornenyl monomers.....	114
II-3. Influence of the structure of TEMPO-containing norbornenyl monomers on kinetics.....	119
II-4. Thermal properties.....	122
Conclusion.....	123
References.....	124
Electronic Supporting Information.....	129

Chapitre IV – Polynorbornene-*g*-poly(ethylene oxide) through the combination of ROMP and nitroxide radical coupling reactions

Introduction	150
I/ Experimental Section	153
II/ Results and discussion	158
II-1. Synthesis of polynorbornene- <i>g</i> -poly(ethylene oxide) <i>via</i> the grafting-onto method.....	158
II-2. Synthesis of polynorbornene- <i>g</i> -poly(ethylene oxide) <i>via</i> the grafting-through method	160
II-3. Thermal properties	164
II-4. Self-assembly in aqueous solution.	166
Conclusion.....	167
References.....	169
Electronic Supporting Information.....	173

Chapitre V- Efficacité des monomères porteurs de groupements antioxydants dans les formulations de dicyclopentadiène de TELENE SAS

Introduction.....	182
I/Copolymérisation des monomères porteurs de groupements antioxydants avec le dicyclopentadiène.....	183
II/ Incorporation des monomères et oligomères porteurs de groupements antioxydants dans les formulations de polydicyclopentadiène de TELENE SAS.....	186
II-1. Compositions des formulations	186
II-1-a. Formulations utilisant un amorceur à base de molybdène.....	187
II-1-b. Formulations utilisant un amorceur à base de ruthénium.....	188
II-2. Impact de l'ajout d'un monomère porteur d'un groupement antioxydant aux formulations de TELENE SAS.....	188
II-2-a. Incorporation des monomères porteurs d'un groupement antioxydant dans la formulation à base de molybdène.....	189
II-2-b. Incorporation des monomères porteurs de groupements antioxydants dans la formulation à base de ruthénium.....	194
II-2-c. Incorporation des oligomères dans les formulations de TELENE SAS.....	195

III/ Étude du vieillissement des échantillons de PDCPD stabilisés.....	196
III-1. Mise en évidence de la stabilité de films de PDCPD stabilisés par un antioxydant lié de façon covalente.....	197
III-2. Suivi du vieillissement accéléré de films de PDCPD stabilisés par ATG	198
III-3. Suivi du vieillissement accéléré de films de PDCPD stabilisés par IR-TF.....	200
IV/ Propriétés mécaniques des échantillons de PDCPD stabilisés.....	204
IV-1. Caractérisation du PDCPD préparé avec la formulation 18x4 et stabilisé par M2_o avant vieillissement	Erreur ! Signet non défini.
IV-2. Étude de l'évolution des propriétés mécaniques du PDCPD stabilisé par M2_o soumis à un vieillissement accéléré.....	Erreur ! Signet non défini.
Conclusion.....	210
Partie expérimentale.....	211
Références.....	214
Annexes.....	216
Conclusion générale.....	219

Introduction générale

La recherche concernant de nouvelles applications pour les matériaux polymères s'oriente vers des applications à haute valeur ajoutée en élaborant des nouvelles formulations à partir de polymères techniques en raison de leur faible coût. Parmi ceux-ci, Le polydicyclopentadiène (**PDCPD**, *Schéma 1*) est un polymère thermodurcissable dont la synthèse et la mise en œuvre par *Reaction Injection Molding* (RIM) a été mise au point durant les années 80.^{1,2} Il s'agit d'un matériau économiquement intéressant car il est préparé à partir d'un monomère aisément accessible, le dicyclopentadiène (**DCPD**), qui est un sous-produit du processus de vapocraquage du naphta permettant la production de l'éthylène.³ De plus, la polymérisation du **DCPD** par ouverture de cycle par métathèse (ROMP pour *Ring-Opening Metathesis Polymerization*) est très rapide et ne nécessite pas de chauffage, ce qui confère au **PDCPD** un coût compétitif et un impact environnemental faible. Ce matériau polymère possède également des propriétés techniques particulièrement intéressantes liées à sa nature de réseau tridimensionnel. Il combine ainsi une très haute résistance aux chocs à une bonne résistance à la corrosion chimique et il possède une température de fléchissement sous charge élevée.⁴

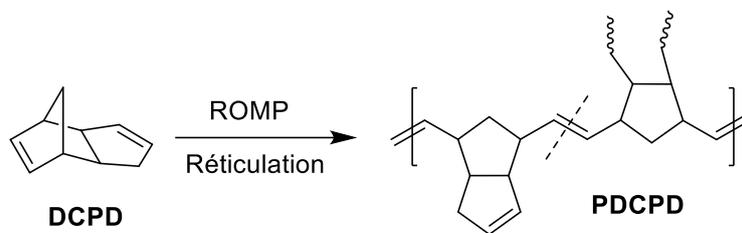


Schéma 1. Structure du **PDCPD**

Le **PDCPD** est principalement utilisé dans le secteur de l'automobile pour la réalisation de différentes pièces de carrosserie, notamment pour les véhicules de chantier.⁵ Les propriétés du **PDCPD** en font, par ailleurs, un bon candidat pour élaborer de nouveaux matériaux à haute valeur ajoutée comme des composites ou destinés à des environnements hostiles, en particulier le milieu marin dans le cadre de l'extraction du pétrole *off-shore*.⁶ Le **PDCPD** pourrait ainsi être utilisé comme joint pour protéger les zones soudées de pipelines pour une utilisation à des températures supérieures à 85°C.

L'usage du **PDCPD** dans de telles conditions extrêmes sur le long terme est cependant limité par un verrou technologique. En effet, le **PDCPD** possède au sein de son squelette des doubles liaisons particulièrement sensibles à l'oxydation. C'est dans ce contexte que s'inscrit l'ANR « Vieillissement de Réseaux Polymérisés par métathèse » (VRPoM) qui s'intéresse à améliorer la stabilité du **PDCPD** en vue de son utilisation pour des applications de niche. Les travaux de cette thèse ont été réalisés dans ce cadre en collaboration avec l'ENSAM de Paris, l'IFREMER et l'entreprise TELENE SAS.

Les travaux de cette thèse consistent à améliorer la stabilité du **PDCPD** *via* l'incorporation d'antioxydants originaux. Comme la plupart des polymères réticulés, l'incorporation d'additifs, dont

les antioxydants, dans le **PDCPD** ne peut pas être envisagée après la polymérisation. Il est donc nécessaire d'introduire préalablement les antioxydants au sein de formulations à base de **DCPD**, formulations qui seront ensuite polymérisées à l'aide d'amorceurs à base de métaux de transition comme le molybdène ou le ruthénium. Les antioxydants utilisés doivent par conséquent présenter une compatibilité avec le système d'amorçage choisi. À l'heure actuelle, le 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol (BHT) et ses dérivés sont utilisés comme antioxydants par l'entreprise TELENE SAS. Ces additifs sont toutefois sujets à la diffusion au sein du matériau en raison de leur faible masse molaire, ce qui limite leur efficacité sur le long terme et, en conséquence, leur utilisation dans des conditions extrêmes.

Dans ce contexte, l'enjeu de cette thèse a donc consisté à étudier deux stratégies (*Schéma 2*) visant à incorporer des antioxydants compatibles avec les systèmes amorceurs utilisés par TELENE SAS, tout en limitant leur diffusion :

- **Stratégie 1** : copolymérisation du **DCPD** avec des monomères porteurs d'un groupement antioxydant afin d'établir un lien covalent avec le squelette du **PDCPD**.
- **Stratégie 2** : synthèse d'antioxydants macromoléculaires moins susceptibles de diffusion en raison de leur masse molaire, à partir des monomères précédents.

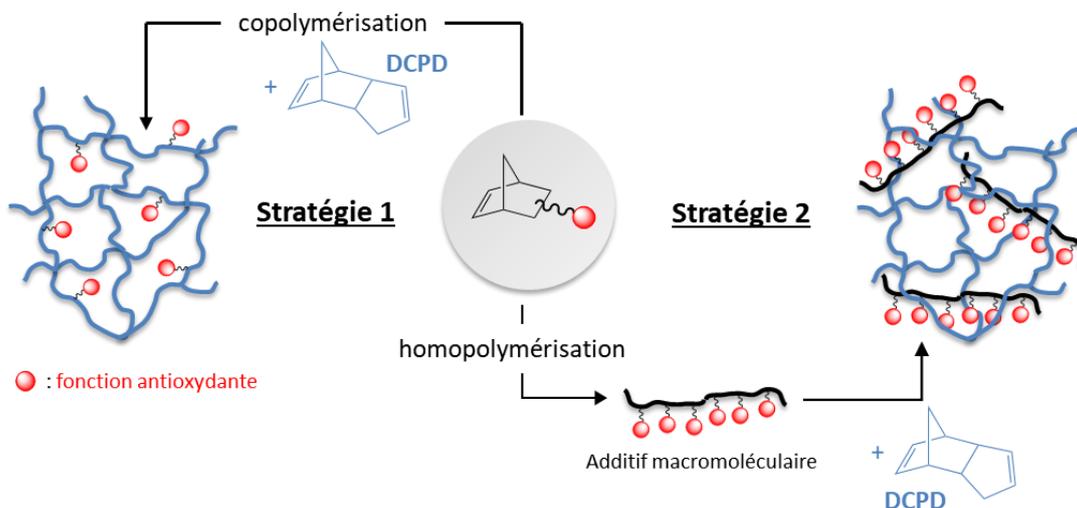


Schéma 2. Stratégies de stabilisation du **PDCPD** basées sur l'incorporation d'antioxydants

L'entreprise TELENE SAS utilise différents types de système d'amorçage pour la polymérisation du **DCPD**. Parmi ces différents systèmes, deux principales catégories peuvent être distinguées : les systèmes mettant en jeu des amorceurs à base de molybdène et ceux mettant en jeu des amorceurs à base de ruthénium. Les amorceurs dérivés du molybdène sont réputés pour être très peu compatibles avec les fonctions polaires, à l'inverse de ceux à base de ruthénium.⁷ Les formulations utilisant du ruthénium ont plus particulièrement retenu notre attention car elles permettent une plus grande latitude dans la structure des monomères porteurs de groupements antioxydants. Cette compatibilité permet, de plus, d'envisager des applications à haute valeur ajoutée comme les matériaux composites.

Au cours de cette thèse, des monomères dérivés du norbornène ont été retenus, dont l'entité polymérisable est analogue à celle du **DCPD**. Une première série est composée de dérivés du norbornène possédant un groupement di-*tert*-butylphénol rencontrés dans de nombreux antioxydants commerciaux, dont le BHT. La deuxième série est constituée de monomères norbornène porteurs d'un groupement nitroxyde, qui est connu pour capter des radicaux responsables de l'oxydation. Le groupement nitroxyde n'a, à notre connaissance, jamais été directement utilisé en tant qu'antioxydant pour stabiliser des polymères. Il est en revanche couramment mis en œuvre sous forme « dormante » dans ce qu'il est convenu d'appeler HALS pour *Hindered Amine Light Stabilizers*, connus pour générer *in situ* des nitroxydes au cours du vieillissement du matériau polymère.⁸ Les monomères de ces deux séries possèdent en commun, outre l'entité polymérisable norbornène et un groupement antioxydant, un groupement espaceur de taille variable et des fonctions d'ancrage amide, ester et/ou imide (*Schéma 3*).

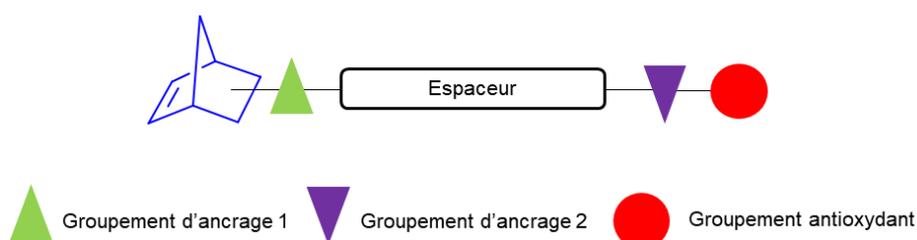


Schéma 3. Structure générale des monomères norbornène porteur d'un groupement antioxydant de ce travail

La première partie de ce manuscrit est une étude bibliographique décrivant la polymérisation du **DCPD** et sa copolymérisation avec des monomères homo- et hétérofonctionnels, ainsi que les mécanismes d'oxydation du **PDCPD** et les moyens mis en œuvre pour le stabiliser.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse et l'étude de la polymérisation par ROMP de monomères dérivés du norbornène porteurs d'un groupement di-*tert*-butylphénol. L'aptitude des polymères ainsi obtenus à stabiliser un matériau polymère a été évaluée avec un polymère de commodité, le polypropylène.

Une démarche analogue a été développée dans le troisième chapitre qui porte sur des monomères norbornène porteurs cette fois d'un nitroxyde en tant que groupement antioxydant.

Dans le chapitre quatre, la présence de groupements nitroxyde au sein des monomères et polymères précédents a été mise à profit dans une démarche d'ingénierie macromoléculaire pour l'élaboration de copolymères greffés *via* une réaction de couplage de type *Nitroxyde Radical Coupling* (NRC).

Enfin, le cinquième et dernier chapitre présente les résultats d'évaluation des performances des différents antioxydants incorporés dans le **PDCPD** au sein de formulations industrielles utilisées par TELENE SAS.

Références

1. Trimmer, M. S. Commercial Applications of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts in Polymer Synthesis. in *Handbook of Metathesis* 407–418 (Wiley-Blackwell, 2008).
2. Nivert C. & Choumer, S. Polydicyclopentadiène (PDCPD). *'Plastiques et composites'* (2003). (Editions Techniques de l'Ingénieur).
3. Cheung, T. T. P. Cyclopentadiene and Dicyclopentadiene. in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (American Chemical Society, 2001).
4. Chen, J.; Burns, F. P.; Moffitt, M. G. & Wulff, J. E. Thermally Crosslinked Functionalized Polydicyclopentadiene with a High Tg and Tunable Surface Energy. *ACS Omega* **1**, 532–540 (2016).
5. C. J. Mol, J. Industrial Applications of Olefin Metathesis. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **213**, 39–45 (2004).
6. Le Gac, P.-Y.; Choqueuse, D.; Paris, M.; Recher, G.; Zimmer, C. & D. Melot, Durability of polydicyclopentadiene under high temperature, high pressure and seawater (offshore oil production conditions). *Polym. Degrad. Stab.* **98**, 809–817 (2013).
7. Trnka T. M. & Grubbs R. H. The Development of $L_2X_2Ru=CHR$ Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. *Acc. Chem. Res.* **34**, 18-29 (2001).
8. Hodgson, J. L. & Coote, M. L. Clarifying the Mechanism of the Denisov Cycle: How do Hindered Amine Light Stabilizers Protect Polymer Coatings from Photo-oxidative Degradation. *Macromolecules* **43**, 4573–4583 (2010).

Chapitre I

Synthèse et propriétés du polydicyclopentadiène
et de ses dérivés

Chapitre I – Synthèse et propriétés du polydicyclopentadiène et de ses dérivés

Introduction	8
I/ Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse du DCPD	9
I-1. Ring-opening metathesis polymerization	9
I-1-a. Mécanisme de la ROMP	10
I-1-b. Les amorceurs de ROMP	11
I-2. Synthèse du PDCPD linéaire et réticulé	15
I-2-a. Réactivité du DCPD en ROMP	15
I-2-b. Amorceurs utilisés lors de la synthèse du PDCPD	17
II/ Copolymérisation du DCPD par ROMP	20
II-1. Copolymérisation du DCPD avec des comonomères hydrocarbonés	21
II-2. Copolymérisation du DCPD avec des comonomères hétérofonctionnels	24
II-3. Copolymérisation linéaire du DCPD	34
III/ Oxydation et stabilisation du DCPD	36
III-1. Oxydation du PDCPD	36
III-1-a. Mécanisme d'oxydation des polydiènes	36
III-1-b. Étude de l'oxydation du PDCPD	39
III-2. Stabilisation des polymères	40
III-2-a. Les différentes catégories d'antioxydants.....	41
III-2-a-1. Les dérivés phénoliques	41
III-2-a-2. Les Hindered-Amine Light Stabilizers	41
III-2-a-3. Les réducteurs d'hydroperoxydes	43
III-2-b. Les polymères à propriétés antioxydantes	41
III-2-b-1. Stratégie 1 : synthèse d'antioxydants possédant une masse molaire élevée.....	41
III-2-b-2. Stratégie 2 : greffage d'antioxydants sur la matrice polymère	41
Conclusion	47
Références	48

Introduction

Le polydicyclopentadiène (**PDCPD**) est un polymère thermodurcissable dont la synthèse et la mise en œuvre par moulage par injection ou par Reaction injection molding (RIM) a été mise au point durant les années 80^{1,2}. Ce nouveau matériau commercial possède l'intérêt d'être préparé à partir du dicyclopentadiène (**DCPD**) qui est un monomère économiquement abordable (*Schéma I-1*). En effet, celui-ci est un sous-produit du processus de vapocraquage du naphta permettant la production de l'éthylène.³ Le **PDCPD** est obtenu *via* la polymérisation par ouverture de cycle par métathèse, aussi appelé ROMP pour *Ring-Opening Metathesis Polymerization* du **DCPD** à l'aide de dérivés de métaux de transition à base de ruthénium (Ru), de molybdène (Mo) et du tungstène (W) jouant le rôle d'amorceurs. Au cours de cette réaction, le polymère obtenu subit de la réticulation qui peut être due, soit à des réactions de métathèse, soit à des additions amorcées thermiquement.

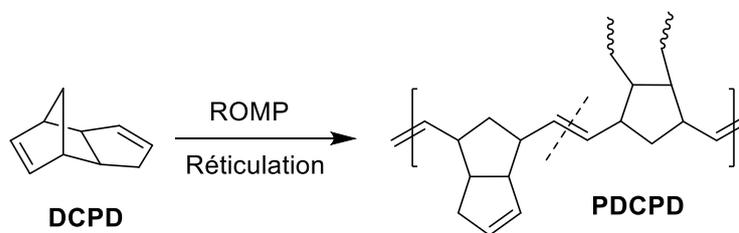


Schéma I-1. Synthèse du PDCPD

Le matériau thermodurcissable ainsi obtenu possède des propriétés intéressantes : il combine une très haute résistance aux chocs à une bonne résistance et à la corrosion chimique et possède une température de fléchissement sous charge élevée.⁴ Malgré ses avantages, l'essor de son utilisation est limité par sa sensibilité à l'oxydation en raison de la présence de doubles liaisons sur son squelette. L'ajout d'additifs qui limitent la dégradation du **PDCPD** en inhibant son oxydation est donc nécessaire. Cependant, les additifs classiques sont sujets à la diffusion au sein du matériau en raison de leur faible masse molaire, ce qui limite leur efficacité sur le long terme et, par conséquent, son utilisation dans des conditions extrêmes. Pour pallier ce problème, deux stratégies ont été étudiées :

- Incorporer les additifs dans le squelette du **PDCPD** en copolymérisant le **DCPD** avec des comonomères possédant des fonctionnalités antioxydantes.
- Homopolymériser ces mêmes monomères pour synthétiser des additifs de plus fortes masses molaires, moins susceptibles de subir de la diffusion.

Au cours de ce chapitre, la polymérisation du **DCPD** sera, dans un premier temps, présentée avant d'aborder sa capacité à être copolymérisé avec des comonomères homo- et hétérofonctionnels. Par

la suite, le mécanisme de l'oxydation du **PDCPD** et les moyens possibles pour le stabiliser seront présentés.

I/ Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse du DCPD

I-1. Ring-Opening Metathesis Polymerization

Le **PDCPD** est synthétisé *via* la ROMP du **DCPD**. Cette réaction permet de polymériser en chaîne des monomères cycliques insaturés.⁵ Elle met en jeu la rupture puis la formation de doubles liaisons avec ouverture simultanée des monomères.⁶⁻⁸ Le polymère obtenu est alors constitué d'unités de répétition comportant des doubles liaisons carbone-carbone. Le nombre de ces insaturations correspond au nombre des doubles liaisons des monomères engagés lors de la réaction (*Schéma I-2*).

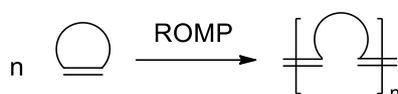


Schéma I-2. Principe général d'une polymérisation par ROMP

Outre le **DCPD**, cette méthode de polymérisation s'applique à de nombreux monomères cycliques tels que le cyclooctadiène (**COD**), le cyclobutène (**CB**), le cyclopentène, l'oxanorbornène, le norbornène (**NB**) et leurs dérivés (*Schéma I-3*).⁹⁻¹¹ Du point de vue de la thermodynamique, la réactivité des monomères en ROMP dépend de leur tension de cycle.¹⁰ En effet, en s'ouvrant lors de la réaction, les monomères cycliques libèrent une tension de cycle qui va compenser l'entropie intrinsèquement défavorable à toute polymérisation et amener finalement à une perte d'énergie du système enthalpie libre $\Delta G^0 < 0$.¹²

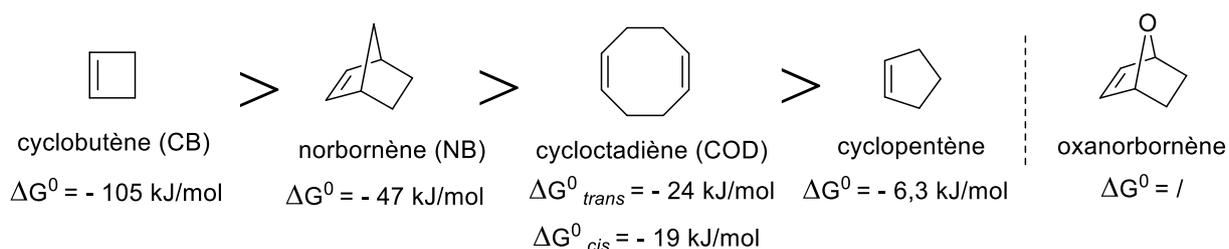


Schéma I-3. Structures de monomères polymérisables par ROMP et valeurs ΔG^0 de leur polymérisation en masse¹²⁻¹⁴

Afin de polymériser ces monomères, un complexe de métal de transition est utilisé comme amorceur. Au cours des dernières décennies, le développement d'amorceurs bien définis a permis à la ROMP de devenir une méthode de choix pour synthétiser des polydiènes d'architecture contrôlée.⁵ Ces avancées ont permis d'obtenir des polymères possédant des structures complexes et des groupements fonctionnels de nature variée.¹⁵

I-1-a. Mécanisme de la ROMP

Le mécanisme des réactions de métathèse des oléfines a été élucidé par Y. Chauvin en 1971.¹⁶ Le Schéma I-4 ci-dessous présente ce mécanisme appliqué au cas particulier de la ROMP, et se compose de trois étapes :

- L'amorçage de la polymérisation s'effectue en utilisant un complexe composé d'un métal de transition et de ligands. Dans un premier temps, après coordination du métal avec la double liaison du composé cyclique, une cycloaddition a lieu entre ces deux composés permettant la formation d'un intermédiaire métallacyclobutane. Celui-ci subit ensuite une cycloréversion conduisant à l'obtention d'une espèce alkylidène acyclique.
- Pendant la propagation, l'espèce alkylidène acyclique va ensuite réagir à son tour sur le monomère cyclique, selon le même mécanisme que l'amorçage, pour former des chaînes macromoléculaires.
- La polymérisation se termine par l'ajout d'une espèce chimique capable de désactiver le métal de transition en extrémité de chaîne.

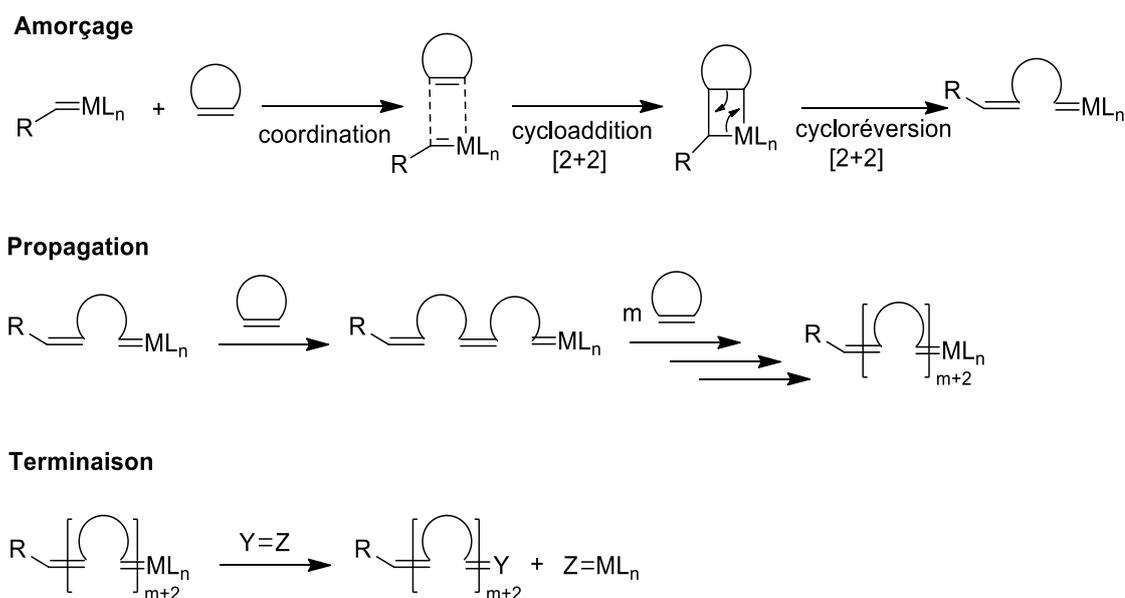


Schéma I-4. Mécanisme de la ROMP

Pendant la ROMP, des réactions de transfert de chaînes intramoléculaire et intermoléculaire peuvent être observées (Schéma I-5). Lors d'une réaction de transfert de chaîne intermoléculaire, une chaîne macromoléculaire active possédant à son extrémité un carbène va réagir avec une double liaison d'une autre chaîne macromoléculaire. Cela aura pour conséquence de former des chaînes de polymère de masses molaires plus élevées et d'autres de masses molaires moins élevées. Durant des

réactions de transfert de chaîne intramoléculaire, dites réaction de *backbiting*, l'extrémité carbène active d'une chaîne macromoléculaire réagit avec une double liaison de cette même chaîne. Ces réactions produisent des chaînes macromoléculaires de masses molaires plus faibles mais également des oligomères cycliques. Si les réactions de transferts de chaînes conservent le nombre de chaînes formées, elles augmentent néanmoins l'hétérogénéité de leur longueur de chaîne et donc la dispersité du polymère obtenu.

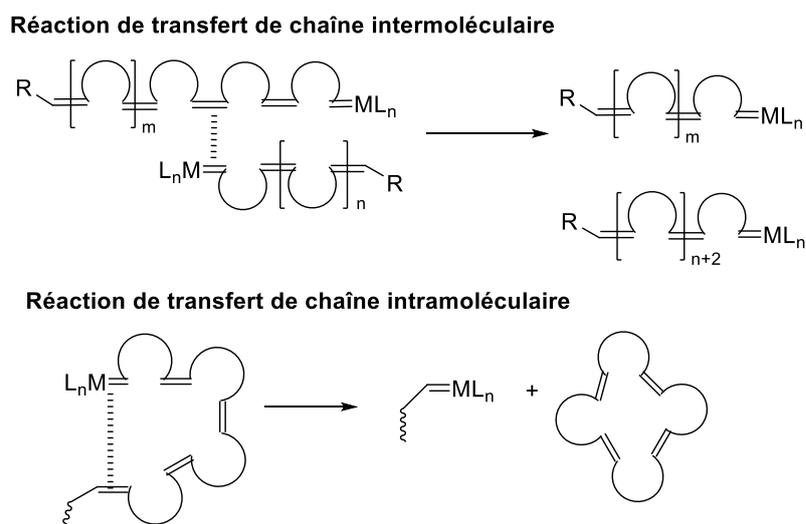


Schéma I-5. Réactions de transferts intramoléculaire et intermoléculaire pouvant se produire lors d'une ROMP

Minimiser ces réactions de transfert constitue donc un enjeu primordial s'il est souhaité que la ROMP soit considérée comme contrôlée. Le contrôle de la réaction passe également par un amorçage quantitatif et rapide de la polymérisation par rapport à sa propagation, ce qui se traduit par un rapport k_a/k_p élevé (avec k_a représentant la constante de vitesse d'amorçage et k_p représentant la constante de vitesse de propagation). L'usage d'amorceurs bien définis capables de répondre à ces critères est donc nécessaire afin de synthétiser des polymères d'architectures contrôlées et/ou complexes par ROMP.

I-1-b. Les amorceurs de ROMP

Les premiers amorceurs, qui ont été utilisés en ROMP, sont des amorceurs à composants multiples dits « mal définis ». Ces systèmes reposent sur la formation *in situ* de carbènes, à l'aide, par exemple, d'un acide de Lewis, permettant alors l'amorçage de la polymérisation. Les systèmes tels que $WCl_6/SnBu$ ¹⁷, $W(CO)_6/EtAlCl_2$, $WOCl_4/EtAlCl_2$, MoO_3/SiO_2 ¹⁸, $MoCl_5/Et_3Al$ ¹⁹, Re_2O_7/Al_2Cl_3 ²⁰ peuvent être cités. Cependant, ces systèmes catalytiques ne permettent pas d'obtenir des

polymères à architecture contrôlée. En effet, ils génèrent *in situ* des espèces actives instables et possèdent une vitesse d'amorçage faible par rapport à la vitesse de propagation.

L'utilisation des premiers amorceurs bien définis a été décrite par T. J. Katz en 1976.^{21,22} Il s'agit de deux amorceurs à base de tungstène qui ont été utilisés pour polymériser le NB, le COD et le CB (*Schéma I-6*, **A1** et **A2**). La synthèse de polymères possédant une masse molaire moyenne en nombre (\overline{M}_n) contrôlée a pu être réalisée. Cependant, l'amorçage incomplet et les réactions de transfert observées lors de l'utilisation de ces amorceurs entraînent l'obtention de polymères possédant des dispersités (\mathcal{D}) élevées ($\mathcal{D} > 1,85$).



Schéma I-6. Structures des amorceurs A1 et A2 à base de tungstène

Des amorceurs à base de titane et de tantale qui permettent l'obtention d'espèces actives bien définies ont ensuite été utilisés. Gilliom *et al.* ont rapporté la synthèse de deux amorceurs (*Schéma I-7*, **A3** et **A4**) qui permettent d'obtenir des polynorbornènes possédant des dispersités faibles ($\mathcal{D} \leq 1,1$).^{23,24} L'utilisation de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a permis de démontrer que pendant la synthèse de ces polymères, \overline{M}_n évoluait linéairement avec la conversion du monomère. Un troisième amorceur **A5** a permis de synthétiser des copolymères à blocs avec des dispersités faibles.²⁵ L'amorceur **A6**, à base de tantale, a également permis de préparer des polynorbornènes possédant des faibles valeurs de dispersité.²⁶ Néanmoins, l'utilisation en ROMP de ces amorceurs est limitée par leur faible compatibilité fonctionnelle.¹⁰

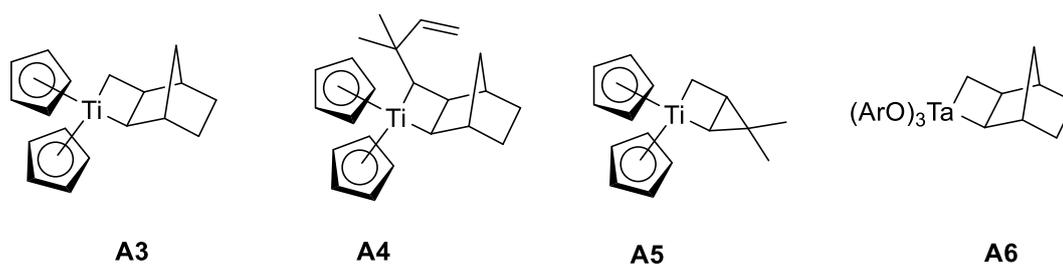


Schéma I-7. Structures des amorceurs de type titanacyclobutane A3, A4, A5 et de type tantalacyclobutane A6

Des amorceurs bien définis à base de tungstène comme **A7** et **A8** peuvent être utilisés en ROMP (*Schéma I-8*). Ils permettent par exemple de polymériser le NB de façon contrôlée.²⁷ Néanmoins, leur faible tolérance fonctionnelle limite leur efficacité aux groupements ester.²⁸

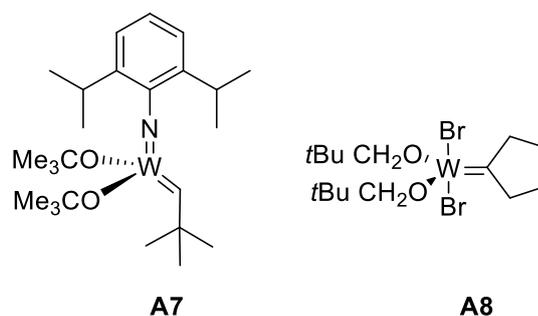


Schéma I-8. Structures des amorceurs à base de tungstène **A7** et **A8**

L'élaboration d'amorceurs bien définis à base de molybdène (*Schéma I-9*) par l'équipe de Schrock a constitué une avancée de grande ampleur car ils possèdent une plus grande tolérance fonctionnelle par rapport aux amorceurs présentés précédemment. En effet, ces complexes alkylidène se sont révélés efficaces pour polymériser des monomères possédant des fonctions de type ester, éther, halogénure Ils ont permis la polymérisation de dérivés fonctionnalisés du NB, de l'oxanorbornène, du CB ou encore du cyclopentène.²⁹⁻³² Cette gamme d'amorceurs possède une réactivité élevée mais aussi une sélectivité des doubles liaisons cycliques par rapport aux doubles liaisons acycliques qui limite alors les réactions de transfert. De plus, il est possible de synthétiser des polymères stéréoréguliers.^{33,34} Néanmoins, ces amorceurs restent très sensibles à l'air et aux espèces protiques et nécessitent des conditions de manipulation drastiques.

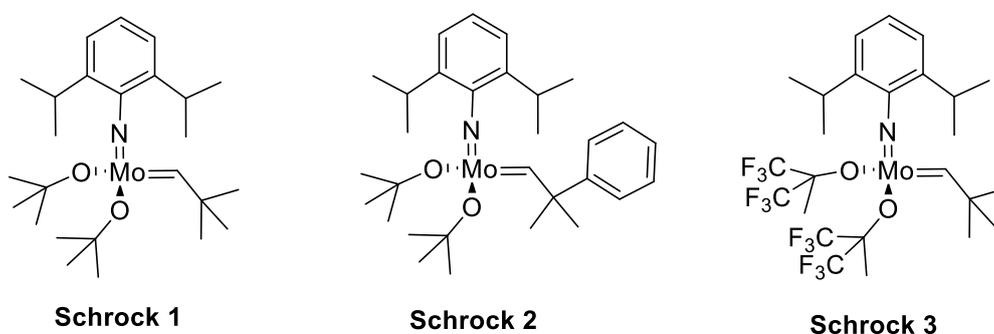


Schéma I-9. Structures des amorceurs de Schrock

Les amorceurs de Grubbs, à base de ruthénium, sont actuellement les plus communément utilisés en ROMP. L'utilisation des amorceurs de Grubbs s'est révélée déterminante pour le développement de la synthèse de polymères d'architecture contrôlée par ROMP. En effet, ils possèdent une grande sélectivité vis-à-vis des doubles liaisons oléfiniques par rapport aux fonctions de type alcool, aldéhyde ou acide. L'amorceur de Grubbs de première génération (*Schéma I-10*, **G1**) a été massivement utilisé pour synthétiser des (co)polymères fonctionnels.³⁵⁻³⁷ Une seconde génération d'amorceurs de Grubbs (*Schéma I-10*, **G2** et **Hoveyda-Grubbs 2**) a été mise au point en remplaçant un ligand tricyclohexylphosphine par un ligand carbène *N*-hétérocyclique (NHC). L'introduction de ce

nouveau ligand a permis une augmentation de la réactivité de l'amorceur.³⁸ Cependant, les polymères obtenus avec cette nouvelle génération d'amorceurs possèdent des dispersités élevées. Ce comportement est attribué à des vitesses d'amorçage faibles par rapport aux vitesses de propagation.⁵

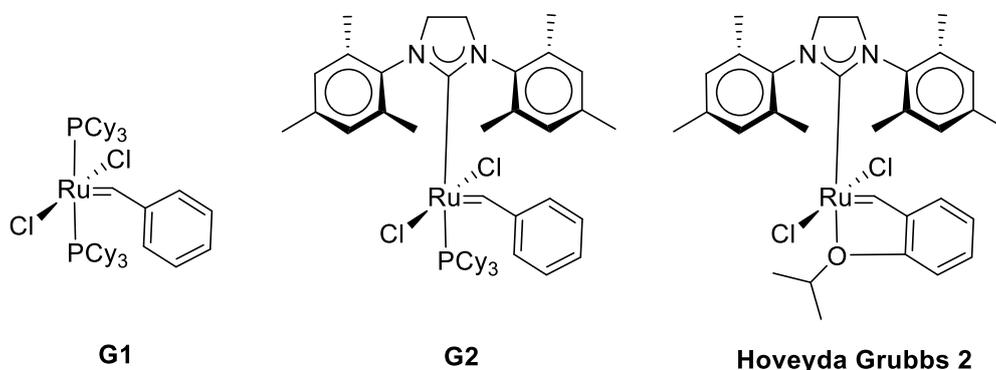


Schéma I-10. Structures des amorceurs de Grubbs de 1^{ère} et 2^{ème} génération

La modification des amorceurs de deuxième génération par introduction de ligands de type pyridine a permis d'augmenter fortement la vitesse d'amorçage et donc le rapport k_a/k_p tout en gardant une forte réactivité. Cette troisième génération d'amorceurs (*Schéma I-11*, **G3** et **G3'**) permet de polymériser de façon contrôlée la majorité des monomères usuels fonctionnalisés.³⁹⁻⁴¹ Ils sont actuellement des amorceurs de choix en ROMP et sont donc aujourd'hui les plus largement utilisés.

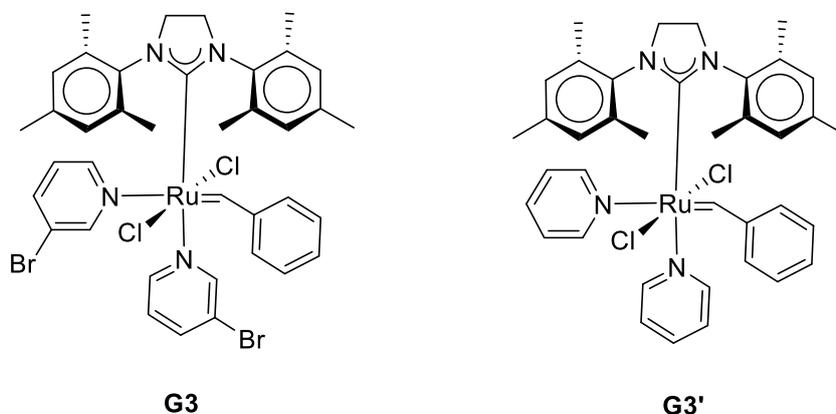


Schéma I-11. Structures des amorceurs de Grubbs de 3^{ème} génération

I-2. Synthèse du PDCPD linéaire et réticulé

I-2-a. Réactivité du DCPD en ROMP

Selon les conditions de synthèse utilisées, le **PDCPD** peut se présenter soit sous forme linéaire, soit plus généralement, sous forme réticulée. En effet, le **DCPD** possède deux cycles pouvant potentiellement subir une réaction de métathèse : un cycle norbornène et un cyclopentène. Lors de la polymérisation du **DCPD**, le cycle norbornène qui possède une tension de cycle plus importante que le cyclopentène réagit en premier. Sa réactivité dépendra de sa stéréochimie, le **DCPD** existant sous la forme de deux isomères : l'*endo*-**DCPD** et l'*exo*-**DCPD** (*Schéma I-12*). Des études sur la réactivité en ROMP de monomères dérivés du norbornène, dont le **DCPD**, ont montré que les isomères *exo* sont généralement plus réactifs que leurs homologues *endo*.⁴²⁻⁴⁴

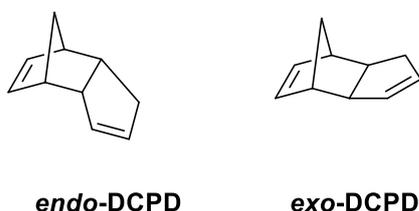


Schéma I-12. Isomères du **DCPD**

Au cours de la ROMP du **DCPD**, une partie des doubles liaisons des cyclopentènes peuvent également réagir, ce qui conduit à la formation d'un réseau réticulé. La nature du mécanisme de la réticulation du **PDCPD** est toujours actuellement sujet à discussion. En effet, il a été dans un premier temps admis que la réticulation du **PDCPD** était le résultat de réactions de métathèse de type *Ring-Opening Cross Metathesis* du cyclopentène.⁴⁵ Ce postulat est repris dans des publications récentes.⁴⁶⁻⁴⁹ Cependant, vers la fin des années 90, l'équipe de Wagener a remis en question cette hypothèse.^{50,51} Ils ont utilisé le système WCl_6/Et_2AlCl , connu pour permettre la réticulation du **DCPD**, pour tenter de polymériser le 8,9-dihydrodicyclopentadiène et le 5,6-dihydrodicyclopentadiène (*Schéma I-13*)⁵⁰.

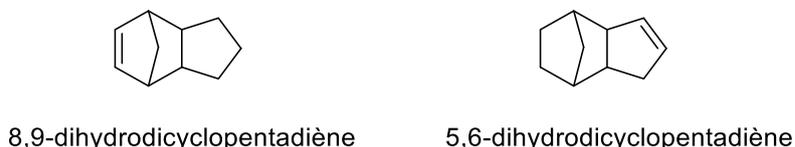


Schéma I-13. Structures du 8,9-dihydrodicyclopentadiène et du 5,6-dihydrodicyclopentadiène

Wagener et *al.* ont constaté que le 8,9-dihydrodicyclopentadiène polymérisait selon un mécanisme de ROMP. Cependant, le 5,6-dihydrodicyclopentadiène en présence du système WCl_6/Et_2AlCl n'a montré aucune réactivité. Néanmoins, lorsque du méthanol est rajouté au milieu

réactionnel la formation d'oligomères a été observée. Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton RMN¹H de ces oligomères ne présentent aucuns signaux caractéristiques de protons vinyliques, excluant donc la présence de réactions de métathèse lors de leur formation.

Il a ensuite été démontré que le 5,6-dihydrodicyclopentadiène pouvait également polymériser par des réactions d'addition sans présence d'amorceur sous l'action de la chaleur. De plus, des polymérisations du **DCPD** réalisées en diminuant la température ou en diminuant la concentration pour mieux dissiper la chaleur n'ont donné lieu à aucune réticulation.⁵¹ Il a alors été supposé que les réactions à l'origine de la réticulation sont des additions amorcées thermiquement par la chaleur libérée lors de la polymérisation du **DCPD**. Les réactions d'addition peuvent avoir lieu sur les doubles liaisons du cyclopentène ou sur les doubles liaisons du squelette (*Schéma I-14*).

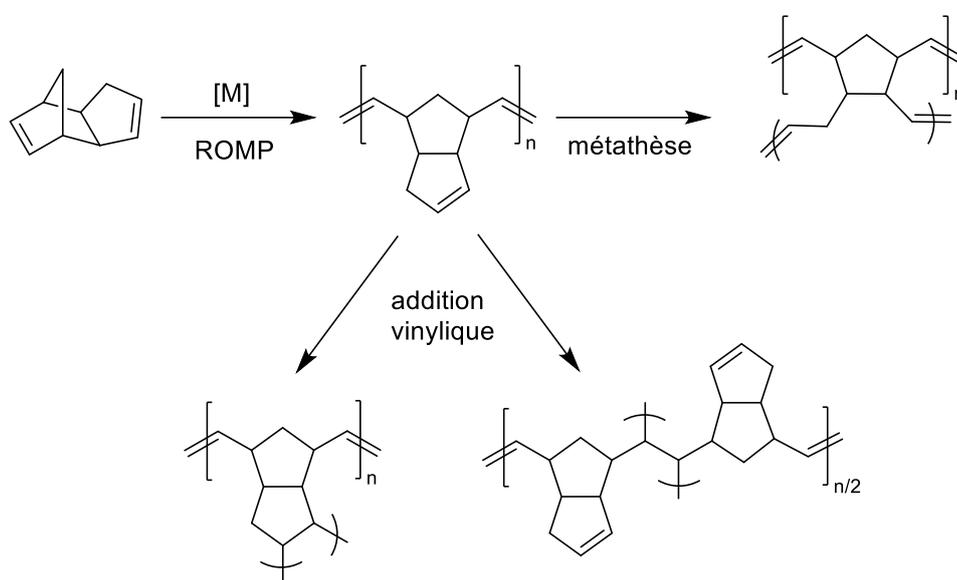


Schéma I-14. Polymérisation du **DCPD** et réactions de réticulations supposées du **PDCPD**

Cependant, le mécanisme semble être plus difficile à appréhender lorsque des amorceurs de type Grubbs sont utilisés. En effet, le cyclopentène possède une réactivité en métathèse en présence d'amorceurs à base de ruthénium.^{52,53} Dans le cas présent, il est donc possible que la réticulation du **PDCPD** soit partiellement due à des réactions de métathèse. Le **PDCPD** étant un thermodurcissable, par conséquent insoluble, les analyses spectroscopiques possibles sont limitées à RMN à l'état solide et les spectroscopies Raman et infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF). Ces méthodes ne permettent pas de déterminer avec exactitude et précision la structure du **PDCPD** et par conséquent le mécanisme de réticulation. Pour apporter des éléments de réponse, des chercheurs se sont intéressés à la réticulation de **PDCPD** fonctionnalisés.

En 2018, T. J. Cuthbert a polymérisé un **DCPD** fonctionnalisé par un groupement acétate (*Schéma I-15, fPDCPD*) à l'aide de l'amorceur **G2** et a obtenu un polymère linéaire (*fPDCPD*).⁵⁴ Lorsque ce polymère est soumis à des températures d'au moins 100°C, une réticulation est observée. La structure du polymère obtenu a été déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG), par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), par RMN en phase solide, par les spectroscopies IR-TF et Raman. Les ponts de réticulation sont exclusivement formés à partir de réactions d'addition entre les doubles liaisons des cycles cyclopentadiène et non à partir des doubles liaisons présentes sur le squelette. L'équipe de Cuthbert n'observe donc aucune réaction de métathèse lors de la réticulation du *fPDCPD* et conclut que lorsqu'un amorceur de type Grubbs est utilisé pour synthétiser le **PDCPD**, seules des réactions amorcées thermiquement sont à l'origine de sa réticulation.

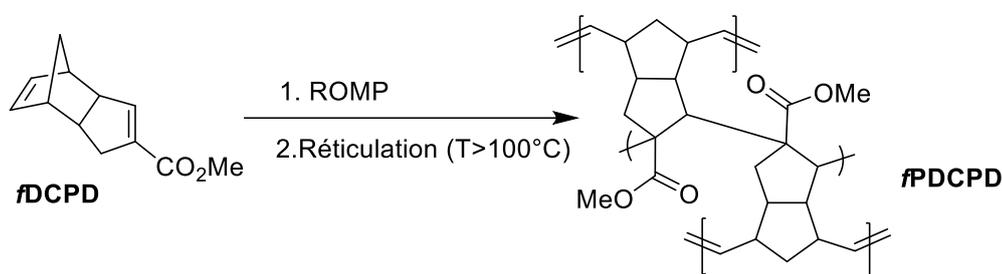


Schéma I-15. Synthèse et structure du fPDCPD

I-2-b. Amorceurs utilisés lors de la synthèse du PDCPD

A partir des années 60, de nombreux amorceurs capables de polymériser le **DCPD** ont été rapportés tels que les systèmes $\text{MoCl}_5/\text{Et}_3\text{Al}$ et $\text{WCl}_6/\text{Et}_2\text{AlCl}$, TiCl_4 , les complexes titane-cyclobutane, IrCl_3 , RuCl_3 et ReCl_5 .⁵⁵ Au cours des années 80, des procédés et des amorceurs adaptés aux contraintes d'une production industrielle du **PDCPD** ont été développés.

En effet, le procédé RIM utilisé industriellement pour produire du **PDCPD** nécessite d'incorporer et de stocker directement l'espèce amorçante dans les formulations de monomère. Le **DCPD** polymérisant en présence d'un amorceur sans stimulation externe, une stratégie a été développée pour pallier ce problème.^{56,57} Elle consiste à diviser les formulations en deux contenants. Le premier contenant est composé du monomère, des additifs, ainsi que d'un précurseur de l'amorceur, nommé pro-catalyseur*. Le deuxième contenant est constitué d'un activateur (ou co-catalyseur) et du **DCPD**. Lors du moulage d'une pièce de **PDCPD**, les deux contenants sont incorporés dans une chambre de mélange avant d'être injectés dans un moule. Le pro-catalyseur réagit alors avec le co-catalyseur pour

* Le terme catalyseur est souvent employé de façon inadéquate pour désigner l'amorceur.

former *in situ* l'espèce active métalla-carbène et déclencher la polymérisation. Les entreprises Metton® et Telene® utilisent cette méthode.⁵⁶ Metton® se sert, par exemple, d'un mélange de $WOCl_4$ et de $WOCl_6$ activé ultérieurement par le co-catalyseur $EtAlCl_2$ *via* une réaction de transmétallation. Dans le cas de Telene®, le pro-catalyseur est un tétrakis(tridodécylammonium)octamolybdate activé par un mélange d' Et_2AlCl , de propanol et de $SiCl_4$.⁵⁸

Des systèmes amorceurs à base de ruthénium adaptés au procédé RIM ont commencé à être utilisés par Materia®.⁵⁶ Dans ce cas de figure, les complexes métalliques ne sont plus nommés pro-catalyseurs mais catalyseurs dormants (*latent catalyst*). Ces espèces possèdent l'avantage d'être très stables. Les catalyseurs dormants sont des complexes de ruthénium stabilisés par un ligand bidentate, qui est une base de Schiff, dont l'activation est réalisée à l'aide d'une espèce acide (*Schéma I-16*).⁵⁸⁻⁶⁰

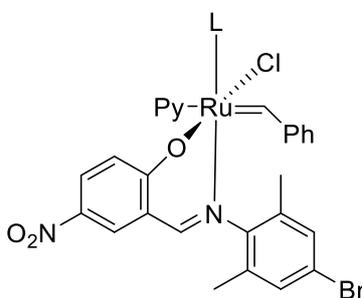


Schéma I-16. Exemple de structure de catalyseur dormant à base de ruthénium⁶⁰

Dans le milieu académique, la polymérisation du **DCPD** a bénéficié de l'évolution des amorceurs de métathèse. En effet, les amorceurs de Grubbs sont les plus couramment utilisés pour polymériser le **DCPD** et permettent l'élaboration de matériaux poreux pour le stockage de gaz⁶¹ ou pour l'isolation thermique⁶² ainsi que pour élaborer des polymères auto-cicatrisants⁶³.

La réticulation du **PDCPD** n'est pas systématique et son intervention dépend des conditions réactionnelles utilisées, telle la nature de l'amorceur utilisé.⁶⁴ Plusieurs publications décrivent la synthèse de **PDCPD** linéaire (**L-PDCPD**) en utilisant des systèmes bien définis à base de tungstène ou de molybdène^{45,65,66} ou un système bicomposant $ReCl_5/Sn(CH_3)_4$.⁶⁷

Cependant, depuis les années 2000, les systèmes amorceurs les plus couramment utilisés pour obtenir du **L-PDCPD** sont des systèmes à base de chlorure de tungstène et de composés organosilylés.³¹⁻³³ L'équipe de Dragutan a ainsi étudié la polymérisation du **DCPD** par une large gamme de systèmes amorceurs de ce type.⁶⁸ Deux systèmes ont été retenus pour leur capacité à polymériser le **DCPD** en limitant les réactions de réticulation : les systèmes $WOCl_4/Me_2(All)_2Si$ et $WOCl_4/(All)_4Si$ (All : allyle) qui ont permis d'obtenir des polymères possédant respectivement une \overline{M}_n de 30 000 $g \cdot mol^{-1}$ ($\mathcal{D} = 1,9$) et une \overline{M}_n de 22 000 $g \cdot mol^{-1}$ ($\mathcal{D} = 2,09$). Les **L-PDCPD** obtenus ont fait l'objet d'une étude de leurs

propriétés thermiques. Lors d'analyses ATG réalisées sous air, une première perte de masse est observée à 350°C, montrant la stabilité thermique élevée du **L-PDCPD**.⁶⁹

L'utilisation d'amorceurs de type Grubbs afin de synthétiser du **L-PDCPD** a été récemment étudiée. Les amorceurs à base de ruthénium possèdent l'intérêt d'être très réactifs mais sont connus pour donner essentiellement des **PDCPD** réticulés.⁷⁰ Cependant, l'équipe de Cao a rapporté la synthèse d'un **L-PDCPD** en utilisant l'amorceur **G2** en présence de l'agent de transfert oct-1-ène.⁷¹ Un polymère possédant une \overline{M}_n de 22 000 g.mol⁻¹ et une dispersité \mathcal{D} de 3,36 a alors pu être obtenu. En 2018, l'équipe de Schanz a réussi à synthétiser du **L-PDCPD** à partir d'un amorceur Grubbs de 3^{ème} génération.⁷² Cet amorceur porte des ligands 4-(*N,N*-diméthylamino)pyridine (DMAP) afin de modérer son activité (*Schéma I-17*). Les polymères obtenus possèdent une \overline{M}_n allant de 37 000 à 110 000 g.mol⁻¹ avec une dispersité \mathcal{D} allant de 1,60 à 1,92. Les valeurs élevées des dispersités sont expliquées par la présence d'une faible proportion de chaînes possédant une masse molaire deux ou trois fois supérieure à celle mesurée pour la majorité des chaînes. Cette observation a été attribuée à des réactions de couplage entre deux ou trois macromolécules.

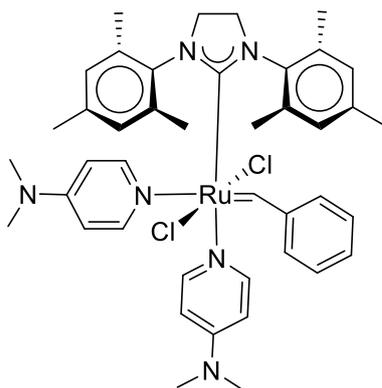


Schéma I-17. Structure de l'amorceur Grubbs de 3^{ème} génération permettant d'obtenir du **L-PDCPD**⁷²

De nouveaux amorceurs non métalliques capables de polymériser par métathèse des monomères cycliques ont été développés.⁷³ L'objectif est d'éviter de produire des sous-produits métalliques ou d'obtenir des polymères contenant des complexes résiduels difficiles voire impossibles à éliminer, pouvant interférer et modifier les propriétés biologiques, électroniques ou optiques. Les amorceurs jusqu'à présent étudiés sont des éthers d'énols qui, une fois réduits par des sels de pyridinium photoactivés, vont amorcer la polymérisation (*Schéma I-18*).

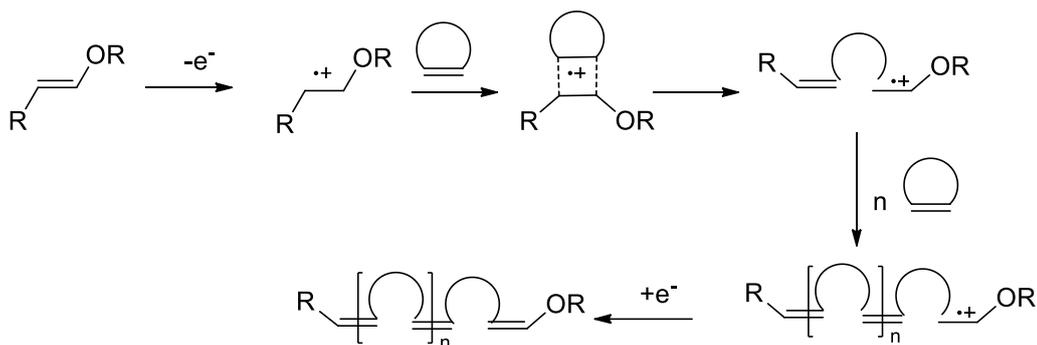


Schéma I-18. Mécanisme d'une ROMP amorcée par un amorceur non métallique

Cet amorceur a été utilisé avec succès pour synthétiser du **PDCPD** réticulé mais aussi du **L-PDCPD**.⁷⁴ Cependant, cette méthode ne permet pas d'atteindre des conversions supérieures à 20%. Il est à noter que la ROMP du **NB** avec cet amorceur a permis d'atteindre des conversions supérieures à 80%. De plus, à l'inverse de la ROMP classique, aucune différence de réactivité n'est observée entre l'*exo*-**DCPD** et l'*endo*-**DCPD**. En effet, dans les mêmes conditions, la ROMP d'un *exo*-**DCPD** a permis d'obtenir un polymère de \overline{M}_n 10 800 g.mol⁻¹ et $\mathcal{D} = 1,4$ alors que la ROMP du stéréoisomère *endo* conduit à un *endo*-**PDCPD** de \overline{M}_n 5 100 g.mol⁻¹ et $\mathcal{D} = 1,5$. La faible réactivité du **DCPD** est attribuée à la présence de la double liaison du cyclopentène qui peut réagir avec l'intermédiaire cyclobutane formant une espèce non réactive.

II/ Copolymérisation du DCPD par ROMP

La copolymérisation par ROMP du **DCPD** a généralement pour objectif de préparer de nouveaux matériaux en utilisant le **DCPD** comme agent réticulant ou de modifier les propriétés du **PDCPD** *via* l'incorporation d'un comonomère. Des études montrent la possibilité de copolymériser statistiquement le **DCPD** par métathèse avec différentes cyclooléfines comme le cyclopentène⁷⁵, ou des dérivés de l'oxanorbornène^{76,77}. Cependant, la majorité des copolymérisations du **DCPD** relevées dans la littérature sont réalisées avec des dérivés du norbornène. Dans les deux situations, les copolymères obtenus sont généralement réticulés, ce qui empêche d'utiliser des méthodes d'analyses telles que la RMN ou la SEC. Le cas échéant, nous verrons dans les différentes publications présentées après quelles méthodes alternatives ont été utilisées pour suivre les copolymérisations au cours du temps.

II-1. Copolymérisation du DCPD avec des comonomères hydrocarbonés

Le 5-éthylidène-2-norbornène (**ENB**) peut être considéré comme la molécule la plus couramment utilisée comme comonomère du **DCPD** (*Schéma I-19*). Elle a été, dans un premier temps, utilisée en combinaison avec le **DCPD** afin d'améliorer son efficacité comme agent cicatrisant pour des matériaux composites époxy. Dans ce type de système, le **DCPD** est microencapsulé et incorporé dans une matrice composite où de l'amorceur (souvent de type Grubbs) y est préalablement dispersé. En cas de fissuration du matériau, celle-ci peut se propager jusqu'aux microcapsules de **DCPD** dont le contenu entre alors en contact avec l'amorceur. Cette rencontre provoque une polymérisation dans la fissure et cicatrise ainsi la matrice époxy. L'amélioration de la cinétique de polymérisation du **DCPD** constitue un point important car elle permet d'augmenter l'efficacité de la cicatrisation, tout en diminuant la quantité nécessaire d'amorceur. C'est dans cette optique que l'**ENB** a été utilisé comme comonomère.

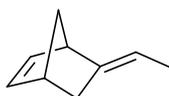


Schéma I-19. Structure de l'ENB

Ainsi, l'équipe de Kessler, remarquant que l'**ENB** possède une réactivité plus importante que l'*endo*-**DCPD**, a étudié la polymérisation du mélange du **DCPD** avec l'**ENB** en présence de l'amorceur **G1** et a analysé thermiquement les polymères obtenus.⁷⁸ Les rapports **DCPD** : **ENB** de ces mélanges varient de 3 : 1 à 1 : 3. L'homopolymérisation du **DCPD**, de l'**ENB** et la copolymérisation de ces deux comonomères sont réalisées à température ambiante et suivies pendant 120 min par analyse mécanique dynamique (DMA) rotationnelle ou par DSC. Les échantillons subissent deux passages par DMA où ils sont chauffés jusqu'à 200°C. Lors du premier passage, les échantillons, riches en **DCPD** ou possédant une charge d'amorceur plus faible, présentent un signal décroissant du module élastique (G'). Ce signal est dû à la polymérisation des traces de monomères n'ayant pas réagi pendant la préparation des échantillons et n'est ensuite plus observé lors du deuxième passage. Les températures maximales de transition vitreuse (T_g) des échantillons entièrement polymérisés sont environ de 160°C pour le **PDCPD** et de 120°C pour le poly(**ENB**). Les T_g des mélanges polymères diminuent linéairement avec l'augmentation du nombre de motifs **ENB** incorporés. Cette observation indique la formation de copolymères statistiques malgré la différence de réactivité entre le **DCPD** et l'**ENB**. Parallèlement, les résultats observés par DMA ont été confirmés par DSC.

L'étude de la cinétique de la réaction des mélanges **DCPD/ENB** a été étudiée en détail avec les amorceurs **G1** et **G2**.⁷⁹ Cette étude est réalisée en chauffant les mélanges à une vitesse de 10°C/min par DSC. Lorsque les copolymérisations sont amorcées par l'amorceur **G1**, le signal à 90°C

correspondant à la polymérisation du **DCPD** possède un épaulement à 10-30°C qui s'intensifie lorsque la quantité d'**ENB** augmente. Cette observation confirme la réactivité plus élevée de l'**ENB** par rapport au **DCPD**. A l'inverse, lorsque l'amorceur **G2** est utilisé, un pic fin exothermique est observé indépendamment des proportions de chaque comonomère. Ce constat indique que les polymérisations du **DCPD** et de l'**ENB** débuteraient simultanément. Il est à noter qu'un léger épaulement est observé vers les températures élevées. Ce deuxième signal est attribué à de possibles réactions de *cross metathesis* entre les doubles liaisons présentes sur les chaînes de polymères et les cyclopentènes, les amorceurs Grubbs de seconde génération étant connus pour promouvoir de façon plus importante les réactions de *cross metathesis* que les systèmes de première génération.^{80,81} Globalement, l'ajout d'**ENB** ou l'utilisation de **G2** déplace les réactions de polymérisations et de réticulations vers des températures plus faibles et les fait opérer sur des temps plus courts. Il est également observé une différence de comportement entre les produits obtenus selon l'amorceur utilisé. En effet, les copolymères obtenus avec **G2** possèdent un taux de gonflement, une contrainte à la rupture et une rigidité plus importante que ceux obtenus avec **G1**. Il est donc supposé que l'utilisation de **G2** diminue le taux de réticulation des copolymères. Cette hypothèse est confirmée par l'extraction au Soxhlet de chaînes de polymères solubles dans le toluène.

En 2013, Ban *et al.* ont copolymérisé le **DCPD** et l'**ENB** mais aussi le **DCPD** et le tétracyclododécène (**TCD**, *Schéma I-20*) en émulsion dans une solution aqueuse à l'aide de l'amorceur **G2**.⁸² L'utilisation de ces comonomères liquides a permis l'obtention de copolymères stabilisés sans présence de floculation contrairement à l'homopolymérisation du **DCPD** réalisée dans les mêmes conditions que les copolymérisations. Pour le poly(**DCPD-co-ENB**) et le poly(**DCPD-co-TCD**), des particules de 817 nm et 758 nm avec une polydispersité de 0,288 et 0,231 ont été respectivement obtenues. Afin d'augmenter la solubilité des copolymères poly(**DCPD-co-TCD**), le hex-1-ène a été utilisé comme agent de transfert de chaîne. Des copolymères possédant des masses molaires moyennes en masse (\overline{M}_w) allant de 11 800 à 33 600 g.mol⁻¹ avec une dispersité \mathcal{D} de, respectivement, 2,47 et 2,32 ont été obtenus.



Schéma I-20. Structure du TCD

Dans une publication de 2018, Long *et al.* se sont intéressés au **PDCPD**, car étant dépourvu d'hétéroatomes, ce polymère est idéal pour comprendre l'influence de la masse molaire moyenne des segments de chaînes entre les points de réticulation (M_c) sur les propriétés mécaniques des polymères

obtenus par ROMP.⁸³ Afin de faire varier la valeur de M_c , des comonomères ont été utilisés. Ainsi, l'**ENB** a été copolymérisé avec le **DCPD** pour augmenter la valeur de M_c tandis que le 1, 4, 4a, 5, 8, 8a-hexahydro-1, 4, 5, 8-diméthanonaphthalène (**HDMN**, *Schéma I-21*) permet de réduire la valeur de M_c . En effet, alors que l'**ENB** est incapable de créer des points de réticulation, le deuxième cycle norbornène de l'**HDMN** est plus susceptible de réagir que le cycle cyclopentène du **DCPD**. Les copolymérisations sont conduites à l'aide de l'amorceur **G1** avec des rapports comonomère: amorceur de 3000, 5000 et 100 000 à 50°C. Les produits obtenus subissent ensuite un cycle de cuisson à 175°C.

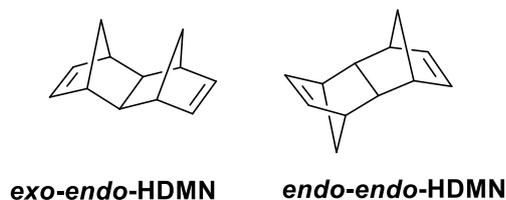
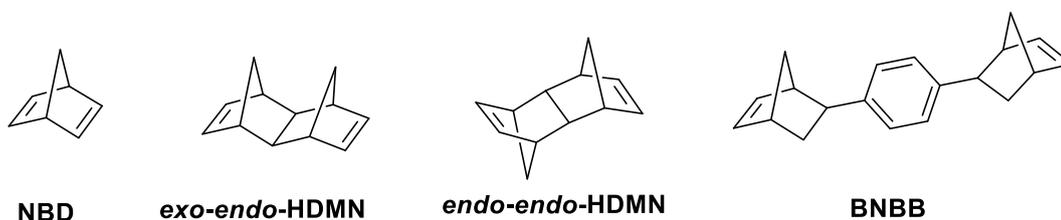


Schéma I-21. Structures de l'HDMN

Les T_g mesurées par DMA sont comprises entre 100°C et 178°C et sont proportionnelles à $1/M_c$. Les propriétés de matériaux obtenus ont été comparées avec celles de thermodurcissables polaires possédant des interactions fortes non covalentes. Pour des valeurs de M_c et de $T-T_g$ comparables, les copolymères possèdent une résistance à la traction plus faible, un taux de résistance aux impacts, des valeurs de facteur d'intensité de contrainte critique K_{IC} et des taux d'énergie libérée critique G_{IC} 3 à 5 fois plus élevés par rapport aux thermodurcissables polaires. Ces résultats montrent qu'en absence d'interactions fortes non covalentes, les propriétés mécaniques des thermodurcissables obtenus par ROMP sont principalement influencées par la rigidité du système.

La copolymérisation entre le **DCPD** et l'**HDMN** a également été réalisée par Bhuyan *et al.*⁸⁴ L'objectif était également de contrôler la densité de réticulation du **PDCPD** obtenu pour comprendre quelle en était la conséquence sur le comportement tribologique du **PDCPD**. Le coefficient de frottement (COF) d'échantillons comportant 0 à 20% en masse d'**HDMN** a été mesuré avec une sonde Si_3N_4 . L'augmentation du taux de réticulation diminue le COF de 10% et 42% lorsque des pourcentages d'**HDMN** de 5% et 10% sont, respectivement, utilisés. Les tests d'usure aux frottements montrent une usure négligeable des échantillons contenant des agents réticulants. De l'usure est néanmoins observée lorsque des tests d'usure aux frottements secs sont réalisés. De plus, une diminution de l'usure jusqu'à 60% est observée lorsque le taux d'agent de réticulation utilisé augmente. L'équipe de Kessler conclut que la résistance à l'abrasion des matériaux obtenus par ROMP augmente avec leur taux de réticulation.

L'impact de différents agents de réticulation sur le **PDCPD** a été étudié par l'équipe de Lee.⁸⁵ Le norbornadiène (**NBD**) et deux autres dérivés norbornène, le **HDMN** et le 1,4-(4',4-bis-norbornène)benzène (**BNBB**) (*Schéma 22*) ont été copolymérisés avec le **DCPD** en présence de l'amorceur **G1**. Après un cycle de cuisson, la T_g des produits obtenus est déterminée par DSC. Comme attendu, la T_g des réseaux résultants augmente avec la quantité d'agents de réticulation utilisée pour les **HDMN** et **BNBB**. A l'inverse, le **NBD** est un mauvais agent de réticulation car la T_g diminue lorsque la quantité utilisée augmente. En effet, lors de la copolymérisation, le **NBD** forme un cyclopentène disubstitué qui serait moins réactif que le cycle cyclopentène du **DCPD**. L'utilisation du **BNBB** donne un meilleur taux de réticulation que le **HDMN**. Les deux molécules possèdent deux cycles norbornène mais, contrairement au **HDMN**, ceux-ci sont séparés par un cycle benzénique dans le cas du **BNBB**. Ainsi lorsqu'un des cycles norbornène de **BNBB** réagit, le deuxième cycle est plus mobile et a donc plus de probabilité de réagir.



*Schéma I-22. Structures des agents de réticulation **NBD**, **HDMN** et **BNBB***⁸⁵

Un brevet déposé en 1987 par *Hercules Incorporated* présente des copolymères du **DCPD** avec des oligomères du cyclopentadiène.⁸⁶ La synthèse de ces copolymères est réalisée avec un mélange principalement composé de tricyclopentadiène (**TCPD**). Une augmentation de la T_g de 10°C est observée lorsque la quantité de comonomère utilisée augmente de 5% montrant une augmentation du taux de réticulation. De la même façon, les valeurs des températures de déformation (*heat deflection temperature*) augmentent avec la proportion de comonomère.

II-2. Copolymérisation du DCPD avec des comonomères hétérofonctionnels

Des travaux décrits dans la littérature présentent l'utilisation du **DCPD** comme agent de réticulation afin d'élaborer de nouveaux matériaux à base de monomères biosourcés comme le DilulinTM.⁸⁷⁻⁸⁹ Le DilulinTM est un produit obtenu en modifiant le triglycéride provenant de l'huile de lin. Pour cela, une réaction de Diels-Alder avec le cyclopentène est réalisée de façon à introduire un cycle

norbornène polymérisable en ROMP en présence d'un amorceur de Grubbs.⁸⁷ Henna, Kessler et Larock ont été les premiers à copolymériser le Dilulin™ avec le **DCPD** à l'aide de l'amorceur **G2** (Schéma I-23).^{87,88}

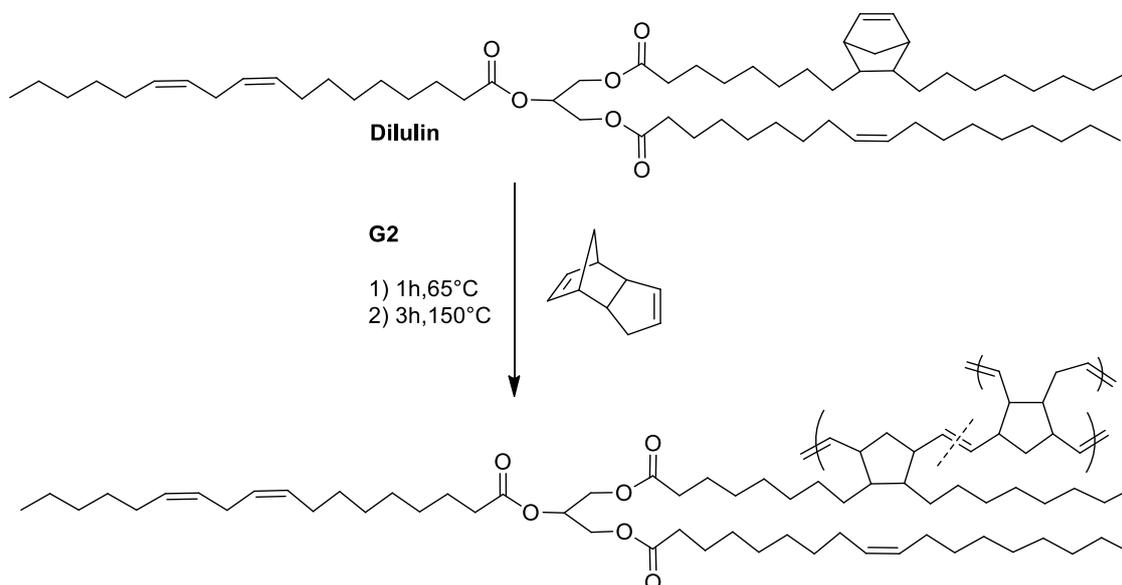


Schéma I-23. Copolymérisation du Dilulin avec le **DCPD**⁸⁷

En 2009, une gamme de thermodurcissables a été préparée à partir du Dilulin™ en présence d'un pourcentage massique de **DCPD** allant jusqu'à 50%.⁸⁸ Les matériaux ont été caractérisés par DMA et ATG. La température de transition vitreuse T_g varie de - 29°C à + 30°C lorsque le pourcentage de **DCPD** augmente de 0 à 50%. Cette variation peut s'expliquer par plusieurs facteurs. Le premier correspond à l'augmentation de la densité de réticulation due à l'incorporation du **DCPD**. Le second facteur correspond à la diminution de la quantité de Dilulin™ résiduel dans le matériau final qui joue le rôle de plastifiant. Cette diminution est mise en évidence par des extractions au Soxhlet. L'augmentation du nombre d'unités Dilulin™ peut également diminuer la T_g via l'incorporation dans le squelette du polymère de trois chaînes pendantes par unité de Dilulin™.

L'équipe de Kessler a donc proposé une alternative en préparant des matériaux biosourcés par métathèse à partir d'un monomère provenant de l'huile de ricin moins susceptible de plastifier le matériau obtenu.⁹⁰ Ce monomère nommé **NCA** (pour norbornene-functionalized castor oil alcohol) possède 1,8 groupements norbornène par chaîne d'acide gras. Le **NCA** a été copolymérisé en utilisant l'amorceur **G2**, soit avec du **DCPD**, soit avec le **HDMN** (Schéma I-24). Le **DCPD** et le **HDMN** sont utilisés dans des proportions allant de 10% à 50%. Dans un premier temps, les polymérisations des mélanges de **NCA** et d'agent de réticulation (1 : 1) sont suivies par DSC à 50°C, 60°C et 70°C. Un signal exothermique correspondant à la polymérisation et la réticulation du mélange est constaté. Pour une température donnée, le temps nécessaire pour observer la polymérisation des échantillons est

inférieur lorsque le **HDMN** est utilisé. Le **DCPD** possède donc une plus faible réactivité par rapport au **HDMN**.

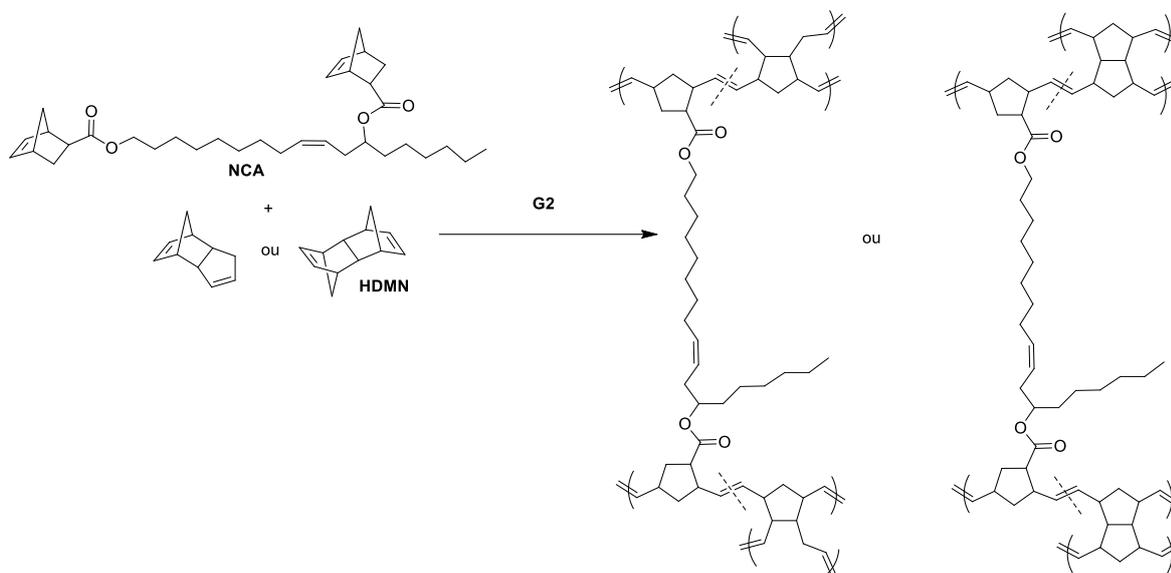


Schéma I-24. Copolymérisation du **NCA** avec le **DCPD** ou le **HDMN**⁹⁰

Les matériaux obtenus, analysés par ATG et DMA, possèdent une T_g , un module élastique et des propriétés de résistance à la traction qui augmentent avec la quantité d'agent de réticulation. Ces observations peuvent s'expliquer pour l'**HDMN** par l'augmentation de la densité de greffage. A l'inverse, l'utilisation du **DCPD** diminue la densité de greffage. En effet, le second cycle du **DCPD**, qui est un cyclopentène, est moins réactif que celui de l'**HDMN**. Néanmoins, l'incorporation de **DCPD** augmente la rigidité du copolymère obtenu, ce qui explique l'augmentation des valeurs de T_g .

L'équipe de Kessler a également effectué la copolymérisation du **DCPD** avec l'isosorbide silicone norbornène (**ISN**) dérivé d'un synthon biosourcé : l'isosorbide (*Schéma I-25*).⁹¹ Préalablement, la réactivité des comonomères a été étudiée par DSC en présence de l'amorceur **G2** par chauffage avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Ainsi, pour l'**ISN** pur, un pic exothermique à 56,6°C est observé, correspondant à la chaleur libérée lors de la polymérisation des deux cycles norbornène alors que deux pics exothermiques apparaissent à 66,4°C et 73,1°C pour le **DCPD**. Le premier pic correspond à la polymérisation du cycle norbornène tandis que le deuxième correspond aux réactions de réticulation *via* le cycle cyclopentène. La polymérisation de l'**ISN** a donc été observée à une température inférieure de 10°C par rapport au **DCPD**, ce qui indique non seulement une meilleure réactivité que le **DCPD**, mais aussi la possibilité de polymériser l'**ISN** à plus faible température.

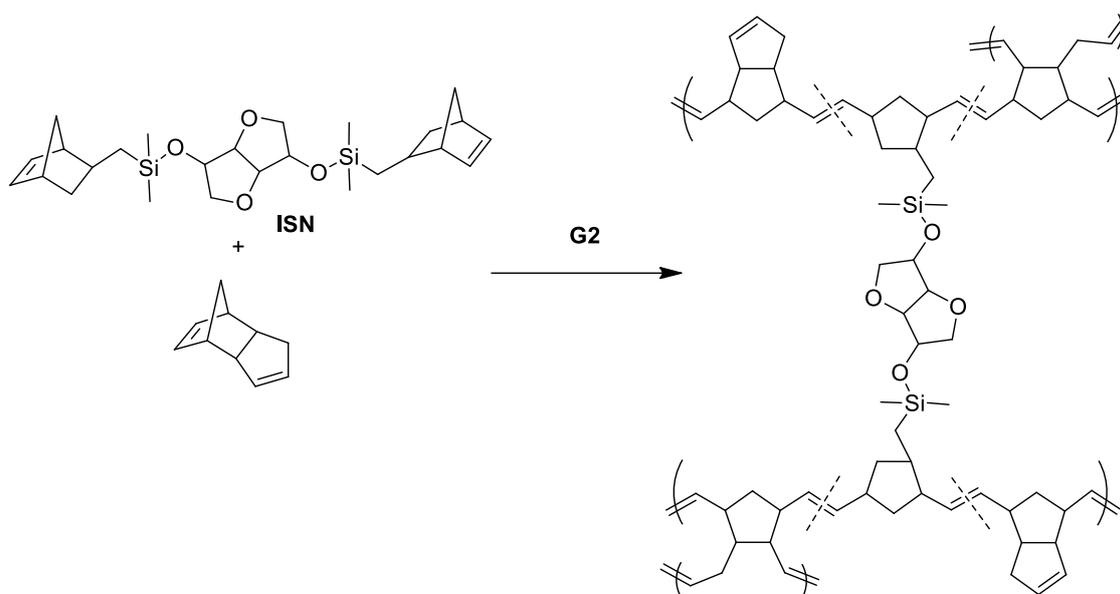


Schéma I-25. Copolymérisation de l'ISN et du DCPD⁹¹

Avec l'amorceur **G2**, une gamme d'échantillons contenant 33 à 67 wt% de **DCPD** a ensuite été préparée puis caractérisée par ATG, DMA et des tests de traction. Les résultats observés montrent que l'utilisation de l'**ISN** avec le **DCPD**, permet d'augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires et facilite donc sa réticulation *via* le cyclopentène du **DCPD**, conduisant à une augmentation de la densité de réticulation des matériaux obtenus.

Le **DCPD** trouve également une utilité comme agent de réticulation à la préparation de nouvelles membranes électrolytes polymères à base de polynorbornènes pour les piles à combustibles. En effet, la perméabilité des membranes électrolytes au méthanol diminue les performances des piles. C'est pourquoi l'incorporation du **DCPD** dans ces membranes, afin de diminuer leur perméabilité au méthanol et d'améliorer leurs propriétés mécaniques, a été étudiée.⁹²⁻⁹⁴ Ces différentes études avaient pour objectif de déterminer le meilleur rapport molaire **DCPD** : comonomère, c'est-à-dire le meilleur compromis entre propriétés mécaniques, perméabilité au méthanol et conductivité.

En 2009, Clark *et al.* ont été les premiers à s'intéresser à cette problématique. Ils ont proposé de copolymériser le **DCPD** avec le monomère **NB-1** en présence de l'amorceur **G2** (Schéma I-26).⁹² Les films obtenus ont ensuite été traités avec l'hydroxyde de potassium, afin d'accéder à une membrane capable de conduire des ions hydroxyde. Des tests de gonflement dans le méthanol, des tests mécaniques et des mesures de conductivité ont été réalisés sur les films obtenus. Les rapports **DCPD** : **NB-1** de 2 : 1 et 1 : 1 ont permis d'obtenir des membranes mécaniquement résistantes, possédant à la fois une bonne tolérance au méthanol et une conductivité ionique élevée.

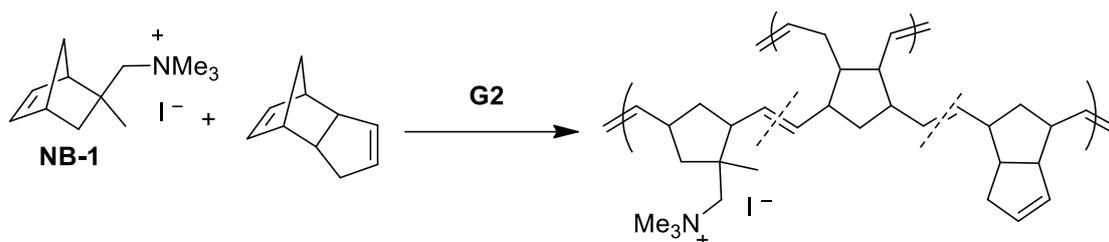


Schéma I-26. Copolymérisation de **NB-1** et du **DCPD**⁹²

Dans une publication de 2012, l'équipe de Tew a copolymérisé le **DCPD** en présence de l'amorceur **G2** avec un dérivé de norbornène fonctionnalisé par un complexe de bis(terpyridine) ruthénium (II) **NB-2** (Schéma I-27).⁹³ Des films ont été préparés avec un rapport molaire **NB-2** : **DCPD** allant de 1 : 2 à 1 : 10. Les membranes échangeuses d'anions ainsi obtenues présentent une conductivité et une résistance mécanique comparables à celles observées pour des membranes classiques à base d'ammonium quaternaire.

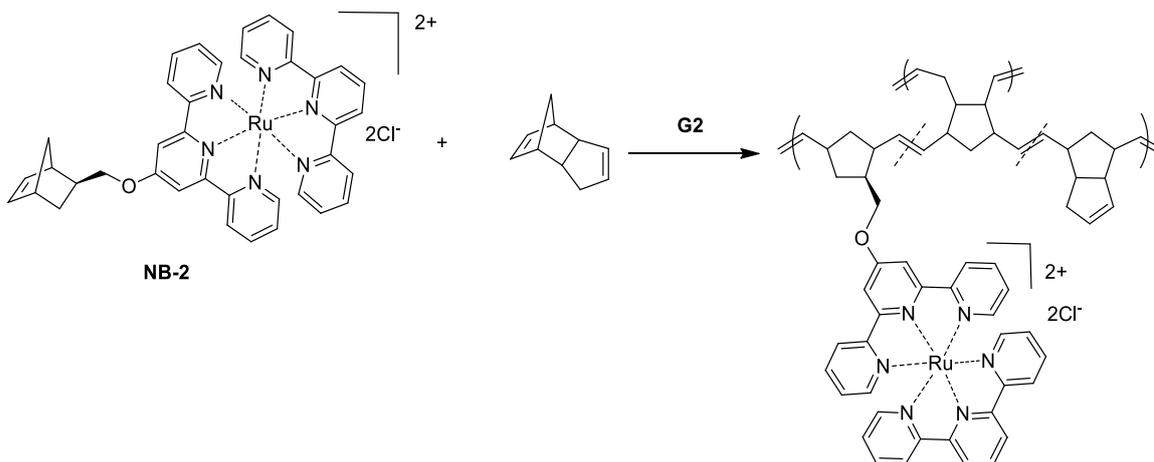


Schéma I-27. Copolymérisation de **NB-2** et du **DCPD**⁹³

Des membranes polynorbornène capables de conduire des protons ont également été mises au point par Li et *al.*⁹⁴ Elles ont été préparées en copolymérisant le **DCPD** avec le comonomère **NB-3** (Schéma I-28) et du norbornène en présence de l'amorceur **G3**. Le polymère obtenu est alors hydrolysé avant de subir un traitement acide, afin d'obtenir sur les chaînes des fonctions acide sulfonique. Les performances des membranes préparées ont été comparées avec la membrane commerciale Nafion 117®. Les rapports entre la conductivité protonique et la perméabilité au méthanol des membranes, appelés sélectivité, ont été calculés. La membrane Nafion 117® possède une sélectivité de $4,2 \times 10^4$ S·s/cm³ tandis qu'une membrane préparée avec les rapports **NB-3** : **NB** : **DCPD** suivants 1 : 0,856 : 0,406 permet d'obtenir une sélectivité de $9,0 \times 10^4$ S·s/cm³. Globalement, il est constaté que lorsque les proportions de **DCPD** utilisées augmentent, les membranes obtenues possèdent une meilleure

sélectivité. L'augmentation de la densité de réticulation permet l'amélioration de la conductivité et la diminution de la perméabilité.

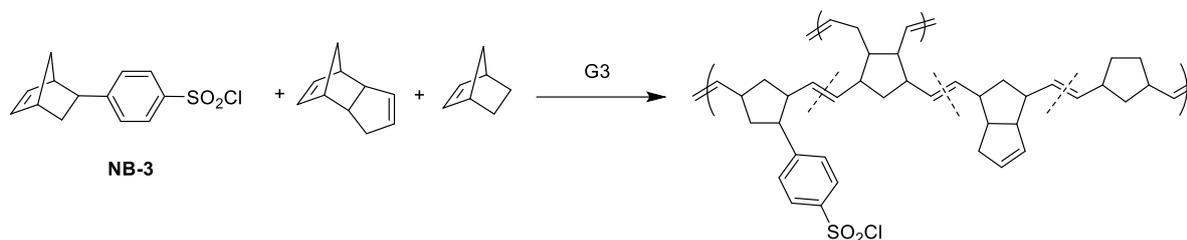


Schéma I-28. Copolymérisation de **NB-3** avec le norbornène et le **DCPD**⁹⁴

Des copolymérisations du **DCPD** avec des comonomères hétérofonctionnels ont été réalisées dans le cadre d'élaboration de matériaux autocicatrisants. En 2011, l'équipe de Klesser propose de copolymériser des mélanges **DCPD** : **ENB** avec des comonomères permettant d'augmenter l'adhésion avec les matériaux époxy.⁹⁵ Le 5-norbornène-2-méthanol (**NBM**) et le 5-norbornène-2-*exo*,3-*exo*-diméthanol (**NBDM**) (*Schéma I-29*) sont utilisés pour créer des liaisons hydrogène avec le substrat époxy. Ces mélanges sont copolymérisés en présence de l'amorceur **G1**. Dans cette étude, les mélanges **DCPD** : **ENB** de 3 : 1 présentent les meilleures propriétés adhésives. Lorsque 10% wt (masse) de **NBM** ou **NBDM** sont ajoutés à ce mélange, une augmentation significative des propriétés adhésives est constatée. Ces observations indiquent que les fonctions hydroxyle du **NBM** et du **NBDM** sont promotrices de liaisons physiques avec les résines époxy.

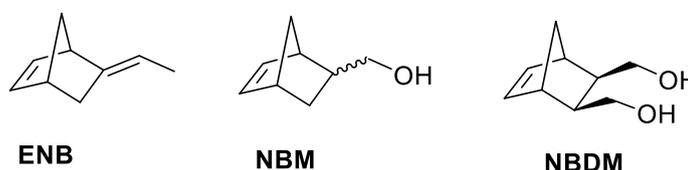


Schéma I-29. Structures de l'**ENB**, du **NBM** et du **NBDM**⁹⁵

Afin d'améliorer les propriétés du **PDCPD** comme matériau cicatrisant pour les résines époxy, Wilson *et al.* ont proposé de copolymériser le **DCPD** avec le 5-norbornène-2,3-dicarboxylate de diméthyle (**DNE**, *Schéma I-30*).⁹⁶ En effet, la présence de fonctions ester dans la matrice **PDCPD** permet également de créer des liaisons hydrogène avec les résines époxy et donc d'améliorer les propriétés adhésives du **PDCPD**. Dans un premier temps, les réactivités du **DCPD** et de son comonomère **DNE** en présence de l'amorceur **G1** ou **G2** ont été comparées grâce à des analyses DSC. Comme attendu, un pic exothermique caractéristique d'une polymérisation est observé. Lors de l'utilisation de l'amorceur **G1**, un pic endothermique supplémentaire est observé pour le **DNE**. Il est attribué à l'évaporation de monomère résiduel, indiquant que l'amorceur **G1** n'est pas assez réactif pour copolymériser quantitativement le **DNE** avec le **DCPD**. L'amorceur **G2** a donc été retenu pour copolymériser les

mélanges. Lorsque des tests d'adhésion sont réalisés sur des échantillons obtenus à partir d'un mélange de 2,5 %wt de DNE et de 97,5% wt de **DCPD** à 22°C, une diminution de l'adhésion avec les résines époxy est observée par rapport au **DCPD** seul. Ce résultat est attribué à la probable plastification due à la présence résiduelle de comonomère. A l'inverse, lorsque la copolymérisation est effectuée à 50°C, aucun effet de plastification n'est observé, ce qui se traduit par une amélioration des propriétés adhésives entre le **PDCPD** et les résines époxy.

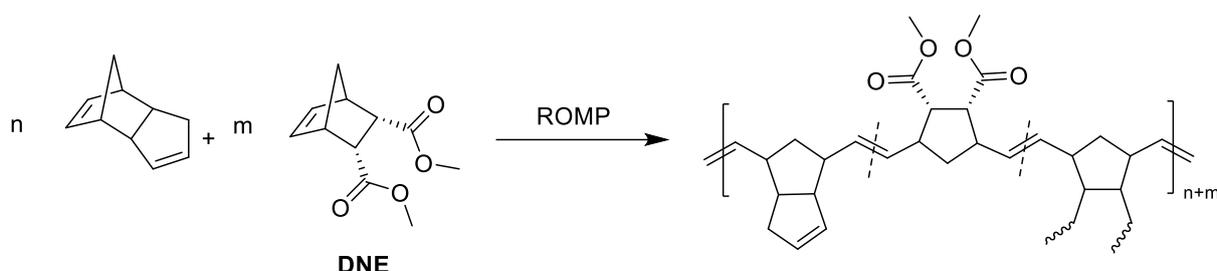


Schéma I-30. Copolymérisation du **DCPD** avec le **DNE**⁹⁶

D'autres cas de copolymérisations du **DCPD** avec des dérivés de norbornène fonctionnalisés par des esters sont rapportés dans la littérature. Par exemple, l'équipe de Stelzer a étudié la copolymérisation du **DCPD** avec un norbornène fonctionnalisé par une lactone (**NB-4**) en présence de l'amorceur **G1** (*Schéma I-31*).⁹⁷ Les copolymérisations ont été réalisées avec un pourcentage de lactone norbornène allant de 30 à 90%. Après 24h de réaction, des copolymères partiellement insolubles ont été obtenus avec un rendement de 70%. Il a été possible d'analyser la fraction soluble des copolymères obtenus par RMN. Les résultats montrent une incorporation d'un pourcentage de comonomère dans le copolymère inférieur à celui utilisé pour la réaction, ce qui indique que le **DCPD** est plus réactif que son comonomère. Cette observation est confirmée en suivant une copolymérisation où une diminution du rapport **DCPD** : comonomère pendant la réaction est constatée. Cependant, l'observation d'une seule T_g pour chaque copolymère obtenu indique l'obtention de copolymères statistiques.

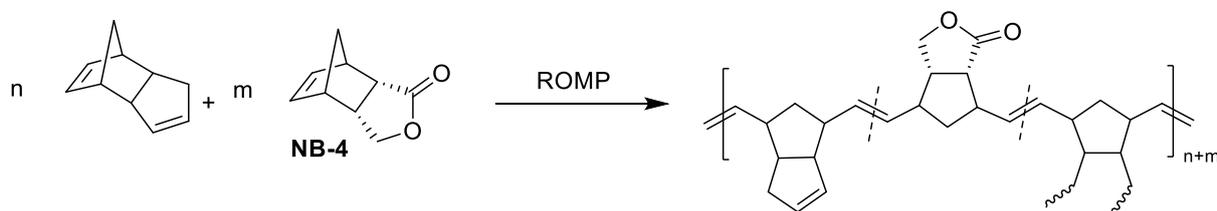


Schéma I-31. Copolymérisation du **DCPD** avec l'endo-norbornène lactone **NB-4**⁹⁷

Un autre dérivé à fonctionnalité ester a été utilisé comme **template** pour préparer un polymère à empreinte moléculaire (MIP : *molecularly imprinted polymer*) à base de **PDCPD** permettant d'extraire le bisphénol A (*Schéma I-32*).⁹⁸ Les copolymérisations du *template* avec le **DCPD** ont été

réalisées avec les amorceurs **G1** ou **G2**. Les copolymères obtenus sont traités avec une solution de soude afin de saponifier le comonomère et ainsi former l’empreinte moléculaire. La conversion des comonomères est déterminée, après extraction des produits obtenus au dichlorométhane, par l’analyse en spectrophotométrie ultraviolet (UV)-visible de la quantité de comonomère *template* résiduel. En combinant avec la différence de masse avant et après extraction, il est alors possible de déterminer la conversion du **DCPD**. Cette méthode a ainsi permis de suivre l’évolution de la conversion au cours du temps, montrant que l’amorceur **G1** ne permet pas d’obtenir des conversions supérieures à 85% lorsqu’il est utilisé à température ambiante. Des conversions totales sont atteintes avec cet amorceur quand les réactions sont effectuées à une température de 60°C alors que le même résultat est observé avec l’amorceur **G2** quand les copolymérisations sont réalisées à température ambiante. Les copolymères obtenus ont été comparés avec des MIP utilisant le **NBD** comme agent de réticulation au lieu du **DCPD**. Les MIP à base de **PDCPD** possèdent une plus faible surface spécifique et une plus faible densité de réticulation, les rendant moins efficaces que les MIP à base de **NBD**.

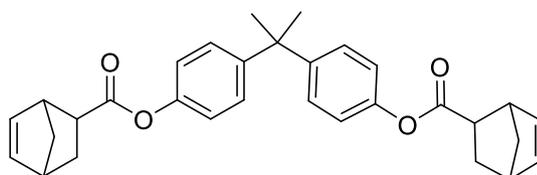


Schéma I-32. Comonomère *template* d'un MIP pour l'extraction du bisphénol A⁹⁸

En 2018, des simulations dynamiques moléculaires ont été réalisées pour comprendre l’impact de la présence de fonctions polaires dans un réseau à base de **PDCPD**.⁹⁹ Le modèle choisi est un copolymère obtenu avec le 5-norbornène-2-méthanol (**NBOH**). Les simulations montrent que la densité, la rigidité et la résistance augmentent fortement avec la teneur en **NBOH**. Les observations théoriques ont été comparées avec le comportement de copolymères de **DCPD** et de **NBOH** polymérisés avec l’amorceur **G2** puis soumis à un cycle de cuisson pour terminer la copolymérisation et la réticulation du **PDCPD**. Un bon accord est alors observé entre les résultats des simulations et le comportement des copolymères.

Un dérivé de norbornène fonctionnalisé par un groupement bis-(diarylamino)fluorène (*Schéma I-33*) a été synthétisé et copolymérisé avec le **DCPD** en présence de l’amorceur **G1** à 60°C,¹⁰⁰ en vue de préparer un matériau servant à l’élaboration de diodes électroluminescentes organiques (OLED pour *organic light-emitting diode*). La copolymérisation a permis de préparer des films réticulés fonctionnalisés par un groupement pendant bis-(diarylamino)fluorène. Cependant, le matériau obtenu n’a pas été caractérisé.

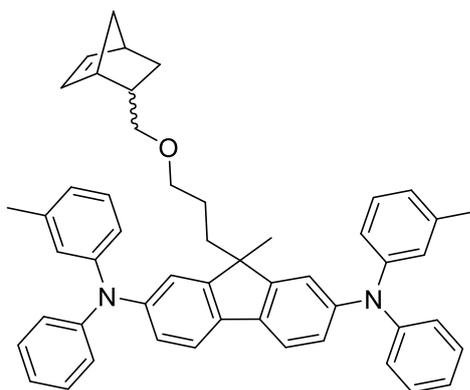


Schéma I-33. Norbornène fonctionnalisé par un groupement bis-(diarylamino)fluorène¹⁰⁰

Des copolymérisations avec le **DCPD** permettant de préparer des aérogels ont été relevées dans la littérature.^{101,102} En 2012, Kim *et al.* ont préparé une gamme d'aérogels possédant une densité comprise entre 0,02 et 0,05 g.cm⁻³ en copolymérisant le **DCPD** avec un dérivé du norbornène.¹⁰¹ La copolymérisation du **DCPD** avec le 5,6-bis(iodométhyl)-2-norbornène (**BIN**, Schéma I-34) en présence de l'amorceur **G1** a été étudiée. En effet, l'introduction d'un élément possédant un nombre atomique élevé comme l'iode permet d'étudier la structure des aérogels obtenus par radiographie des rayons X. En 2013, la même équipe démontre qu'il est possible de copolymériser des dérivés de norbornène fonctionnalisé par de l'étain pour répondre au même objectif.¹⁰² Les compositions des copolymères obtenus sont déterminées par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.

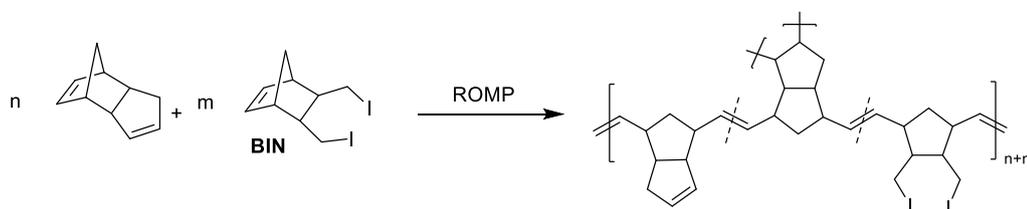


Schéma I-34. Copolymérisation du **DCPD** avec le **BIN**^{101,102}

Des exemples de copolymérisation du **DCPD** avec des dérivés du norbornène fonctionnalisés par du silsesquioxane ont également été rapportés dans la littérature afin de préparer des thermodurcissables hybrides.^{103,104} En 2003, la copolymérisation des comonomères **NB-5** et **NB-6** (Schéma I-35) en présence de l'amorceur 3-méthyl-2-butényldène-bis-(tricyclopropylephosphine) dichlororuthénium a été présentée.¹⁰³ L'incorporation de 0,1% molaire du comonomère **NB-5** permet d'augmenter la T_g de 15°C par rapport au **PDCPD** pur. Cette variation est attribuée à l'augmentation du taux de réticulation. A l'inverse, l'incorporation de 0,3% à 4% du comonomère **NB-6** diminue la T_g . En effet, ce comonomère monofonctionnel possède un volume libre important, ce qui diminue le taux de réticulation.

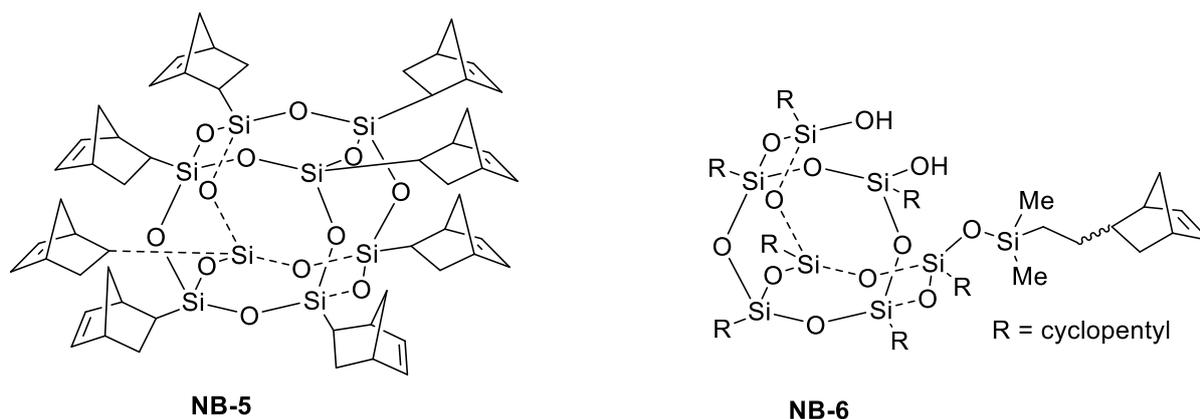


Schéma I-35. Structure des comonomères **NB-5** et **NB-6**¹⁰³

La copolymérisation du **DPCPD** avec de nouveaux comonomères silsesquioxane **NB-7** et **NB-8** (Schéma I-36) en présence de de l'amorceur **G1** avec des pourcentages de 10% et 20% a été étudiée par l'équipe de Coughlin.¹⁰⁴ La structure des copolymères obtenus a été déterminée par diffraction des rayons X aux grands angles. Des agrégats ont été observés lorsque **NB-7** est copolymérisé à l'inverse du comonomère **NB-8** qui est homogènement dispersé dans la matrice polymère après copolymérisation. Les propriétés thermiques et mécaniques des copolymères ont également été examinées. La résistance à l'oxydation, le module élastique et la capacité à résister à la propagation d'une fissure (ténacité) des copolymères diminuent avec la charge des comonomères **NB-7** et **NB-8**.

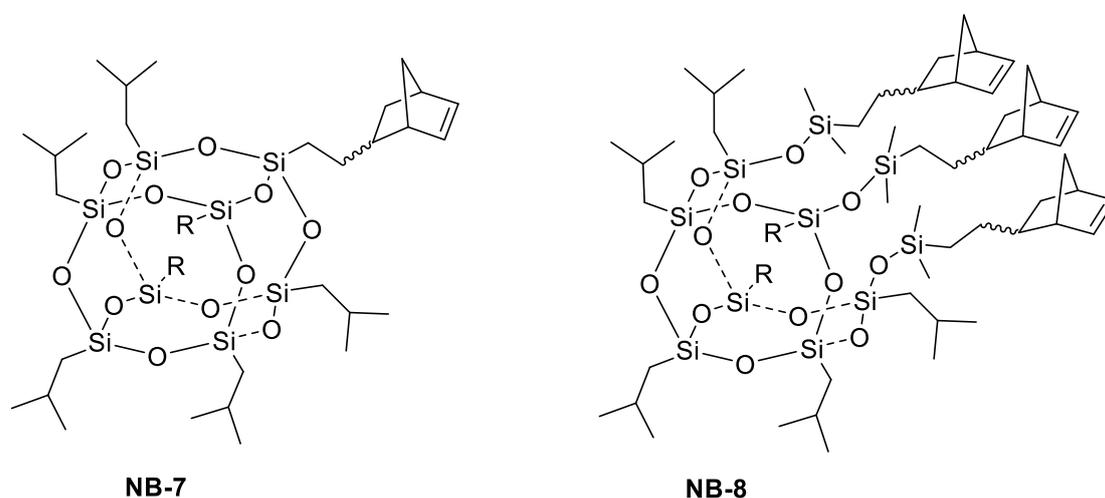


Schéma I-36. Structure des comonomères **NB-7** et **NB-8**¹⁰⁴

II-3. Copolymérisation linéaire du DCPD

En 2012, la copolymérisation du **DCPD** avec le **TCPD** a été réalisée avec le système catalytique $W(=NPh)(2,6-Me_2\text{phénolate})_4/n\text{-BuLi}$ pour des proportions de **TCPD** variant de 10% à 40% (Schéma I-37).¹⁰⁵ Ce système catalytique est connu pour permettre l'obtention de **L-PDCPD**. Le 1-octène a été utilisé comme agent de transfert de chaîne afin de diminuer la taille des copolymères obtenus. En effet, les masses molaires élevées atteintes en l'absence du 1-octène induisent des problèmes d'agitation et empêchent l'obtention d'une conversion complète. L'absence de réticulation permet de caractériser les copolymères par RMN ^1H et SEC. Ainsi, les copolymères contenant 10% de **TCPD** présentent une \overline{M}_w de 328 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ en équivalents polystyrène et une dispersité \mathcal{D} de 3,05. Les copolymères ont ensuite été hydrogénés à l'aide du catalyseur $(Cy_3P)_2Cl_2Ru(H)(Cl)(CO)$ et les mesures des T_g ont été réalisées avant et après hydrogénation. Dans les deux cas, la valeur de T_g augmente avec la proportion de **TCPD**. La T_g varie de 150°C à 200°C avant hydrogénation et de 100°C à 150°C après hydrogénation. Des résultats similaires ont été observés par l'équipe de Mei qui a utilisé un système catalytique identique en présence d'oct-1-ène comme agent de transfert.¹⁰⁶ Cette équipe a également étudié les volumes libres des copolymères par simulation moléculaire, à l'aide du logiciel Amorphous Cell modules of Materials Studio. Elle constate qu'avant hydrogénation le volume libre des copolymères augmente avec la proportion de **TCPD** tandis qu'après hydrogénation, si le volume libre augmente dans un premier temps avec la proportion de **TCPD**, celui-ci diminue ensuite.

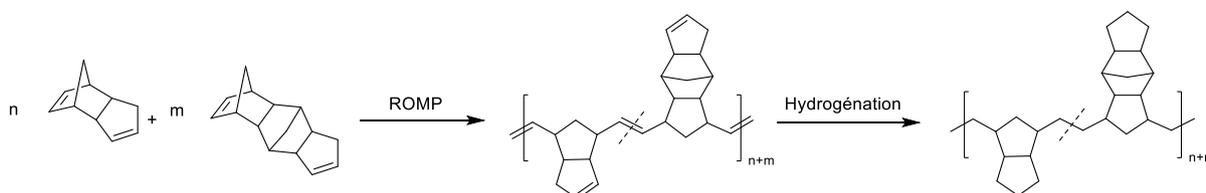


Schéma I-37. Copolymérisation linéaire du **DCPD** et du **TCPD**¹⁰⁵

Dans une publication de 2013, l'équipe de Lee a également synthétisé un copolymère du **DCPD** afin de comparer ses propriétés avant et après hydrogénation (Schéma I-38).¹⁰⁷ Le **DCPD** a été copolymérisé avec le diméthanooctahydronaphtalène (**DMON**) à l'aide du système catalytique $WCl_6/iBu_3Al/2\text{-BuOH}$ avec un rapport molaire monomère sur amorceur de 1000. Selon les proportions des comonomères utilisées, le rapport molaire des composants du système catalytique doit être modifié pour éviter la formation d'un gel. En effet, l'augmentation de la quantité de butan-2-ol (2-BuOH) et la diminution de la quantité de triisobutylaluminium (iBu_3Al) diminue le pourcentage de chaînes gélifiées mais aussi l'activité du catalyseur. La gélification des copolymères est essentiellement observée pour ceux qui sont riches en **DCPD** (> 75%). Les auteurs supposent, en se basant sur les travaux de Davidson^{50,51} qui indique que le cycle cyclopentène du **DCPD** est inactif en ROMP, que des quantités en excès d' iBu_3Al

pourraient permettre des additions cationiques sur la double liaison du cyclopentène. La quantité d' $i\text{Bu}_3\text{Al}$ a donc été ajustée en conséquence.

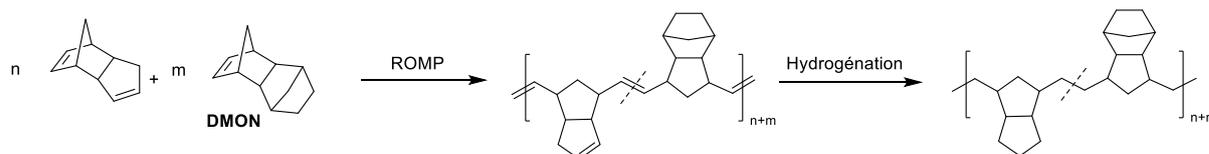


Schéma I-38. Copolymérisation linéaire du **DCPD** et **DMON**¹⁰⁷

La copolymérisation du **DCPD** avec l'*exo*-1,4,4a,9,9a,10-hexahydro-9,10(1',2')-benzène-1,4-méthanoanthracène (**HBM**) a également été effectuée avec un système catalytique similaire ($\text{WCl}_6/i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{éthanol}/\text{hex-1-ène}$) à celui utilisé ci-dessus.¹⁰⁸ Ce système a permis d'obtenir des copolymères non ou peu réticulés et, par conséquent, analysables en RMN ^1H . Les rapports de réactivité ont ainsi pu être déterminés. Ils sont, respectivement, de 0,767 et de 0,459 pour l'**HBM** et le **DCPD** et permettent de conclure à l'obtention de copolymères statistiques. Leur \overline{M}_n sont, respectivement, de 17 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et 48 800 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les poly(**HBM**₃-**DCPD**₇) et poly(**HBM**₈-**DCPD**₂) avec des dispersités \mathcal{D} supérieures à 2,5. La large distribution de ces copolymères est un phénomène couramment observé lorsqu'un système catalytique de type WCl_6 est utilisé.¹⁰⁹

Dans une publication de 1994, Balcar présente la copolymérisation du **DCPD** avec le 5-norbornène-2-yl acétate (**NBEAc**, Schéma I-39).¹¹⁰ L'utilisation du catalyseur WCl_6 a permis d'obtenir des copolymères non réticulés et donc solubles. Le calcul des rapports de réactivité du **DCPD** et de **NBEAc** a pu être alors réalisé et a démontré que ces deux rapports sont égaux ($r_{\text{DCPD}} = r_{\text{NBEAc}} = 1$).

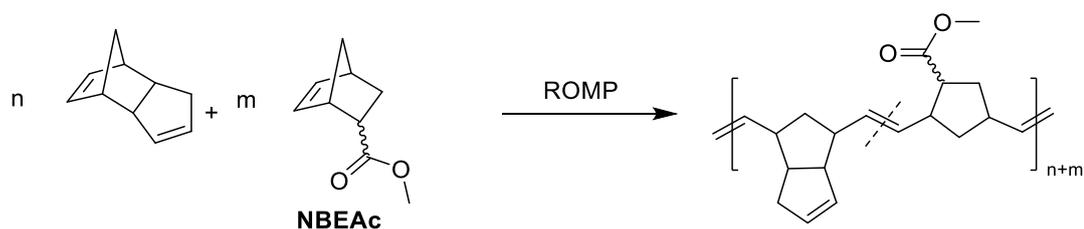


Schéma I-39. Copolymérisation linéaire du **DCPD** et du **NBEAc**¹¹⁰

III/ Oxydation et stabilisation du DCPD

III-1. Oxydation du PDCPD

La compréhension et l'amélioration du comportement du **PDCPD** face au vieillissement nécessitent d'étudier l'oxydation de ce polymère. L'oxydation d'un polymère est une réaction se produisant en présence de dioxygène entraînant la formation de peroxydes et d'hydroperoxydes.

III-1-a. Mécanisme d'oxydation des polydiènes

Bolland et Gee ont été les premiers en 1947 à proposer un modèle permettant de décrire l'oxydation des polymères hydrocarbonés (*Schéma I-40*).¹¹¹

Amorçage



Propagation



Terminaison



Schéma I-40. Mécanisme classique de l'oxydation d'un polymère selon Bolland et Gee¹¹¹

L'oxydation d'un polymère est une réaction radicalaire en chaîne composée de trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

- L'amorçage consiste en la formation d'un radical $\text{P}\cdot$ le plus souvent par l'abstraction d'un hydrogène ((1), *Schéma I-40*).
- Lors de la propagation, le radical $\text{P}\cdot$ réagit avec de l'oxygène, formant ainsi un radical peroxyde $\text{POO}\cdot$ ((2), *Schéma I-40*), qui va arracher un hydrogène d'une chaîne de polymère pour générer un nouveau radical $\text{P}\cdot$ susceptible à son tour de réagir avec de l'oxygène ((3), *Schéma I-40*). La réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le squelette d'un polymère est plus susceptible de se produire dans l'ordre croissant suivant : hydrogène primaire < hydrogène secondaire < hydrogène tertiaire ou benzylique < hydrogène en position α d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$.¹¹² C'est pourquoi les polydiènes sont particulièrement sujet à l'oxydation.

- La terminaison correspond à l'ensemble des réactions possibles entre les espèces radicalaires formées au cours de l'oxydation, conduisant à leur disparition ((4), (5) et (6), Schéma I-40).

D'autres schémas mécanistiques prenant en compte des paramètres ignorés par le mécanisme décrit ci-dessus ont ensuite été proposés.¹¹³⁻¹¹⁶ Parmi ces modèles, nous pouvons citer le modèle proposé par l'équipe de Verdu¹¹⁷ qui est utilisé pour les travaux étudiant l'oxydation du **PDCPD**. Ce modèle considère que l'amorçage ne s'effectue pas en une seule étape et est issu essentiellement de la décomposition des hydroperoxydes. Il distingue ainsi trois types d'amorçage différents.

- La décomposition unimoléculaire d'hydroperoxydes observée principalement lors de photooxydations ou de vieillissements à haute température ((1), Schéma I-38).
- La décomposition bimoléculaire d'hydroperoxydes observée généralement pendant un vieillissement à faible température ((2), Schéma I-38).
- L'amorçage extrinsèque provoqué par un promoteur de radicaux ou par irradiation ((3), Schéma I-41).

Amorçage unimoléculaire à partir d'hydroperoxydes



Amorçage bimoléculaire à partir d'hydroperoxydes



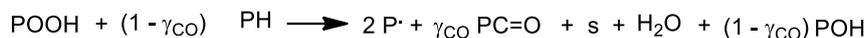
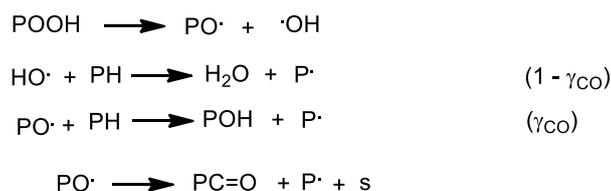
Amorçage extrinsèque



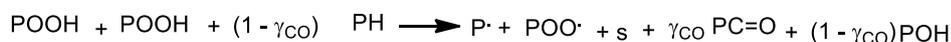
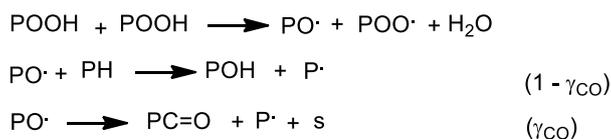
Schéma I-41. Représentation simplifiée des différents types d'amorçage lors de l'oxydation du PDCPD selon le modèle de Verdu et al.^{117,118}

Lors de la décomposition des hydroperoxydes, certaines chaînes de polymères subissent une scission, formant des fonctions carbonyle. La nature de ces fonctions varie selon la nature du matériau oxydé. C'est souvent la formation au cours du temps de ces fonctions qui permet d'attribuer le vieillissement d'un matériau à un phénomène d'oxydation. Le Schéma I-42 ci-dessous présente de façon détaillée le mécanisme de formation des fonctions carbonyle lors de la décomposition des hydroperoxydes.^{117,118}

Décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes



Décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes

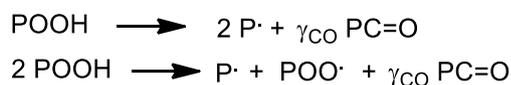


Note : s représente les coupures de chaînes et γ_{CO} le rendement en fonctions carbonyle

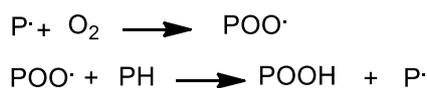
Schéma I-42. Mécanisme des décompositions unimoléculaire et bimoléculaire des hydroperoxydes^{117,118}

Ainsi le mécanisme d'oxydation d'un polymère peut être résumé de la façon suivante (Schéma I-43).

Amorçage



Propagation



Terminaison

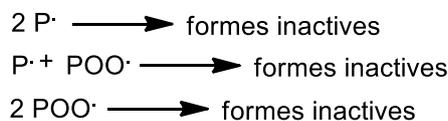


Schéma I-43. Mécanisme de l'oxydation des polymères selon le modèle développé par l'équipe de Verdu^{117,118}

III-1-b. Étude de l'oxydation du PDCPD

De nombreuses études ont été réalisées pour évaluer et comprendre la thermo-oxydation et la photo-oxydation des polymères insaturés comme par exemple le polybutadiène ou le polyisoprène. Par contre, les données concernant le vieillissement du **PDCPD** ou du polynorbornène sont limitées.

Richaud et al. ont comparé le vieillissement du **PDCPD** avec le polybutadiène et le polyisoprène.¹¹⁹ La concentration en doubles liaisons du **PDCPD** de 10 mol.L⁻¹ est plus faible que celle du polyisoprène et du polybutadiène, qui sont, respectivement, de 13,5 mol.L⁻¹ et de 17 mol.L⁻¹. Cependant, la cinétique d'oxydation du **PDCPD** est plus élevée que celles de ces polymères. Ce comportement s'explique par la valeur importante des constantes de vitesse d'amorçage et de la valeur faible de la constante de vitesse de terminaison de l'oxydation du **PDCPD**. Plusieurs hypothèses ont été évoquées pour comprendre ce phénomène. La première suppose que le vieillissement du polymère serait accéléré par la présence résiduelle d'amorceurs/de catalyseurs. En effet, les traces de métaux présents dans la matrice polymère du **PDCPD** pourraient favoriser la dégradation des hydroperoxydes par des réactions d'oxydo-réduction et donc accélérer l'amorçage. De plus, la structure particulière du **PDCPD** pourrait favoriser des réactions d'amorçage et de propagation intramoléculaires.

Cependant, cette étude est réalisée sur des films de polymère et ne prend pas en compte l'impact de l'épaisseur des échantillons sur l'oxydation. Or, d'autres études ont montré que l'oxydation du **PDCPD** est limitée à la surface du matériau.^{120,121} Ce phénomène est dû à la vitesse de diffusion de l'oxygène qui est nettement inférieure à la cinétique d'oxydation du **PDCPD**. Lorsque l'oxygène diffuse dans le **PDCPD**, celui-ci est donc consommé par des réactions d'oxydation avant d'atteindre le cœur du matériau.

III-2. Stabilisation des polymères

Afin de ralentir la dégradation du **PDCPD** due à l'oxydation, il est possible d'utiliser des espèces stabilisantes capables de ralentir ce phénomène : les antioxydants.

III-2-a. Les différentes catégories d'antioxydants

Les antioxydants sont des espèces, utilisées à faible concentration, capables de ralentir l'oxydation en réagissant avec les intermédiaires réactionnels intervenant durant la dégradation du matériau. Il existe deux catégories d'antioxydants classés selon leurs modes d'action :

- Les antioxydants de classe I (ou primaires) sont connus pour réagir avec les espèces radicalaires formées pendant l'oxydation (*Schéma I-44*). Dans la littérature, ce type d'antioxydants est connu sous le nom de *Radical-Trapping Antioxidant (RTA)*.
- Les antioxydants de classe II (ou secondaires) sont conçus pour décomposer les espèces hydroperoxyde en produits stables et non réactifs. Ils sont principalement utilisés à titre préventif afin d'éviter la dégradation d'hydroperoxydes instables en radicaux susceptibles d'arracher des hydrogènes présents sur le polymère. Ce type d'antioxydants, principalement des phosphites ou des thioesters, démontrent une bonne efficacité lorsqu'ils sont utilisés en combinaison avec des antioxydants primaires.

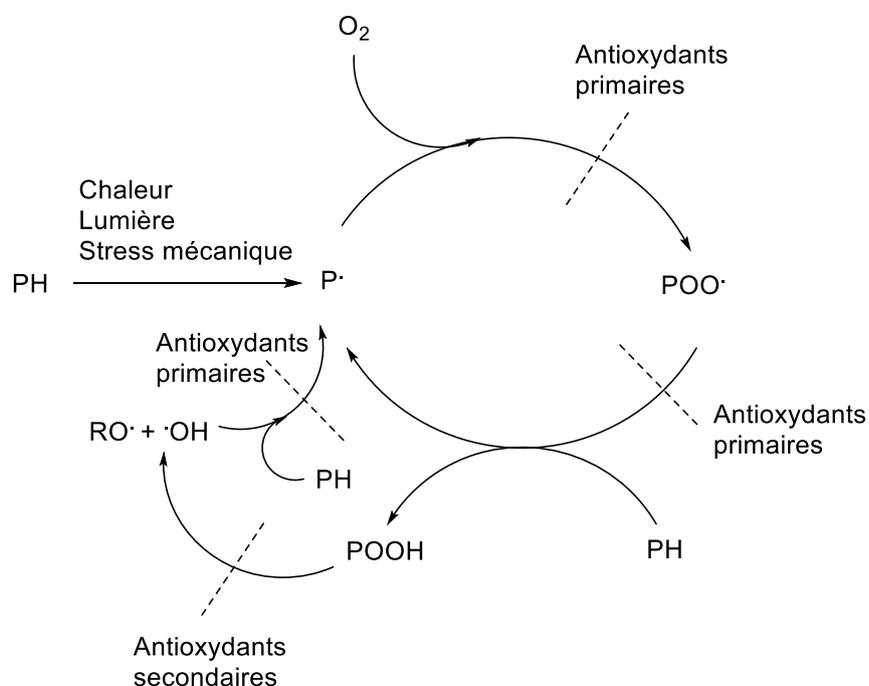


Schéma I-44. Mécanismes d'action des antioxydants primaires et secondaires

III-2-a-1. Les dérivés phénoliques

Les phénols et leurs dérivés sont les molécules les plus couramment utilisées pour stabiliser les polymères. Ils sont considérés comme des antioxydants de Classe I. Parmi les RTAs phénoliques connus, nous pouvons y citer des produits synthétiques comme le 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol (**BHT**) mais aussi des molécules naturelles comme la vitamine E. Les phénols les plus fréquemment utilisés pour stabiliser des polyoléfines sont des dérivés du **BHT** (Schéma I- 45).

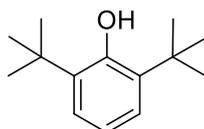


Schéma I-45. Structure du BHT

Les dérivés phénoliques peuvent limiter les phénomènes d'oxydation en captant chacun deux radicaux peroxyde. En effet, un atome d'hydrogène phénolique va réagir avec un premier radical peroxyde pour former un radical phénoxyde stabilisé par mésomérie. Si le phénol utilisé est un antioxydant efficace, alors le radical phénoxyde formé réagit avec un second radical POO^\bullet et non avec une chaîne hydrocarbonée PH ou POOH (Schéma I-46). Les dérivés phénoliques sont considérés comme des espèces sacrificielles qui, une fois consommées, ne peuvent plus jouer le rôle de stabilisant.

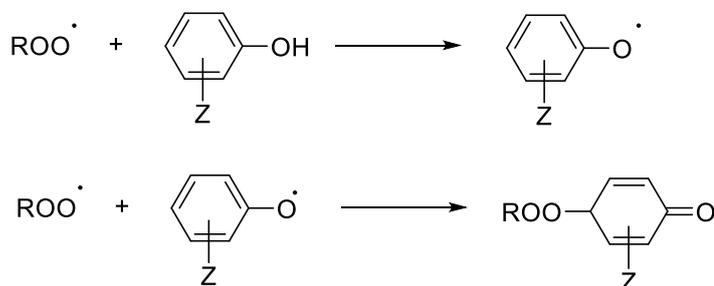


Schéma I-46. Mode d'action des RTAs phénoliques

III-2-a-2. Les Hindered-Amine Light Stabilizers

Les *Hindered-Amine Light Stabilizers* (HALS) sont les photostabilisateurs les plus efficaces développés ces trente dernières années et stabilisent de nombreux polymères (polystyrène, polyéthylène, polypropylène, polyamides et polyuréthanes). En effet, si les HALS ont été dans un premier temps utilisés pour lutter contre la photo-oxydation, ils ont également démontré une bonne efficacité pour combattre sur le long terme la thermo-oxydation. C'est pourquoi ces antioxydants sont parfois appelés HAS (*Hindered-Amine Stabilizers*).

Ces dérivés de di-*tert*-alkylamines sont basés sur une structure similaire à la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (**TEMPH**) (*Schéma I-47*) et sont considérés comme des antioxydants primaires.

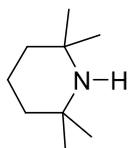


Schéma I-47. Structure du **TEMPH**

Ils possèdent un intérêt majeur par rapport aux dérivés du **BHT**. Alors que les dérivés phénoliques sont des espèces sacrificielles, les **HALS** se régénèrent en réagissant avec les radicaux formés pendant l'oxydation du matériau stabilisé. Leur mode d'action peut être représenté de façon simplifiée par le cycle de Denisov représenté ci-dessous (*Schéma I-48*).¹²²

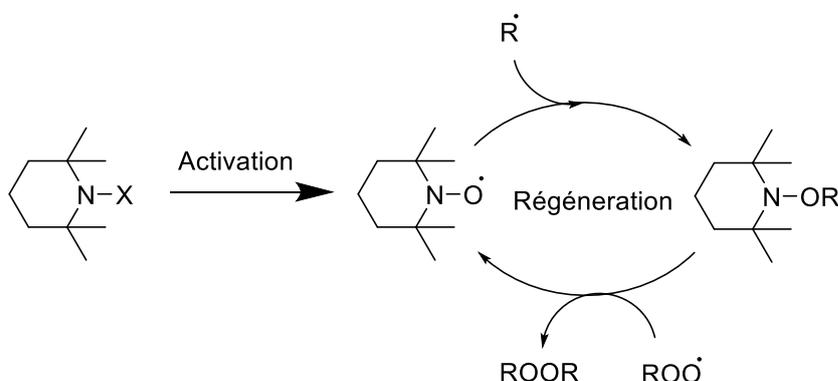


Schéma I-48. Cycle de Denisov

- Lors de l'activation des HALS, le cycle pipéridine se transforme en un cycle 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl (**TEMPO**) possédant une fonction nitroxyde. Le mécanisme d'activation est actuellement mal compris et de nombreuses hypothèses sont discutées dans la littérature. L'activation peut être provoquée par des hydroperoxydes, des peracides¹²³ ou des radicaux peroxyde.¹²⁴
- Le radical **TEMPO** obtenu peut alors réagir avec les radicaux issus de l'oxydation du matériau stabilisé. La conversion des espèces radicalaires P^\bullet et POO^\bullet en espèces inactives permet la régénération de la fonction nitroxyde. La régénération du cycle TEMPO explique le pouvoir inhibiteur des **HALS**.

III-2-a-3. Les réducteurs d'hydroperoxydes

Les réducteurs d'hydroperoxydes sont des antioxydants secondaires qui permettent de prévenir des réactions d'oxydations en décomposant les hydroperoxydes en espèces inactives. Cette catégorie d'antioxydants comprend les thioesters et les phosphites.

- Les thioesters

Les thioesters sont composés d'une fonction thioéther et d'une ou plusieurs fonctions ester (*Schéma I-49*) et ne sont donc pas à confondre avec les produits provenant de l'estérification d'un acide carboxylique avec un thiol qui possèdent le même nom.

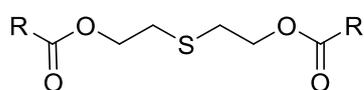


Schéma I-49. Structure des thioesters commerciaux

Les thioesters sont considérés comme des antioxydants efficaces car les produits de leur oxydation peuvent également décomposer les hydroperoxydes.¹²⁵ Le *Schéma I-50* ci-dessous propose un mécanisme de leur mode d'action.

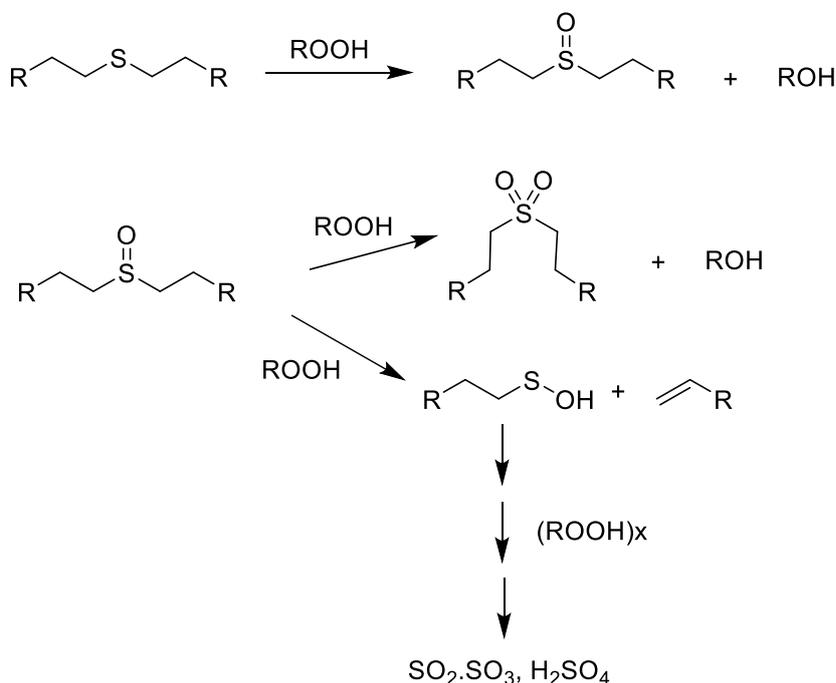


Schéma I-50. Mécanisme proposé pour le mode d'action des thioesters¹²⁵

- Les phosphites

Ces composés possèdent une structure de type $(RO)_3P$ et sont principalement dérivés de la di-*tert*-butylphénylphosphite (*Schéma I-51*). Ces espèces sont réputées pour être efficaces à températures élevées mais sont connues pour être sensibles à l'hydrolyse¹²⁵.

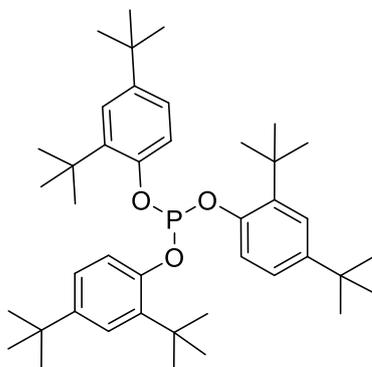


Schéma I-51. Structure du di-*tert*-butylphosphite

Le *Schéma I-52* ci-dessous présente le mécanisme le plus généralement admis pour décrire le mode d'action des phosphites.



Schéma I-52. Décomposition des hydroperoxydes par des phosphites trivalents¹²⁵

III-2-b. Les polymères à propriétés antioxydantes

Au cours du temps, les matériaux stabilisés peuvent perdre leurs antioxydants à cause de phénomènes de diffusion ou d'évaporation entraînant une diminution de leur efficacité.¹²⁶ Ces pertes sont un problème couramment rencontré avec des antioxydants de faible masse molaire et est accentué lorsque les polymères stabilisés sont exposés à des conditions extrêmes comme des températures élevées. Deux stratégies peuvent être proposées pour surmonter cette difficulté. La première consiste à préparer des antioxydants de forte masse molaire, tandis que la deuxième stratégie propose d'incorporer directement les fonctions antioxydantes dans le squelette du polymère.

III-2-b-1. Synthèse d'antioxydants de masse molaire élevée

Les antioxydants dits macromoléculaires comme l'Irganox 1010 ou de l'Irganox 3114 (*Schéma I-53*) sont de plus en plus utilisés au détriment d'antioxydants classiques comme le **BHT** par l'industrie de la plasturgie.¹²⁷

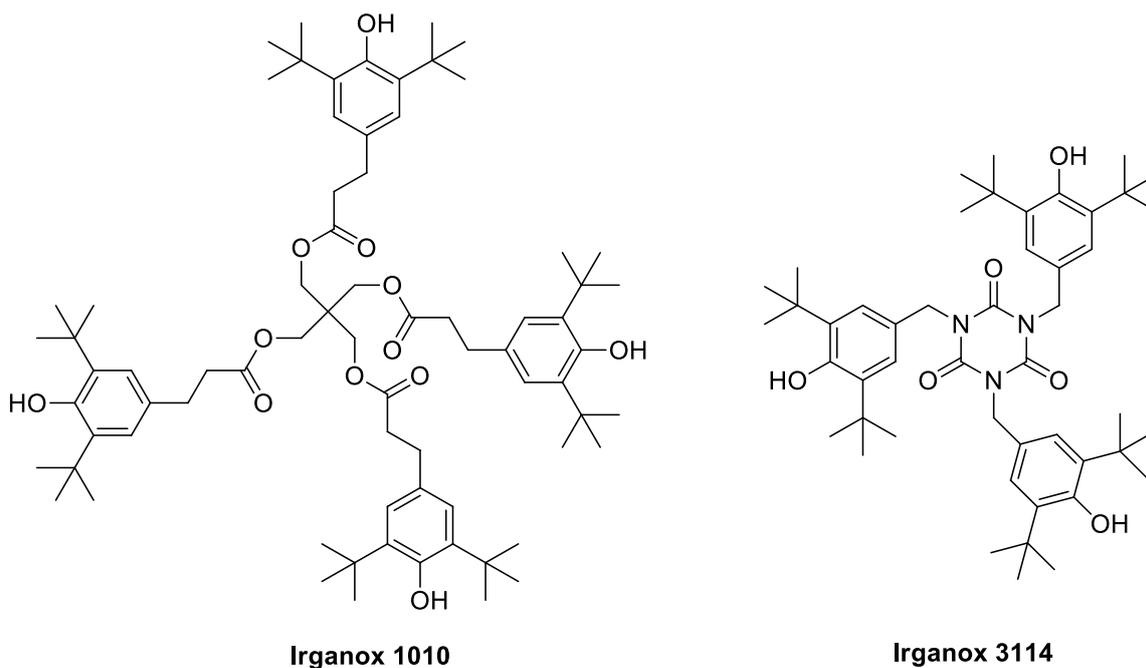


Schéma I-53. Structures de l'Irganox 1010 et de l'Irganox 3114

Dans la littérature, l'équipe de Toyota s'est intéressée à préparer ce type d'antioxydants par ROMP en polymérisant une gamme de dérivés du norbornène fonctionnalisés par un groupement di-*tert*-butylphénol¹²⁸⁻¹³¹, comme les monomères **NB-9** et **NB-10**¹³¹, ou un groupement 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (**NB-11**) (Schéma I-54).¹³⁰ La réactivité de ces monomères et l'efficacité des polymères obtenus comme antioxydants seront discutées en détail dans le **Chapitre 4**.

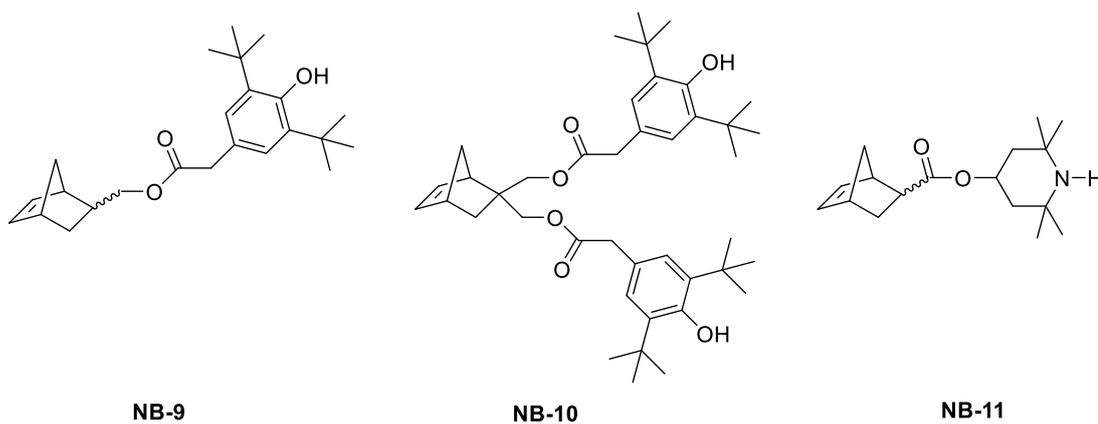


Schéma I-54. Exemples de monomères permettant l'obtention d'antioxydants macromoléculaires par ROMP^{130,131}

III-2-b-2. Incorporation d'antioxydants dans la matrice polymère

La synthèse et la copolymérisation de monomères possédant des fonctions antioxydantes est une stratégie déjà étudiée dans la littérature pour incorporer de façon homogène des antioxydants

tout en évitant leur diffusion. La synthèse de monomères de type **HALS** ou phénoliques copolymérisables par voie radicalaire ou *via* des métaux de transition est rapportée dans la littérature.¹³²⁻¹³⁴ Néanmoins, un seul exemple de copolymérisation ROMP d'un monomère à fonctionnalité antioxydante a été décrit en 2014 par *Lambeth et al.* qui ont présenté la copolymérisation du **NBEAc** avec l'antioxydant **NB-12** en présence de l'amorceur **G3** (Schéma I-55).¹³⁵

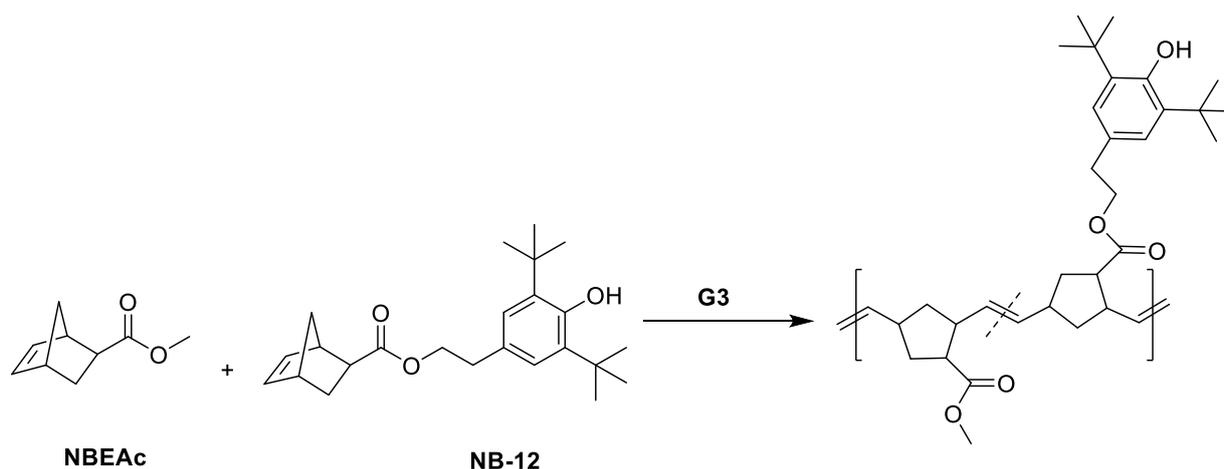


Schéma I-55. Copolymérisation du **NBEAc** et du monomère à fonctionnalité antioxydante **NB-12**¹³⁵

Les copolymérisations sont réalisées avec un rapport molaire monomères : amorceur de 500 et des proportions allant de 0,7 à 8% de **NB-12**. La température d'induction à l'oxydation ou OIT pour *Oxidation Induction Temperature* des copolymères obtenus a été mesurée par DSC. Lorsque 8% d'antioxydant sont incorporés dans le squelette du copolymère, celui-ci s'oxyde à une température de 15°C supérieure à celle observée pour le poly(**NBEAc**).

Conclusion

Le **PDCPD** permet d'obtenir des matériaux combinant des propriétés particulièrement intéressantes : il est à la fois résistant aux chocs et à la corrosion chimique et possède une température de fléchissement sous charge élevée.

Sa synthèse par ROMP se fait aisément à partir du **DCPD** qui est un monomère peu coûteux et abondant à l'aide d'amorceurs variés dont certains sont adaptés à l'utilisation du procédé industriel RIM. Lors de la polymérisation du **DCPD**, le polymère obtenu subit de la réticulation. La nature des réactions mises en jeu lors de cette réticulation est toujours à l'heure actuelle sujet à discussion. Si elles ont été dans un premier temps attribuées à de la métathèse, de récents travaux ont mis en évidence que ces réactions pouvaient faire intervenir des additions radicalaires.

Malgré ses propriétés intéressantes, l'usage du **PDCPD** peut être limité par son comportement au vieillissement. En effet, il possède une cinétique d'oxydation plus importante par rapport à d'autres polymères insaturés comme le polybutadiène ou le polyisoprène. Afin d'améliorer son comportement, il est possible d'incorporer des antioxydants comme les phénols encombrés et les HALS qui permettent de lutter efficacement contre l'oxydation. Cependant, les antioxydants classiques sont des petites molécules qui sont sujet à la diffusion. Pour améliorer leur efficacité deux stratégies peuvent être envisagées. La première consiste à synthétiser des molécules possédant des masses molaires plus élevées. Dans la littérature, la synthèse et la polymérisation d'une gamme de monomères dérivant du norbornène à fonctionnalité di-*tert*-butyl phénol ainsi qu'un monomère norbornène HALS ont été réalisées dans le but de synthétiser des polymères comme le polypropylène. La deuxième stratégie consiste à incorporer directement les fonctions antioxydantes sur la matrice polymère en réalisant une copolymérisation avec des comonomères à propriétés antioxydantes. Il est à noter que dans la littérature, il n'existe aucun exemple de copolymérisation entre le **DCPD** et des comonomères de ce type. Cependant, le **DCPD** a déjà démontré sa capacité à être copolymérisé par ROMP avec des dérivés du norbornène homo- et hétérofonctionnels variés.

Au cours de cette thèse, deux gammes de monomères dérivant du norbornène ont été préparées. La première série de monomères possède la particularité d'être composée de dérivés du norbornène fonctionnalisés par des groupements TEMPO faisant de ces monomères des HALS préalablement activés (**Chapitre 3**). La deuxième série est composée de dérivés du norbornène porteurs du groupement di-*tert*-butylphénol. Leur synthèse et l'étude de leur polymérisation sont l'objet du **Chapitre 2** suivant.

Références

1. Trimmer, M. S. Commercial Applications of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts in Polymer Synthesis. in *Handbook of Metathesis* 407–418 (Wiley-Blackwell, 2008).
2. Nivert C. & Choumer, S. Polydicyclopentadiène (PDCPD). 'Plastiques et composites' (2003). (Editions Techniques de l'Ingénieur).
3. Cheung, T. T. P. Cyclopentadiene and Dicyclopentadiene. in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (American Chemical Society, 2001).
4. Chen, J.; Burns, F. P.; Moffitt, M. G. & Wulff, J. E. Thermally Crosslinked Functionalized Polydicyclopentadiene with a High Tg and Tunable Surface Energy. *ACS Omega* **1**, 532–540 (2016).
5. Bielawski, C. W. & Grubbs, R. H. Living Ring-Opening Metathesis Polymerization. in *Controlled and Living Polymerizations* 297–342 (Wiley-Blackwell, 2010).
6. Calderon, N.; Ofstead, E. A. & Judy, W. A. Ring-opening polymerization of unsaturated alicyclic compounds. *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **5**, 2209–2217 (1967).
7. Dall'Asta, G. & Motroni, G. The site of ring cleavage in the ring-opening polymerization of low strained cycloolefins. *Eur. Polym. J.* **7**, 707–716 (1971).
8. Mol, J. C.; Moulijn, J. A. & Boelhouwer, C. Carbon-14 studies on the mechanism of the disproportionation of propene. *Chem. Commun.* 633 (1968).
9. Benson, S. W.; Cruickshank, F. R.; Golden, D. M.; Haugen, G. R.; O'Neal, H. E.; Rodgers, A. S.; Shaw, R.; Walsh R. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. *Chem. Rev.* **69**, 279–324 (1969).
10. Grubbs, R.H. Ed. (2003) *Handbook of Metathesis*. Vol. 1-3, Wiley-VCH, Weinheim.
11. Le, D.; Morandi, G.; Legoupy, S.; Pascual, S.; Montembault, V.; Fontaine, L. Cyclobutenyl macromonomers: Synthetic strategies and ring-opening metathesis polymerization. *Eur. Polym. J.* **49**, 972–983 (2013).

12. Lebedev, B. & Sinirnova, N. Thermodynamics of cycloalkenes, of their bulk polymerization in the presence of metathesis catalysts and of polyalkenes *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 35-63 (1994).
13. Chen, Z.-R.; Claverie, J. P.; Grubbs, R. H. & Kornfield, J. A. Modeling Ring-Chain Equilibria in Ring-Opening Polymerization of Cycloolefins. *Macromolecules* **28**, 2147–2154 (1995).
14. Feast, W. J. Ring-opening polymerization. Edited by K. J. Ivin and T. Saegusa. (1984).
15. Leitgeb, A.; Wappel, J.; Slugovc, C. The ROMP toolbox upgraded. *Polymer* **51**, 2927-2946 (2010).
16. Hérisson, P. J.-L. & Chauvin, Y. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques. *Macromol. Chem. Phys.* **141**, 161–176 (1971).
17. Pampus, G. & Lehnert, G. *cis-trans*-Umlagerung bei polypentenamer. *Macromol. Chem. Phys.* **175**, 2605–2616 (1974).
18. Wada, Y.; Nakaoka, C. & Morikawa, A. Photopreparation of Heterogeneous Metathesis Catalysts from Metal Carbonyls Adsorbed on Solids. *Chem. Lett.* **17**, 25–26 (1988).
19. Natta, G.; Dall'Asta, G. & Mazzanti, G. Stereospecific Homopolymerization of Cyclopentene. *Angew. Chem.* **3**, 723–729 (1964).
20. Saito, K.; Yamaguchi, T.; Tanabe, K., Ogura, T. & Yagi, M. Metathesis of 1,5-Cyclooctadiene over Supported Rhenium Oxide Catalysts. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **52**, 3192–3197 (1979).
21. Katz, T. J., Lee, S. J. & Acton, N. Stereospecific polymerizations of cycloalkenes induced by a metal-carbene. *Tetrahedron Lett.* **17**, 4247–4250 (1976).
22. Katz, T. J. & Acton, N. Metatheses induced by (phenylmethoxycarbene)pentacarbonyltungsten. *Tetrahedron Lett.* **17**, 4251–4254 (1976).
23. Gilliom, L. R, Grubbs, R. H. Titanacyclobutanes derived from strained, cyclic olefins: the living polymerization of norbornene. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 733-742 (1986).
24. Gilliom, L. R. & Grubbs, R. H. A titanacyclobutane precursor to alkyl-substituted titanium carbene complexes. *Organometallics* **5**, 721–724 (1986).

25. Cannizzo, L. F. & Grubbs, R. H. Block copolymers containing monodisperse segments produced by ring-opening metathesis of cyclic olefins. *Macromolecules* **21**, 1961–1967 (1988).
26. Wallace, K. C. & Schrock, R. R. Ring-opening polymerization of norbornene by a tantalum catalyst: a living polymerization. *Macromolecules* **20**, 448–450 (1987).
27. Schrock, R. R.; Feldman, J.; Cannizzo, L. F. & Grubbs, R. H. Ring-opening polymerization of norbornene by a living tungsten alkylidene complex. *Macromolecules* **20**, 1169–1172 (1987).
28. Ivin, K. J; Kress, J. & Osborn, J. A. ¹H NMR study of the kinetics of metathesis polymerization of 5- and 6-methoxycarbonyl derivatives of bicyclo[2.2.1]-hept-2-ene. *Macromol. Chem. Phys.* **193**, 1695–1707 (1992).
29. Bazan, G. C.; Oskam, J. H.; Cho, H. N.; Park, L. Y. & Schrock, R. R. Living ring-opening metathesis polymerization of 2,3-difunctionalized 7-oxanorbornenes and 7-oxanorbornadienes by Mo(CHCMe₂R)(NC₆H₃-iso-Pr₂-2,6)(O-tert-Bu)₂ and Mo(CHCMe₂R)(NC₆H₃-iso-Pr₂-2,6)(OCMe₂CF₃)₂. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 6899–6907 (1991).
30. Bazan, G. C. & Schrock, R. R. Synthesis of star block copolymers by controlled ring-opening metathesis polymerization. *Macromolecules* **24**, 817–823 (1991).
31. Trzaska, S. T.; Lee, L.-B. W. & Register, R. A. Synthesis of Narrow-Distribution “Perfect” Polyethylene and Its Block Copolymers by Polymerization of Cyclopentene. *Macromolecules* **33**, 9215–9221 (2000).
32. Perrott, M. G. & Novak, B. M. Living Ring-Opening Metathesis Polymerizations of 3,4-Difunctional Cyclobutenes. *Macromolecules* **28**, 3492–3494 (1995).
33. Bazan, G. C.; Khosravi, E.; Schrock, R. R.; Feast, W. J.; Gibson, V. C.; O'Regan M. B.; Thomas J. K. & Davis, W. M. Living ring-opening metathesis polymerization of 2,3-difunctionalized norbornadienes by Mo(:CHBu-tert)(:NC₆H₃Pr-iso²-2,6)(OBu-tert)₂. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8378–8387 (1990).
34. Feast, W. J.; Gibson, V. C. & Marshall, E. L. A remarkable ancillary ligand effect in living ring-opening metathesis polymerisation. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1157–1158 (1992).

35. Lynn, D. M.; Kanaoka, S.; Grubbs, R. H. Living Ring-Opening Metathesis Polymerization in Aqueous Media Catalyzed by Well-Defined Ruthenium Carbene Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 784-790 (1996).
36. Maughon, B. R.; Grubbs, R. H. Ruthenium Alkylidene Initiated Living Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of 3-Substituted Cyclobutenes. *Macromolecules* **30**, 3459-3569 (1997).
37. Maughon, B. R.; Weck, M.; Mohr, B.; Grubbs, R. H. Influence of Backbone Rigidity on the Thermotropic Behavior of Side-Chain Liquid Crystalline Polymers Synthesized by Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Macromolecules* **30**, 257-265 (1997).
38. Bielawski, C. W. & Grubbs, R. H. Highly Efficient Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) Using New Ruthenium Catalysts Containing N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2903–2906 (2000).
39. Sanford, M. S.; Love, J. F. & Grubbs, R. H. A Versatile Precursor for the Synthesis of New Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *Organometallics* **20**, 5314-5318 (2001).
40. Love, J. A.; Sanford, M. S.; Day, M. W. & Grubbs, R. H. Synthesis, Structure, and Activity of Enhanced Initiators for Olefin Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10103-10109 (2003).
41. Choi, T. A. & Grubbs, R. H. Controlled Living Ring-Opening-Metathesis Polymerization by a Fast-Initiating Ruthenium Catalyst *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 1743-1746 (2003).
42. Wolfe, P. S. & Wagener, K. B. Investigation of Organoboronates in Metathesis Polymerization. *Macromolecules* **32**, 7961–7967 (1999).
43. Lapinte, V.; Brosse, J.C; Fontaine, L. Synthesis and Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) Reactivity of endo-and exo-Norbornenylazlactone Using Ruthenium Catalysts. *Macromol. Chem.* **205**, 824-833 (2004)
44. Rule, J. D. & Moore, J. S. ROMP Reactivity of endo- and exo-Dicyclopentadiene. *Macromolecules* **35**, 7878–7882 (2002).
45. Fisher, R. A. & Grubbs, R. H. Ring-opening metathesis polymerization of exo-dicyclopentadiene: Reversible crosslinking by a metathesis catalyst. *Macromol. Symp.* **63**, 271–277 (1992).

46. Lenhardt, J. M.; Kim, S. H.; Nelson, A. J. ; Singhal, P.; Baumann, T. F. & Satcher Jr, J. H Increasing the oxidative stability of poly(dicyclopentadiene) aerogels by hydrogenation. *Polymer* **54**, 542–547 (2013).
47. Barnes, S. E. Brown, E. C.; Corrigan, N.; Coates, P. D.; Harkin-Jones, E. & Edwards, H. G. M. Raman spectroscopic studies of the cure of dicyclopentadiene (DCPD). *Spectrochimica Acta A.* **61**, 2946–2952 (2005).
48. Perring, M., Long; T. R. & Bowden, N. B. Epoxidation of the surface of polydicyclopentadiene for the self-assembly of organic monolayers. *J. Mater. Chem.* **20**, 8679–8685 (2010).
49. Wang, Y.; Zhang, L.; Sun, J.; Bao, j-B.; Wang, Z. & Ni, L. Dramatic Toughness Enhancement of Polydicyclopentadiene Composites by Incorporating Low Amounts of Vinyl-Functionalized SiO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 4750–4757 (2017).
50. Davidson, T. A.; Wagener, K. B. & Priddy, D. B. Polymerization of Dicyclopentadiene: A Tale of Two Mechanisms. *Macromolecules* **29**, 786-788 (1996)
51. Davidson, T. A. & Wagener, K. B. The polymerization of dicyclopentadiene: an investigation of mechanism. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **133**, 67-74 (1998).
52. Mugemana, C.; Bukhryakov, K. V.; Bertrand, O.; Vu, K. B., Gohy, J-F.; Hadjichristidis, N. & Rodinov, V. O. Ring opening metathesis polymerization of cyclopentene using a ruthenium catalyst confined by a branched polymer architecture. *Polym. Chem.* **7**, 2923–2928 (2016).
53. Tuba, R. & Grubbs, R. H. Ruthenium catalyzed equilibrium ring-opening metathesis polymerization of cyclopentene. *Polym. Chem.* **4**, 3959–3962 (2013).
54. Cuthbert, T. J.; Li, T.; Speed, A. W. H. & Wulff, J. E. Structure of the Thermally Induced Cross-Link in C-Linked Methyl Ester-Functionalized Polydicyclopentadiene (fPDCPD). *Macromolecules* **51**, 2038-2047 (2018).
55. Piers, W. E. Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 8396 (1997).
56. Mol, C. J. Industrial Applications of Olefin Metathesis. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **213**, 39–45 (2004).

57. Nickel, A. & Edgecombe, B. D. Industrial Applications of ROMP. *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (eds. Matyjaszewski, K. & Möller, M.) 749–759 (2012).
58. Ledoux, N. Ruthenium olefin metathesis catalysts: tuning of the ligand environment. (Ghent University, 2007).
59. Verpoort, F. W. C. & Clercq, B. D. Metal complexes useful in metathesis and other reactions. US Pat. US7687635B2 (2010).
60. Monsaert, S.; Ledoux, N.; Drozdak, R. & Verpoort, F. A highly controllable latent ruthenium Schiff base olefin metathesis catalyst: Catalyst activation and mechanistic studies. *J. Polym. Sci. Part A. Pol. Chem.* **48**, 302–310 (2010).
61. Kovačič, S.; Jeřábek, K.; Krajnc, P. & Slugovc, C. Ring opening metathesis polymerisation of emulsion templated dicyclopentadiene giving open porous materials with excellent mechanical properties. *Polym. Chem.* **3**, 325–328 (2012).
62. Lee, J. K. & Gould, G. L. Polydicyclopentadiene based aerogel: a new insulation material. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **44**, 29–40 (2007).
63. White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N. & Viswanathan, S. Autonomic healing of polymer composites. *Nature* **409**, 794–797 (2001).
64. Della Martina, A.; Hilborn, J. G. & Mühlebach, A. Macroporous Cross-Linked Poly(dicyclopentadiene). *Macromolecules* **33**, 2916–2921 (2000).
65. Marshall, P. R. & Ridgewell, B. J. A novel, metal alkyl-free catalyst for the ring-opening polymerization of cyclo-olefins. *Eur. Polym. J.* **5**, 29–33 (1969).
66. Dall'Asta, G.; Motroni, G.; Manetti, R. & Tosi, C. Homopolymerization of dicyclopentadiene induced by Ziegler-Natta catalysts and by other transition metal systems. *Die Makromolekulare Chemie* **130**, 153–165 (1969).
67. Pacreau, A. & Fontanille, M. Linear polymerization of endo-dicyclopentadiene initiated by metathesis catalysts. *Macromol. Chem. Phys.* **188**, 2585–2595 (1987).

68. Abadie, M. J.; Dimonie, M.; Couve, C. & Dragutan, V. New catalysts for linear polydicyclopentadiene synthesis. *Eur. Polym. J.* **36**, 1213–1219 (2000).
69. Dimonie, D.; Dimonie, M.; Stoica, S.; Munteanu, V. & Abadie, M. J. Some aspects of the thermal stability of linear polydicyclopentadiene (L-PDCPD). *Polymer Degradation and Stability* **67**, 167–170 (2000).
70. Vidavsky, Y.; Navon, Y.; Ginzburg, Y.; Gottlieb, M. & Lemcoff, N. G. Thermal properties of ruthenium alkylidene-polymerized dicyclopentadiene. *Beilstein J. Org. Chem.* **11**, 1469–1474 (2015).
71. Yao, Z.; Wang, Z.; Yu, Y.; Zeng, C.; Cao, K. Facile synthesis and properties of the chemo-reversible and highly tunable metallogels based on polydicyclopentadiene. *Polymer* **119**, 98-106 (2017)
72. Steese, N. D.; Barvalia, D.; Poole, X. D.; McLemore, D. E.; DiCesare, J. C. Schanz, H-J. Synthesis and thermal properties of linear polydicyclopentadiene via ring-opening metathesis polymerization with a third generation grubbs-type ruthenium-alkylidene complex. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **56**, 359–364 (2018).
73. Ogawa, K. A.; Goetz, A. E. & Boydston, A. J. Metal-Free Ring-Opening Metathesis Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 1400–1403 (2015).
74. Goetz, A. E. & Boydston, A. J., Metal-Free Preparation of Linear and Cross-Linked Polydicyclopentadiene. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7572-7575 (2015).
75. Yao, Z.; Zhou, L.; Dai, B. & Cao, K. Ring-opening metathesis copolymerization of dicyclopentadiene and cyclopentene through reaction injection molding process. *J. App. Polym. Sci.* **125**, 2489–2493 (2012).
76. Patel, A.; Fouace, S. & Steinke, J. H. G. Novel stereoselective molecularly imprinted polymers via ring-opening metathesis polymerisation. *Anal. Chim. Acta.* **504**, 53–62 (2004).
77. Patel, A.; Fouace, S. & G. Steinke, J. H. Enantioselective molecularly imprinted polymers via ring-opening metathesis polymerisation. *Chem. Commun.* 88–89 (2003).

78. Lee, J. K.; Liu, X.; Yoon, S. H. & Kessler, M. R. Thermal analysis of ring-opening metathesis polymerized healing agents. *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.* **45**, 1771–1780 (2007).
79. Yang, G.; Mauldin, T. C. & Lee, J. K. Cure kinetics and physical properties of poly(dicyclopentadiene/5-ethylidene-2-norbornene) initiated by different Grubbs' catalysts. *RSC Adv.* **5**, 59120–59130 (2015).
80. Chatterjee, A. K. & Grubbs, R. H. Synthesis of Trisubstituted Alkenes via Olefin Cross-Metathesis. *Org. Lett.* **1**, 1751–1753 (1999).
81. Choi, T. L.; Chatterjee, A. K. & Grubbs, R. H. Synthesis of α,β -Unsaturated Amides by Olefin Cross-Metathesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 1277-1279 (2001).
82. Ban, H. T.; Shigeta, M.; Nagamune, T. & Uejima, M. Synthesis of cyclo-olefin copolymer latexes and their carbon nanotube composite nanoparticles. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **51**, 4584–4591 (2013).
83. Long, T. R.; Elder, M. R.; Bain, R. D.; Masser, K. A.; Sirk, T. W., Yu, J. H., Knorr Jr., D. B.; Lenhart, J. R. Influence of molecular weight between crosslinks on the mechanical properties of polymers formed via ring-opening metathesis. *Soft Matter* **14**, 3344–3360 (2018).
84. Bhuyan, S.; Sundararajan, S.; Sheng, X. & Kessler, M. Influence of crosslinking density on the tribological behavior of norbornene-based polymeric materials. *Wear* **270**, 550–554 (2011).
85. Sheng, X.; Kessler, M. R. & Lee, J. K. The influence of cross-linking agents on ring-opening metathesis polymerized thermosets. *J. Therm. Anal. Calorim.* **89**, 459–464 (2007).
86. Matlack, A. S. Metathesis polymerization of thermally oligomerized dicyclopentadiene. US Patent 4703098 (1987).
87. Henna, P. H.; Kessler, M. R. & Larock, R. C. Fabrication and Properties of Vegetable-Oil-Based Glass Fiber Composites by Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Macromol. Mater. Eng.* **293**, 979–990 (2008).

88. Henna, P. & Larock, R. C. Novel thermosets obtained by the ring-opening metathesis polymerization of a functionalized vegetable oil and dicyclopentadiene. *J. Appl. Polym. Sci.* **112**, 1788–1797 (2009).
89. Cui, H. & Kessler, M. R. Composition-dependent fracture toughness of ROMP-based Dilulin/dicyclopentadiene copolymers. *J. Mat. Sci.* **49**, 4880–4890 (2014).
90. Ding, R.; Xia, Y.; Mauldin, T. C. & Kessler, M. R. Biorenewable ROMP-based thermosetting copolymers from functionalized castor oil derivative with various cross-linking agents. *Polymer* **55**, 5718–5726 (2014).
91. Wang, B.; Mireles, K.; Rock, M.; Li, Y.; Takhur, V. K.; Gao, D. & Kessler, M. K., Synthesis and Preparation of Bio-Based ROMP Thermosets from Functionalized Renewable Isosorbide Derivative. *Macromol. Chem. Phys.* **217**, 871–879 (2016).
92. Clark, T. J.; Robertson, N. J.; Kostalik, H. A.; Lobkovsky, E. B.; Mutolo, P. F.; Abrůna, H. D. & Coates, G. W. A Ring-Opening Metathesis Polymerization Route to Alkaline Anion Exchange Membranes: Development of Hydroxide-Conducting Thin Films from an Ammonium-Functionalized Monomer. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12888–12889 (2009).
93. Zha, Y.; Disabb-Miller, M. L.; Johnson, Z. D.; Hickner, M. A. & Tew, G. N., Metal-Cation-Based Anion Exchange Membranes. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4493-4496 (2012).
94. Li, X.; Feng, Z.; Xiang, X.; Wang, S.; Xie, X. & Ramani, V. K. Ring-opening metathesis polymerization for the preparation of polynorbornene-based proton exchange membranes with high proton conductivity. *J. Membr. Sci.* **528**, 55–63 (2017).
95. Huang, G. C.; Lee, J. K. & Kessler, M. R. Evaluation of Norbornene-Based Adhesives to Amine-Cured Epoxy for Self-Healing Applications. *Macromol. Mater. Eng.* **296**, 965–972 (2011).
96. Wilson, G. O.; Caruso, M. M.; Schelkopf, S. R.; Sottos, N. R.; White, S. R. & Moore, J. S. Adhesion Promotion via Noncovalent Interactions in Self-Healing Polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 3072–3077 (2011).

97. Morbelli, L.; Eder, E.; Preishuber-Pflügl, P. & Stelzer, F. Copolymerizations between cyclic olefins and norbornene lactone. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **160**, 45–51 (2000).
98. Wang, X.; Chen, L.; Xu, X. & Li, Y. Synthesis of molecularly imprinted polymers via ring-opening metathesis polymerization for solid-phase extraction of bisphenol A. *Anal. Bioanal. Chem.* **401**, 1423 (2011).
99. Elder, R. M.; Long, T. R.; Bain, E. D.; Lenhart, J. L. & Sirk, T. W. Mechanics and nanovoid nucleation dynamics: effects of polar functionality in glassy polymer networks. *Soft Matter*. **14**, 8895–8911 (2018).
100. Hreha, R. D.; Haldi, A.; Domercq, B., Barlow, S.; Kippelen, B. & Marder, S. R. Synthesis of acrylate and norbornene polymers with pendant 2,7-bis(diarylamino)fluorene hole-transport groups. *Tetrahedron* **60**, 7169–7176 (2004).
101. Kim, S. H.; Worsley, M. A.; Valdez, C. A.; Shin, S. J.; Dawedeit, C.; Baumann, T. F.; Letts, S. A.; Kucheyev, S. O.; Wu, K. J. J.; Biener, J.; Satcher Jr, J. H. & Hamza, A. V. Exploration of the versatility of ring opening metathesis polymerization: an approach for gaining access to low density polymeric aerogels. *RSC Adv.* **2**, 8672–8680 (2012).
102. Kim, S. H.; Shin, S. J.; Lenhardt, J. M.; Braun, T.; Sain, J. D.; Valdez, C. A.; Leif, Kucheyev; S. O., R. N.; Wu, K. J. J.; Biener, J.; Satcher Jr, J. H. & Hamza, A. V. Deterministic Control over High-Z Doping of Polydicyclopentadiene-Based Aerogel Coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 8111–8119 (2013).
103. Pittman, C. U.; Li, G-Z. & Ni, H., Hybrid inorganic/organic crosslinked resins containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *Macromol. Symp.* **196**, 301-325 (2003).
104. Constable, G. S.; Lesser, A. J. & Coughlin, E. B. Morphological and Mechanical Evaluation of Hybrid Organic–Inorganic Thermoset Copolymers of Dicyclopentadiene and Mono- or Tris(norbornenyl)-Substituted Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Macromolecules* **37**, 1276–1282 (2004).

105. Park, E.-S.; Park, J.-H.; Jeon, J. Y.; Sung, J.-U; Hwang, W.-S. & Lee, B.-Y. Ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene and tricyclopentadiene. *Macromol. Res.* **21**, 114–117 (2013).
106. Shan, W. & Mei, Y. Copolymers of dicyclopentadiene and tricyclopentadiene. *Polym. Sci. Ser. B* **55**, 344–348 (2013).
107. Widyaya, V. T.; Vo, H. T.; Putra, R. D. D.; Hwang, W. S.; Anh, B. S. & Lee, H. Preparation and characterization of cycloolefin polymer based on dicyclopentadiene (DCPD) and dimethanooctahydronaphthalene (DMON). *Eur. Polym. J.* **49**, 2680–2688 (2013).
108. Zhang, Y.-R.; Yang, J.-X.; Pan, L. & Li, Y.-S. Synthesis of high performance cyclic olefin polymers using highly efficient WCl_6 -based catalyst system. *Chin. J. Polym. Sci.* **36**, 214–221 (2018).
109. Yang, J.-X.; Cui, J.; Long, Y.-Y.; Li, Y.-G. & Li, Y.-S. Synthesis of novel cyclic olefin polymers with excellent transparency and high glass-transition temperature via gradient copolymerization of bulky cyclic olefin and cis-cyclooctene. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **52**, 3240–3249 (2014).
110. Balcar, H. & Petrusová, L. Cometathesis of dicyclopentadiene with esters of unsaturated carboxylic acids by high valent tungsten chlorides as unicomponent catalysts. *J. Mol. Catal.* **90**, 135–141 (1994).
111. Bolland, J. L. & Gee, G. Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. III. Thermochemistry and Mechanisms of Olefin Oxidation. *Rubber Chem. Technol.* **20**, 617–626 (1947).
112. Wright, D. C. *Failure of Polymer Products Due to Thermo-oxidation*. (iSmithers Rapra Publishing, 2001).
113. Russell, G. A. The Rates of Oxidation of Alkyl Hydrocarbons. Polar Effects in Free Radical Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1047–1054 (1956).
114. Tobolsky, A. V., Metz, D. J. & Mesrobian, R. B. Low Temperature Autoxidation of Hydrocarbons: the Phenomenon of Maximum Rates. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1942–1952 (1950).

115. Niki, E.; Decker, C. & Mayo, F. R. Aging and degradation of polyolefins. I. Peroxide-initiated oxidations of atactic polypropylene. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **11**, 2813–2845 (1973).
116. Davis, A. Effect of climate on the weathering of polyacetal. *Polym. Degrad. Stab.* **3**, 187–198 (1981).
117. Rincon-Rubio, L. M.; Fayolle, B.; Audouin, L. & Verdu, J. A general solution of the closed-loop kinetic scheme for the thermal oxidation of polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **74**, 177–188 (2001).
118. Richaud, E. & Verdu, J. Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation. *Plastiques et composites* (2011). (Editions Techniques de l'Ingénieur)
119. Richaud, E.; Le Gac, P. Y. & Verdu, J. Thermooxidative aging of polydicyclopentadiene in glassy state. *Polym. Degrad. Stab.* **102**, 95–104 (2014).
120. Le Gac, P.-Y.; Choqueuse, D.; Paris, M.; Recher, G.; Zimmer, C. & Melot, D. Durability of polydicyclopentadiene under high temperature, high pressure and seawater (offshore oil production conditions). *Polym. Degrad. Stab.* **98**, 809–817 (2013).
121. Lyapkov, A. A.; Gvozdokov, E. L.; Tarakanovskaya, A. N., Tarnovskaya, O. D. & Yakovleva, Y. S. Oxidation and Structuring of Polydicyclopentadiene Thin Layers. *Procedia Chem.* **10**, 223–228 (2014).
122. Hodgson, J. L. & Coote, M. L. Clarifying the Mechanism of the Denisov Cycle: How do Hindered Amine Light Stabilizers Protect Polymer Coatings from Photo-oxidative Degradation. *Macromolecules* **43**, 4573–4583 (2010).
123. Zahradníčková, A.; Sedlář, J. & Dastych, D. Peroxy acids in photo-oxidized polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **32**, 155–176 (1991).
124. Sedlář, J.; Petrůj, J.; Pác, J. & Navrátil, M. Polymer photostabilization by HALS derivatives: the role of piperidine-hydroperoxide association. *Polymer* **21**, 5–7 (1980).
125. Gijsman, P. Chapter 18 - Polymer Stabilization. in *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition)* (ed. Kutz, M.) 369–395.

126. Malík, J.; Tuan, D. Q. & Špirk, E. Lifetime prediction for HALS-stabilized LDPE and PP. *Polym. Degrad. Stab.* **47**, 1–8 (1995).
127. Dawan, A.; Kumar, V.; Parmar, V. S. & Cholli, A. L. Novel Polymeric Antioxidants for Materials - Antioxidant Polymers - Wiley Online Library (2012).
128. Xue, B.; Ogata, K. & Toyota, Synthesis, Characterization and Radical Scavenging Ability of 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenoxy-Functionalized Polynorbornenes Synthesized Using Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Des. Monomers Polym.* **12**, 69–81 (2009).
129. Xue, B.; Ogata, K. & Toyota, A. Synthesis of polymeric antioxidants based on ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and their antioxidant ability for preventing polypropylene (PP) from thermal oxidation degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 347–352 (2008).
130. Xue, B.; Ogata, K. & Toyota, A. Synthesis of novel bi-functional copolymer bearing sterically hindered phenol and hindered amine groups via ring-opening metathesis polymerization. *Chinese J. Polym. Sci.* **26**, 525–531 (2008).
131. Xue, B.; Ogata, K. & Toyota, A. Synthesis and radical scavenging ability of new polymers from sterically hindered phenol functionalized norbornene monomers via ROMP. *Polymer* **48**, 5005–5015 (2007).
132. Stehling, U. M.; Malmström, E. E.; Waymouth, R. M. & Hawker, C. J. Synthesis of Poly(olefin) Graft Copolymers by a Combination of Metallocene and “Living” Free Radical Polymerization Techniques. *Macromolecules* **31**, 4396–4398 (1998).
133. Eteläaho, P.; Järvelä, P.; Stenlund, B.; Wilén, C.-E. & Nicolas, R. Phenol-modified polypropylenes as adhesion promoters in glass fiber–reinforced polypropylene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **84**, 1203–1213 (2002).
134. Pan, J.-Q., Liu, N. C. & Lau, W. W. Y. Preparation and properties of new antioxidants with higher MW. *Polym. Degrad. Stab.* **62**, 165–170 (1998).

135. Lambeth, R. H. & Baranoski, M. H. Oxidative Stabilization of Poly(norbornene) Polymers

Prepared by Ring Opening Metathesis Polymerization. *J. Macromol. Sci. Chem.* **51**, 962–965

(2014).

Chapitre II

Polynorbornènes porteurs du groupement
di-*tert*-butylphénol

Chapitre II – Polynorbornènes porteurs du groupement di-*tert*-butylphénol

Introduction	66
I/ Partie expérimentale	69
II/ Résultats et discussion	74
II-1. Synthèse des monomères porteurs d'un groupement di- <i>tert</i> -butyl phénol.....	74
II-2. ROMP des monomères MBHT-1, MBHT-2 et MBHT-3 porteurs du phénol encombré di- <i>tert</i> -butylphénol.....	75
II-3. Influence de la structure des monomères porteurs de phénols encombrés di- <i>tert</i> -butylphénol sur la cinétique de ROMP.....	78
II-4. Évaluation de l'efficacité des antioxydants.....	82
Conclusion	84
Références.....	86
Annexes.....	89

Phenol-hindered based polynorbornene by ring-opening metathesis polymerization: synthesis and kinetic study[†]

Clémence Nicolas, Laurent Fontaine^{}, Véronique Montembault^{*}*

Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), UMR 6283 CNRS – Le Mans
Université, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

^{*} E-mail: Laurent Fontaine: laurent.fontaine@univ-lemans.fr; Véronique Montembault:
veronique.montembault@univ-lemans.fr

[†] Electronic supplementary information (ESI) available: See DOI: 10.1039/xxxxxx)

Keywords: ring-opening metathesis polymerization (ROMP), Grubbs 3rd generation catalyst,
hindered phenol-containing norbornene monomers, kinetics, stabilization agents.

Abstract

Original norbornene monomers with sterically hindered phenol groups anchored via different species have been synthesized and polymerized via ring-opening metathesis polymerization (ROMP) using the Grubbs 3rd generation catalyst to prepare antioxidant-based polynorbornenes. Each ROMP shows first-order kinetics and linear evolutions of the molar mass with monomer conversion. The rate of polymerization increased with the electronic donating effect of the substituent in para position of phenol. Well-controlled polynorbornenes bearing hindered phenol groups in the side chain were obtained with a monomer to initiator ratio up to 1 000, leading to polymers with \overline{M}_n in the range 38 300 – 233 000 g.mol⁻¹ and dispersities between 1.09 and 1.90. These antioxidant-based polynorbornenes have shown to be efficient as stabilizing agents in polypropylene through onset oxidation temperature (OOT) measurements.

Introduction

Les phénols encombrés sont des molécules qui ont démontré leur capacité à piéger des radicaux (*radical scavenging*) ainsi que leur efficacité comme stabilisants pour lutter contre l'oxydation des polymères.¹ Cependant, leur efficacité peut être limitée au cours du temps par des phénomènes de diffusion ou d'évaporation qui vont diminuer leur concentration au sein du matériau stabilisé.^{2,3} Pour pallier ce problème, l'utilisation de polymères possédant des groupements phénols encombrés moins susceptibles de subir des phénomènes de perte physique peut s'avérer une alternative intéressante. Cette stratégie a été appliquée en polymérisant ou copolymérisant des monomères vinyliques porteurs de phénols encombrés par voie radicalaire ou en utilisant des métaux de transition.⁴ Parmi les techniques de polymérisation donnant accès aux polymères porteurs de fonctions antioxydantes, la polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP pour Ring-Opening Metathesis Polymerization) constitue une méthode de choix. En effet, elle permet de préparer des polymères possédant une architecture contrôlée et possède une tolérance fonctionnelle élevée lorsque des amorceurs de type Grubbs (au ruthénium) sont utilisés.^{5,6} De plus, contrairement aux réactions radicalaires contrôlées, elle ne forme pas au cours de la polymérisation des radicaux susceptibles de réagir avec les groupements antioxydants. C'est dans cette optique que des monomères dérivés du norbornène porteurs de phénol encombrés ont été homopolymérisés ou copolymérisés avec succès (*Schéma 1*).⁷⁻¹²

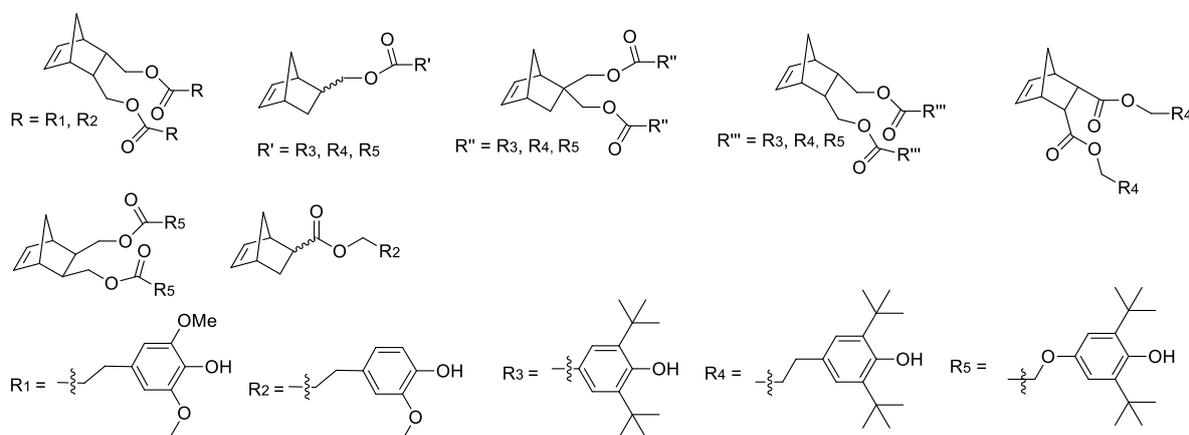


Schéma 1. Structures de dérivés du norbornène porteurs de groupement di-*tert*-butylphénol polymérisés par ROMP rapportés dans la littérature⁷⁻¹²

L'équipe d'Allais a homo- et copolymérisé avec le norbornène deux monomères porteurs de phénols encombrés (R_1 et R_2) à l'aide des amorceurs Grubbs de 1^{ère} génération (G1) et Hoveyda-Grubbs 2^{ème} génération (*Schéma 1*).⁸ Des homopolymères ayant des masses molaires moyennes en nombre (\overline{M}_n) de 7 200 g.mol⁻¹ et 22 000 g.mol⁻¹ et des dispersités (\overline{D}) supérieures à 1,8 ont été obtenus. Des

copolymères possédant des \overline{M}_n supérieures à 7 000 g.mol⁻¹ et des \mathcal{D} supérieures à 2,1 ont également été synthétisés. L'équipe de Toyota a travaillé sur la synthèse de polynorbornènes à fonctionnalité di-*tert*-butylphénol en présence de l'amorceur G1.⁹⁻¹² Parmi les monomères synthétisés, ceux issus de structures de type norbornène-2-méthylcarboxylate, norbornène-2,2-bis-méthylcarboxylate, ou norbornène-2,3-bis-méthylcarboxylate ont été plus particulièrement étudiés. Ces monomères ont été fonctionnalisés par les phénols encombrés benzoate de 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyle (R₃), propionate de 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle (R₄) ou 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy (R₅). Leur polymérisation ROMP à l'aide des amorceurs G1 permet d'accéder à des polymères possédant des \overline{M}_n comprises entre 19 900 et 1 022 500 g.mol⁻¹ et des \mathcal{D} comprises entre 1,06 et 2,78 (Schéma 1).¹⁰⁻¹² L'équipe de Toyota a observé que les polymères obtenus à partir des monomères fonctionnalisés par R₅ possèdent une aptitude supérieure à capter des radicaux que ceux fonctionnalisés par R₄ qui sont eux-mêmes plus efficaces que ceux possédant un groupement R₁. Ainsi, les polymères possédant un groupement électrodonneur en *para* de l'hydroxyle présentent une plus grande efficacité comme antioxydants. Ces résultats sont en accord avec ceux observés par Breese *et al.* qui montrent que remplacer le groupement méthyle du 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol (BHT) par un groupement méthoxy améliore son caractère antioxydant.¹³

Dans cette étude, une série de monomères comportant un groupement 2,6-di-*tert*-butylphénol a été synthétisée à partir du 5-norbornène-2-carboxylate de 2-hydroxyéthyle. Cette molécule a été choisie car elle permet d'obtenir des monomères, possédant une chaîne alkyle permettant d'éloigner le cycle norbornène du groupement antioxydant. L'objectif de ce *spacer* alkyle est d'augmenter la réactivité du cycle polymérisable ainsi que la mobilité de la fonction assurant le piégeage des radicaux. Les monomères originaux **MBHT-1** et **MBHT-3** et le monomère **MBHT-2**¹⁴ ont ainsi été préparés à partir du 5-norbornène-2-carboxylate de 2-hydroxyéthyle, par estérification et présentent les fonctionnalités R₃, R₄ ou R₅ (Schéma 2).

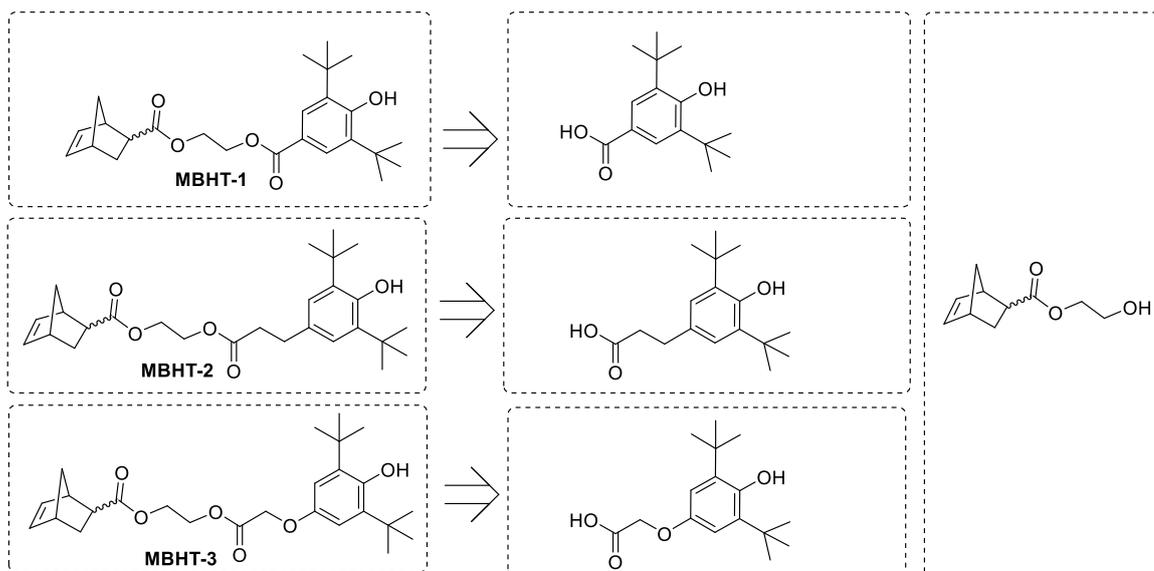


Schéma 2. Monomères porteurs du groupement 2,6-di-*tert*-butylphénol synthésés à partir du 5-norbornène-2-carboxylate de 2-hydroxyéthyle.

Dans ce chapitre, sont présentées la synthèse des monomères **MBHT-1**, **MBHT-2** et **MBHT-3** et l'étude de leur ROMP en présence de l'amorceur Grubbs de 3^{ème} génération (**G3'**). L'impact de leur structure sur la cinétique et le contrôle de la polymérisation est discuté. Enfin, l'efficacité des polymères pour stabiliser du polypropylène (PP) a été évaluée.

Partie expérimentale

Méthodes d'analyse. Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC-400 à 400 MHz pour les analyses RMN ^1H et 100,62 MHz pour les analyses RMN ^{13}C . Les déplacements chimiques (δ) sont indiqués en parties par million (ppm) et les constantes de couplage en hertz (Hz) par rapport aux solvants deutérés. Les analyses par spectrométrie de masse haute résolution (SM-HR) ont été réalisées sur un spectromètre Waters-Micromass® GCT Premier™ (GC, CI+, méthane) avec un appareil HP 6890 GC équipé d'une colonne chromatographique de 25 m de longueur, 250 μm de diamètre et de 0,25 μm d'épaisseur. Les échantillons sont chauffés à une température de 40 °C pendant 5 min, puis à 220 °C avec une vitesse de 10°C.min⁻¹. Les valeurs de masses molaires (masse molaire moyenne en nombre (\overline{M}_n), masse molaire moyenne en poids (\overline{M}_w) et de dispersité ($D = \overline{M}_w / \overline{M}_n$) de chauffage ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) avec comme éluant le tétrahydrofurane (THF) à l'aide d'un appareil équipé d'un passeur automatique Waters 2707, d'une pré-colonne (Waters, Styragel, pré-colonne de 20 μm , 30 x 4,6 mm) suivie de deux colonnes (Waters, 2 Styragel THF HR2 + HR4, 300 x 7,8 mm) et d'un détecteur Waters RI-2414. L'instrument fonctionne avec un débit de 1,0 mL.min⁻¹ à 35 °C et a été étalonné avec des étalons de polystyrène linéaire (PS) d'une masse molaire comprise entre 580 g.mol⁻¹ et 483 000 g.mol⁻¹. La température de début d'oxydation (OOT pour *Onset Oxidation Temperature*) est mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec un appareil TA Q100 selon des procédures décrites dans la littérature.¹⁵⁻¹⁷ Après avoir placé le creuset en aluminium ouvert contenant 2,5 mg d'échantillon et un creuset vide de référence dans le four de la DSC, l'échantillon et la référence sont chauffés à une vitesse de chauffage de 15 °C.min⁻¹ sous un flux d'oxygène (50 mL.min⁻¹). L'OOT correspond à la température à laquelle débute le processus de décomposition caractérisé par un pic exothermique. Les spectres infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF) à réflectance totale atténuée (ATR) ont été obtenus en utilisant un système Nicolet avatar 370 DTGS. Les spectres ont été enregistrés à des intervalles de temps réguliers entre 4000-500 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹ (640 balayages) et analysés à l'aide du logiciel OMNIC Spectra.

Produits utilisés. Tous les produits, sauf indication contraire, proviennent de chez Sigma-Aldrich. L'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoïque (98%), l'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropanoïque ($\geq 98\%$, Fisher Chemical), l'alumine neutre, le 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol (BHT, $\geq 99\%$), le 5-norbornène-2-carboxylate de 2-hydroxyéthyle (Molekula), l'*o*-dichlorobenzène (99%), l'hydrochlorure de *N*-(3-diméthylaminopropyl)-*N'*-éthylcarbodiimide (EDC.HCl, $\geq 98\%$), l'hydrogénocarbonate de sodium, la 4-(*N,N*-diméthylamino)pyridine (DMAP, 99%), l'éthyl vinyl éther (99%, Acros), silice (SiO₂, Kieselgel 60, 230-400 mesh Merck), le polypropylène (PP,

isotactique, $\overline{M}_w \sim 12\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\overline{M}_n \sim 5\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), le sulfate de magnésium (MgSO_4 , Fisher Chemical), et le chlorure de sodium (NaCl , grade technique, Fisher Chemical) sont utilisés sans purification préalable. L'eau pure est obtenue à l'aide d'un système de purification par osmose inverse et possède une conductivité de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25°C . Le dichlorométhane (DCM, HPLC grade, Fisher Chemical) est séché à l'aide d'une station anhydre GT S100. L'acétate d'éthyle (EtOAc, grade technique), le cyclohexane (99,8%, Quaron), l'éther diéthylique (grade technique) et le méthanol (grade technique) sont distillés avant utilisation. L'acide 2-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)acétique^{9,18} et le (1,3-bis-(2,4,6-triméthylphényl)-2-imidazolidinylidène)dichloro-(phénylméthylène)bis(pyridine)ruthénium¹⁹ (**G3'**) ont été synthétisés selon des procédures décrites dans la littérature.

Synthèses du 5-norbornène-2-carboxylate de 2-((3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoyl)oxy)éthyle (**MBHT-1**) et du 2-((3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propanoyl)oxy)éthyl-5-norbornène-2-carboxylate (**MBHT-2**)

L'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoïque (pour **MBHT-1**) ou l'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropanoïque (pour **MBHT-2**) (6,04 mmoles), l'EDC.HCl (1,1573 g, 6,04 mmoles) et la DMAP (67,1 mg, 0,55 mmole) sont introduits dans un ballon de 50 mL muni d'un barreau aimanté et surmonté d'un septum. 10 mL de DCM anhydre sont ajoutés sous argon. La solution est ensuite agitée pendant 5 min. Sous argon et à 0°C , est injecté le 5-norbornène-2-carboxylate de 2-hydroxyéthyle (1,000 g ; 5,49 mmoles) dans 10 mL de DCM. Le milieu réactionnel est agité pendant une nuit à température ambiante. Le mélange est ensuite lavé par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (0,1 N) (deux fois 30 mL), de l'eau (deux fois 30 mL) et une solution saturée en NaCl (deux fois 20 mL). La phase organique est séchée sur MgSO_4 puis le solvant est éliminé sous pression réduite.

MBHT-1. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange cyclohexane/EtOAc (5/2 : v/v) comme éluant. Le produit est séché sous vide pendant une nuit jusqu'à poids constant. Le produit est obtenu sous la forme d'un solide jaune (1,3427 g ; 59%). RMN ^1H (400,16 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 7,91 (s, 2H, H_{aryle}), 6,15 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CO})\text{O}$ *endo*, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CO})\text{O}$ *exo*), 6,09 (dd, $^3J = 5,2 \text{ Hz}$, $^3J = 2,8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ *exo*), 5,92 (dd, $^3J = 5,6 \text{ Hz}$, $^3J = 2,8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ *endo*), 5,69 (s, 1H, OH), 4,64-4,29 (m, 4H, $(\text{CO})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}(\text{CO})-$), 3,22 (s, 1H, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CO})\text{O}$ *endo*), 3,06 (s, 1H, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CO})\text{O}$ *exo*), 2,98 (dt, $^3J = 12 \text{ Hz}$, $^3J = 4 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}-(\text{CO})\text{O}$ *endo*), 2,90 (s, 1H, $\text{CH}_2_{\text{pont}}-\text{CH}-\text{CH}_2$), 2,26 (ddd, $^3J = 12 \text{ Hz}$, $J = 4 \text{ Hz}$, $^3J = 1,2 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}-(\text{CO})\text{O}$ *exo*), 1,94 (m, 1H, $\text{CHH}-\text{CH}(\text{CO})$ *endo* et *exo*), 1,54-1,26 (m, 21H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CHH}-\text{CH}(\text{CO})$ *endo* et *exo*, CHH_{pont} , CHH_{pont}) (*Figure S1* dans l'ESI†). RMN ^{13}C (100,62 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 174,06 ($\text{CH}-(\text{CO})\text{O}$), 166,83 ($\text{CH}_2-\text{O}(\text{CO})-\text{Ar}$), 158,37 (C-OH), 137,82 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CO})\text{O}$), 135,7 ($\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 132,05 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CO})\text{O}$), 127,36 ($\text{CH}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 120,86 ($\text{CH}_2-\text{O}(\text{CO})-\text{C}_{\text{Ar}}$), 62,35 ($\text{CH}-(\text{CO})\text{O}-\text{CH}_2$), 62,09 ($\text{CH}_2-\text{O}(\text{CO})-\text{Ar}$), 49,48 ($\text{CH}-\text{CH}_{2\text{pont}}-\text{CH}$), 45,46 ($=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CO})\text{O}$), 43,30 ($=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$), 42,52 ($\text{CH}-(\text{CO})\text{O}$), 36,35 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29,77

($C(CH_3)_3$), 28,82 (CH-CH₂-CH-(CO)O) (Figure S2 dans l'ESI⁺). IR-TF ($\nu\text{ cm}^{-1}$) : 3562 (ν O-H), 2958 (ν C-H alcane), 1711 (ν C=O ester), 1431 (δ C-H alcane), 1300, 1227 (ν C-O ester), 1184, 1110, 764,710 (γ C-H alcène). HR-MS (Cl-Na⁺) : m/z calculé pour C₂₅H₃₄O₅+Na⁺ : 437,2304 ; m/z mesuré : 437,2282.

MBHT-2. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange cyclohexane/EtOAc (8/2 : v/v) comme éluant. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile marron (1,3613 g ; 56%). RMN ¹H (400,16 MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 6,99 (s, 2H, CH_{aryle}), 6,18 (dd, ³J = 8 Hz, ³J = 4Hz, 1H, CH=CH-CH-CH-(CO)O *endo*), 6,14 (dd, ³J = 8Hz, ³J = 4Hz, CH=CH-CH-CH-(CO)O *exo*), 6,10 (dd, ³J = 8Hz, ³J = 4Hz, 1H, CH=CH-CH-CH₂ *exo*), 5,92 (dd, ³J = 8 Hz, ³J = 4Hz, 1H, CH=CH-CH-CH₂ *endo*), 5,08 (s, 1H,OH), 4,44-4,11 (m, 4H, (CO)O-CH₂-CH₂-O(CO)), 3,21 (s, 1H, =CH-CH-CH-(CO)O *endo*), 3,04 (s, 1H, =CH-CH-CH-(CO)O *exo*), 2,97 (dt, ³J = 8 Hz, ³J = 4 Hz, 1H, CH-(CO)O *endo*), 2,88 (m, 3H,CH₂_{pont}-CH-CH₂, O(CO)-CH₂-CH₂-Ar), 2,62 (t, J = 8Hz, 2H, O(CO)-CH₂-CH₂-Ar), 2,26 (dd, J = 12 Hz, J = 4 Hz, 1H, CH-(CO)O *exo*), 1,91 (m, 1H, CHH-CH-(CO) *endo* et *exo*), 1,51-1,19 (m, 21H, C(CH₃)₃, CHH-CH-(CO) *endo* et *exo*, CHH_{pont}, CHH_{pont}) (Figure S3 dans l'ESI⁺). RMN ¹³C (100,62 MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 175,94 (CH-(CO)O), 174,41 (CH₂-O(CO)-Ar), 152,22 (C-OH), 137,77 (CH=CH-CH-CH-(CO)O), 135,79 (C-C(CH₃)₃), 132,20 (CH=CH-CH-CH-(CO)O), 130,99 (CH_{Ar}),124,78 (CH-C-C(CH₃)₃), 62,51 (CH-(CO)O-CH₂), 61,88 (CH₂-O(CO)), 49,49 (CH₂_{pont}), 46,72 (CH₂_{pont}-CH-CH-(CO)O), 46,27 (CH₂_{pont}-CH-CH₂), 45,75 (CH-(CO)O), 36,09 (O(CO)CH₂-CH₂-Ar), 34,22 (C(CH₃)₃), 31,42 (O(CO)CH₂-CH₂-Ar) 30,18 (C(CH₃)₃), 29,21 (CH₂-CH-(CO)O) (Figure S4 dans l'ESI⁺). IR-TF ($\nu\text{ cm}^{-1}$) : 3630 (ν O-H), 2950 (ν C-H alcane) , 1730 (ν C=O ester), 1433 (δ C-H alcane), 1149,710 (γ C-H alcène). SM-HR (Cl-Na⁺) : m/z calculé pour C₂₇H₃₈O₅+Na⁺ : 465,2617 ; m/z mesuré : 465,2616.

Synthèse du 2-(2-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)acétoxy)éthyl-5-norbornène-2-carboxylate (MBHT-3)

L'acide 2-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)acétique (0,8186 g, 2,92 mmoles), l'EDC.HCl (0,5649 g, 2.96 mmoles) et la DMAP (33,6 mg, 0.27 mmole) sont introduits dans un ballon de 25 mL muni d'un barreau aimanté et surmonté d'un septum. 5 mL de DCM anhydre sont ajoutés sous argon. La solution est ensuite agitée pendant 5 min. Sous argon et à 0°C, est injecté le 5-norbornène-2-carboxylate de 2-hydroxyéthyle (0,500 g ; 2,75 mmoles) dans 5 mL de DCM. Le milieu réactionnel est agité pendant une nuit à température ambiante. Le mélange est ensuite lavé par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (0,1 N) (deux fois 15 mL), de l'eau (deux fois 15 mL) et une solution saturée en NaCl (deux fois 15 mL). La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis le solvant est éliminé sous pression réduite. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange cyclohexane/EtOAc (9/1 : v/v) comme éluant. Le produit est obtenu sous la forme d'une huile marron (0,6227 g ; 51%). RMN ¹H (400,16 MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 6,78 (s, 2H, C=CH_{aryle}), 6,17 (m, 3H, CH=CH-CH-CH₂ *endo*, CH=CH-CH-CH₂ *exo*, CH=CH-CH-CH-(CO)O *exo*), 5,92 (dd, 1H, ³J = 8 Hz, ³J = 4Hz, CH=CH-CH-CH-(CO)O *endo*),

4,83 (s, 1H, OH), 4,59 (s, 1H, -C(O)O-CH₂-O) 4,49-4,12 (m, 4H, (CO)O-CH₂-CH₂-O(CO)), 3,19 (s, 1H, =CH-CH-CH-(CO)O *endo*), 3,00 (s, 1H, =CH-CH-CH-(CO)O *exo*), 2,98 (dd, ³J = 8 Hz, ³J = 4 Hz, 1H, CH-(CO)O *endo*), 2,91 (m, 2H, CH₂_{pont}-CH-CH₂), 2,25 (dd, ³J = 12 Hz, ³J = 4 Hz, 1H, CH-(CO)O *exo*), 1,90 (m, 1H, =CH-CH-CH-CH-(CO) *endo* et *exo*), 1,55-1,17 (m, 21H, C(CH₃)₃, =CH-CH-CH-CH-(CO) *endo* et *exo*, CHH_{pont}, CHH_{pont}) (Figure S5 dans l'ESI[†]). RMN ¹³C (100,62 MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 174,67 (CH-(CO)O), 168,98 (CH₂-O(CO)), 150,72 (C-OH), 148,30 (O-CH_{aryle}), 138,04 (CH=CH-CH-CH-(CO)O), 135,45 (C-C(CH₃)₃), 131,51 (CH=CH-CH-CH-(CO)O), 111,74 (C-CH_{aryle}), 65,78 (O(CO)-CH₂-O), 63,15 ((CO)-O-CH₂), 61,39 (CH₂-CH₂-O(CO)), 50,05 (CH₂_{pont}), 45,72 (=CH-CH-CH(CO)O), 43,11 (=CH-CH-CH₂), 42,52 (CH-(CO)O), 34,46 (C(CH₃)₃), 30,16 (C(CH₃)₃), 28,95 (CH-CH₂-CH-(CO)O) (Figure S6 dans l'ESI[†]). IR-TF (ν cm⁻¹) : 3634 (ν O-H), 2952 (ν C-H alcane), 1730 (ν C=O ester), 1428 (δ C-H alcane), 1168, 1096, 710 (γ C-H alcène). MS-HR (Cl-Na⁺) : m/z calculé pour C₂₆H₃₆O₆ + Na⁺ : 467,2410 ; m/z mesuré : 467,2389.

Procédure générale pour la ROMP des monomères à fonctionnalité di-*tert*-butylphénol

Dans un Schlenk sec, la quantité désirée de monomère et un barreau aimanté sont introduits puis le Schlenk est bouché par un septum. Le Schlenk est soumis à plusieurs cycles vide/argon. Une quantité précise de DCM anhydre, préalablement dégazé par des cycles vide-congélation-décongélation, est injectée avec une seringue pour obtenir une solution homogène ([M]₀ = 0,05 mol.L⁻¹). Le Schlenk est plongé dans un bain d'huile thermostaté à 25°C et le contenu est agité sous argon pendant 10 min. Une solution d'amorceur **G3'** dans du DCM anhydre et dégazé ([**G3'**]₀ = 5-7 mmol.L⁻¹) est préparée dans un vial. La quantité désirée d'amorceur est injectée à la solution de monomère avec une microseringue rapidement et en une seule fois pour amorcer la polymérisation (temps initial de la réaction, t = 0). Le mélange réactionnel est agité sous argon de 10 min à 1h30. Au cours de la polymérisation, des prélèvements sont effectués à différents temps de réaction et la réaction est arrêtée par ajout de deux gouttes d'éthyl vinyl éther. Le solvant des prélèvements est éliminé sous pression réduite afin d'effectuer des analyses RMN ¹H et SEC. Le polymère final est solubilisé dans du DCM avant d'être précipité du méthanol froid (20 mL). Le polymère obtenu est redissous dans du DCM puis passé sur une courte colonne d'alumine neutre. Le DCM est ensuite éliminé sous pression réduite puis le produit final est séché une nuit sous pression réduite jusqu'à poids constant.

Poly(5-norbornène-2-carboxylate de 2-((3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoyl)oxy)éthyle) (PMBHT-1).

Solide jaune. [**MBHT-1**]₀/[**G3'**]₀ = 100 (Tableau 1, entrée 1) ; conversion = 100 %, $\overline{M}_{n,SEC} = 38\,300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\mathcal{D} = 1,09$. RMN ¹H (400,16 MHz, CDCl₃), δ (ppm) : 7,87 (1H, CH_{aryle}), 5,99 (1nH, OH), 5,50-5,00 (2nH, CH=CH), 4,50-4,00 (4nH, (CO)O-CH₂-CH₂-O(CO)), 3,25-2,20 (3nH, CH-CH-(CO)O, CH-(CO)O, =CH-CH-CH₂), 1,90 (2nH, =CH-CH-CH₂-CH-(CO)), 1,54-1,26 (20nH, C(CH₃)₃, =CH-CH-CH-CH-CH=, =CH-CH-CH-CH-CH=) (Figure S7 dans l'ESI[†]).

Poly(2-(5-norbornène-2-carboxylate de (3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propanoyl)oxy)éthyle) (PMBHT-2). Solide orange pâle. $[\text{MBHT-2}]_0/[\text{G3}']_0 = 100$ (Tableau 1, entrée 4) ; conversion = 100 %, $M_{n,SEC} = 53\,600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\mathcal{D} = 1,54$.

RMN ^1H (400,16 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 6,98 (1nH, CH_{aryle}), 5,08 (1nH, OH), 5,20-5,50 (2nH, $\text{CH}=\text{CH}$), 4,35-4,00 (4nH, $(\text{CO})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}(\text{CO})$), 3,34-2,70 (2nH, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CO})\text{O}$, $\text{CH}(\text{CO})\text{O}$, $\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$, $\text{O}(\text{CO})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{aryle}$), 2,62 (t, $J = 12 \text{ Hz}$, 4nH, $\text{O}(\text{CO})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{aryle}$), 1,91 (m, 2nH, $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO})$), 1,51-1,19 (m, 20nH, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CHH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{}$, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CHH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{}$) (Figure S8 dans l'ESI†).

Poly(5-norbornène-2-carboxylate de 2-(2-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)acétoxy)éthyle) (PMBHT-3). Solide translucide. $[\text{MBHT-3}]_0/[\text{G3}']_0 = 100$ (Tableau 1, entrée 7) ; conversion = 100 %, $M_{n,SEC} = 34\,300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\mathcal{D} = 1,13$. RMN ^1H (400,16 MHz, CDCl_3), δ (ppm) : 6,76 (1nH, CH_{aryle}), 5,50-5,00 (2nH, $\text{CH}=\text{CH}$), 4,85 (1nH, OH), 4,58 (s, 2nH, $(\text{CO})\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$), 4,50-4,00 (4nH, $(\text{CO})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}(\text{CO})$), 3,25-2,25 (3nH, $\text{CH}-\text{CH}(\text{CO})\text{O}$, $\text{CH}(\text{CO})\text{O}$, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$), 1,90 (2nH, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO})$), 1,5-1,25 (20nH, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, CHH pont, CHH pont) (Figure S9 dans l'ESI†).

Procédure générale de la préparation des échantillons PP et des mélanges PP/BHT ou PP/polynorbornène à fonctionnalité di-*tert*-butylphénol

Tous les échantillons sont préparés selon une procédure adaptée de la littérature.¹⁰ Dans un ballon de 100 mL équipé d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté, sont introduits 1 g de PP et 15 mL d'*o*-dichlorobenzène. Une solution contenant du BHT ou du polynorbornène porteur de groupements di-*tert*-butylphénol de $\overline{DP}_n = 100$ (5 μmol de fonction di-*tert*-butyl phénol) dans 1 mL de DCM est préparée. 0,4 mL de cette solution (2 μmol de fonction di-*tert*-butyl phénol) est ajoutée dans le ballon sous argon. Le mélange est agité à 135°C pendant 1 h pour solubiliser complètement le PP, avant d'être précipité dans de l'éther diéthylique froid. Le mélange récupéré après filtration est séché à 70°C sous pression réduite pendant une nuit. À noter que le mélange PP/BHT n'est pas précipité et que le solvant est directement éliminé sous pression réduite à 80°C pendant 24h.

Résultats et discussion

Synthèse des monomères porteurs d'un groupement di-*tert*-butyl phénol

Les monomères norbornène porteurs d'un phénol encombré **MBHT-1** et **MBHT-2** ont été synthétisés en une étape par une réaction d'estérification entre le 5-norbornène-2-carboxylate de 2-hydroxyéthyle, constitué d'un mélange de 80 % d'isomère *endo* et 20 % d'isomère *exo* et, respectivement, l'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoïque et l'acide 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propanoïque en présence de *N*-(3-diméthylaminopropyle)-*N'*-éthylcarbodiimide (EDC.HCl) comme agent de couplage et de 4-(*N,N*-diméthylamino)pyridine (DMAP) (Schéma 3). Le monomère **MBHT-2** possède un *spacer* plus long qui permet d'éloigner, par rapport au monomère **MBHT-1**, le groupement électroattracteur carboxylate du phénol encombré.

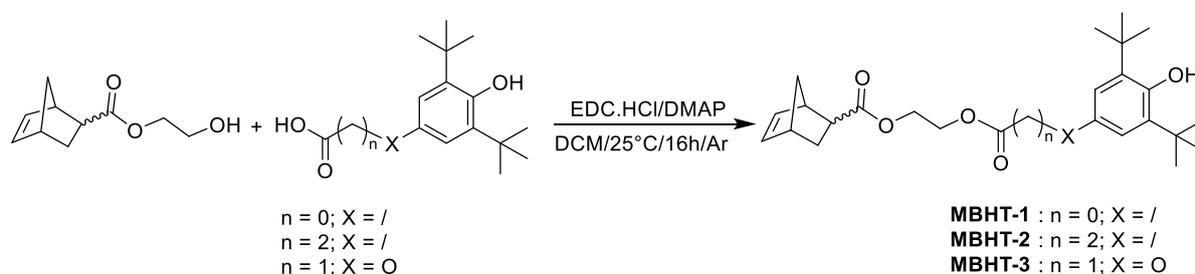


Schéma 3. Synthèse des monomères **MBHT-1**, **MBHT-2** et **MBHT-3**

L'obtention du monomère **MBHT-3** a nécessité la synthèse préalable de l'acide 2-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)acétique, non disponible commercialement, par réduction de la *tert*-butylbenzoquinone en *tert*-butylhydroxyquinone puis substitution nucléophile du chloroacétate de sodium (Schéma 4), selon des conditions décrites dans la littérature.^{9,18} **MBHT-3** possède un groupement électrodonneur en position *para* du phénol encombré qui selon les travaux de Toyota permettrait d'augmenter son efficacité comme antioxydant par rapport à **MBHT-1** et **MBHT-2**.^{10,12}

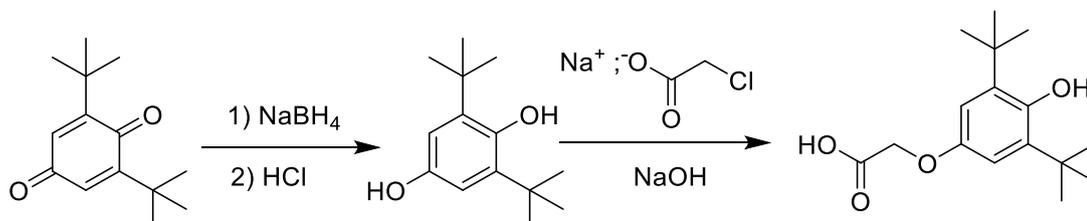


Schéma 4. Synthèse de l'acide 2-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)acétique

Les spectres par résonance magnétique du proton (RMN ^1H) de **MBHT-1**, **MBHT-2** et **MBHT-3** possèdent les signaux caractéristiques des protons vinyliques des isomères *exo* et *endo*, entre 5,90 et 6,20 ppm (notés a_{endo} , a_{exo} , b_{endo} et b_{exo} , Figure S1, S3 et S5 dans l'ESI †). Les signaux des protons -O-CH $_2$ -CH $_2$ -O- issus du 5-norbornène-2-carboxylate de 2-hydroxyéthyle sont entre 4,29 et 4,64 ppm pour **MBHT-1** (notés h & i, Figure S1 dans l'ESI †) entre 4,11 et 4,44 ppm pour **MBHT-2** (notés h & i, Figure S3 dans l'ESI †) et 4,12 et 4,49 ppm pour **MBHT-3** (notés h & i, Figure S5 dans l'ESI †). Le rapport égal à 2, des intégrations des signaux des protons éthyliques sur les protons vinyliques, confirme que la réaction d'estérification est quantitative. Il est à noter que la proportion des isomères *endo* et *exo* de 80/20 des monomères est préservée après estérification et purification.

L'obtention des monomères **MBHT-1**, **MBHT-2** et **MBHT-3** est confirmée par spectrométrie de masse haute résolution (SM-HR), les masses $M+\text{Na}^+$ expérimentales de, respectivement, 437,2282, 465,2616 et 467,2389 étant en accord avec les masses calculées de, respectivement, 437,2304, 465,2617 et 467,2410.

ROMP des monomères **MBHT-1**, **MBHT-2** et **MBHT-3** porteurs du phénol encombré di-*tert*-butylphénol

Les monomères **MBHT-1**, **MBHT-2** et **MBHT-3** ont été polymérisés dans du dichlorométhane (DCM), à 25°C, en utilisant une concentration initiale en monomère $[\text{M}]_0 = 0,05 \text{ M}$ en présence de l'amorceur de Grubbs 3' (**G3'**) avec des rapports de concentrations molaires initiales en monomère et amorceur $[\text{M}]_0/[\text{G3'}]_0$ variant entre 100 et 1000 (Schéma 5).

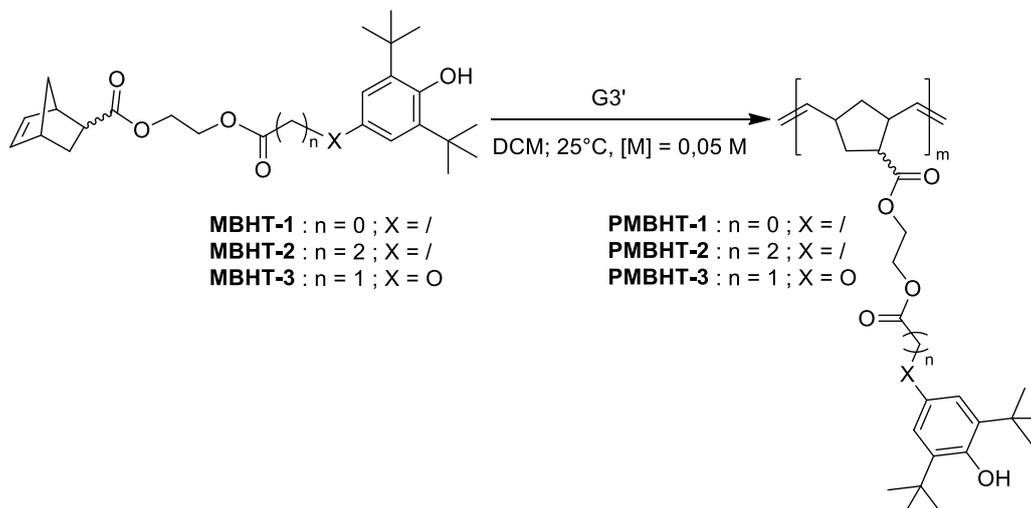


Schéma 5. ROMP des monomères **MBHT-1**, **MBHT-2** et **MBHT-3** porteurs du phénol encombré di-*tert*-butylphénol

La conversion des monomères est déterminée par analyse RMN ^1H des produits bruts. Elle est calculée en comparant les intégrations des signaux des protons aromatiques du monomère résiduel (**MBHT-1** : 7,91 ppm ; **MBHT-2** : 6,99 ppm ; **MBHT-3** : 6,78 ppm) et du polymère obtenu (**PMBHT-1** :

7,87 ppm ; **PMBHT-2** : 6,98 ppm et **PMBHT-3** : 6,76 ppm) et des protons vinyliques du monomère (**MBHT-1** : 5,92-6,15 ppm ; **MBHT-2** : 5,92-6,18 ppm ; **MBHT-3** : 5,92-6,17 ppm). Les polymères obtenus sont ensuite analysés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le tétrahydrofurane (THF) calibré par des polystyrènes linéaires (PS). L'ensemble des résultats obtenus sont rassemblés dans le *Tableau 1*.

Tableau 1. Caractéristiques des polymères obtenus par ROMP de monomères norbornène porteurs du phénol encombré 2,6-di-*tert*-butylphénol dans le DCM à 25°C, en présence de **G3'** avec différents rapports de concentrations molaires initiales en monomère et amorceur $[M]_0/[G3']_0$.

Entrée	Monomère	$[M]_0/[A]_0^a$	Durée de réaction (min)	Conv. ^{b)} (%)	$\overline{M}_{n,calc}^c$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n,SEC}^d$ (g.mol ⁻¹)	\mathcal{D}^d
1	MBHT-1	100	10	100	41 504	38 300	1,09
2	MBHT-1	500	15	100	207 104	108 500	1,34
3	MBHT-1	1000	90	100	414 104	200 700	1,51
4	MBHT-2	100	8	100	44 304	53 600	1,54
5	MBHT-2	500	20	83	183 534	121 400	1,68
6	MBHT-2	1000	90	78	344 864	202 600	1,79
7	MBHT-3	100	8	99	44 060	31 400	1,13
8	MBHT-3	100	10	100	44 504	48 400	1,90
9	MBHT-3	500	20	97	215 444	120 600	1,47
10	MBHT-3	1000	90	93	413 024	233 000	1,87

^{a)} Rapports de concentrations molaires initiales en monomère et amorceur $[M]_0/[G3']_0$. ^{b)} Calculé à partir des spectres RMN ¹H en comparant les intégrations des signaux des protons aromatiques et des protons vinyliques du monomère résiduel. ^{c)} $\overline{M}_{n,calc} = ([M]_0/[A]_0) \times M_{monomère} \times conv + M_{extr.}$ avec **MBHT-1** = 414 g.mol⁻¹, **MBHT-2** = 442 g.mol⁻¹, **MBHT-3** = 444 g.mol⁻¹ et $M_{extr.} = 104$ g.mol⁻¹. ^{d)} Déterminée par SEC dans le THF couplée à un détecteur RI, calibrée avec des PS linéaires standards.

Le monomère **MBHT-1** a été polymérisé quantitativement pour des rapports $[M]_0/[G3']_0$ de 100, 500 et 1000 et des temps de réaction de, respectivement, 10 min, 15 min et 90 min (*Entrées 1, 2 et 3, Tableau 1*). Pour un rapport $[M]_0/[G3']_0$ de 100 (*Entrée 1, Tableau 1*), la trace SEC du polymère obtenu (**PMBHT-1**) présente une distribution monomodale et symétrique avec une dispersité \mathcal{D} de 1,09 (A, *Figure 1*). Pour les rapports $[M]_0/[G3']_0$ de 500 et 1000 (*Entrées 2 & 3, Tableau 1*), un déplacement vers les fortes masses ainsi qu'une augmentation de \mathcal{D} est observée. Bien que les traces SEC conservent une distribution des masses monomodale, une perte de leur symétrie est observée avec une traînée vers les faibles masses, en raison de réactions de *backbiting* (B & C, *Figure 1*).^{20,21}

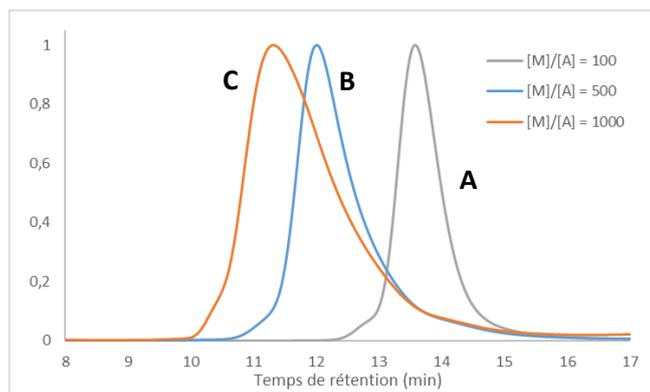


Figure 1. Traces SEC des polymères **PMBHT-1** obtenus lors des ROMPs de **MBHT-1** avec un rapport $[M]_0/[G3']_0$ de (A) 100 (Entrée 1, Tableau 1), (B) 500 (Entrée 2, Tableau 1) et (C) 1000 (Entrée 3, Tableau 1).

Les ROMPs de **MBHT-2** et **MBHT-3** sont quantitatives pour une durée de réaction de 10 min avec un rapport $[M]_0/[G3']_0$ de 100 (Entrées 4 & 8, Tableau 1), comme pour **MBHT-1**. Cependant, à l'inverse de **PMBHT-1**, les traces SEC obtenues ne présentent pas de distribution monomodale et des dispersités \mathcal{D} élevées, de 1,54 pour **MBHT-2** et 1,90 pour **MBHT-3** (A, Figures 2 & S10 dans l'ESI†). En effet, deux populations sont observées, la seconde vers les fortes masses de proportion plus faible. La masse au pic (M_p) de ces deux populations sont de 39 800 g.mol⁻¹ et 75 200 g.mol⁻¹ pour **MBHT-2** et de 45 200 g.mol⁻¹ et 89 800 g.mol⁻¹ pour **MBHT-3**. Le facteur d'environ 2 constaté entre ces deux masses pourrait être caractéristique de réactions de recombinaison de chaînes polymères entre elles.²² La ROMP de **MBHT-2** avec un rapport $[M]_0/[G3']_0$ de 500 et 1000 (Entrées 4 & 6, Tableau 1) conduit à une baisse de la conversion de 100% à 78%. Les polymères obtenus présentent une distribution des masses molaires monomodale et des dispersités \mathcal{D} de 1,68 et 1,79 pour des rapports $[M]_0/[G3']_0$ respectivement de 500 et 1000 (B & C, Figure 2). Cette perte de contrôle s'explique dans les deux cas par la présence de réactions de *backbiting* mises en évidence par des traînées des traces SEC vers les faibles masses.

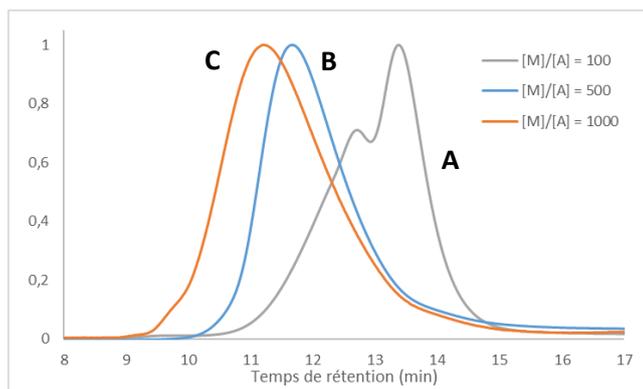


Figure 2. Traces SEC des polymères **PMBHT-2** obtenus lors des ROMPs de **MBHT-2** avec un rapport $[M]_0/[G3']_0$ de (A) 100 (Entrée 4, Tableau 1), (B) 500 (Entrée 5, Tableau 1) et (C) 1000 (Entrée 6, Tableau 1).

Des polymérisations avec des rapports $[M]_0/[A]_0$ de 500 et 1000 ont aussi été effectuées avec **MBHT-3** en utilisant les mêmes durées de réaction que pour **MBHT-2** (Entrées 9 & 10, Tableau 1). Les conversions obtenues diminuent de 100% à 93% et montrent une plus grande réactivité de **MBHT-3** par rapport à **MBHT-2**. Les traces SEC mettent en évidence une perte de contrôle de la polymérisation, probablement due à des réactions de *backbiting*, avec une augmentation de la dispersité \mathcal{D} de 1,47 à 1,87 pour les rapports $[M]_0/[G3']_0$, respectivement, de 500 et 1000 (B & C, Figure S10 dans l'ESI†).

Influence de la structure des monomères porteurs de phénols encombrés di-*tert*-butylphénol sur la cinétique de ROMP

Les suivis cinétiques des ROMPs des monomères porteurs de phénols encombrés di-*tert*-butylphénol **MBHT-1**, **MBHT-2** et **MBHT-3** en présence de l'amorceur **G3'** ont été réalisés pour un rapport $[M]_0/[G3']_0$ de 100 dans du DCM à 25°C. Les courbes cinétiques semi-logarithmiques montrent une relation linéaire entre $-\ln([M]_t/[M]_0)$ et la durée de réaction, indiquant que les ROMPs des monomères norbornényle porteurs de phénols encombrés di-*tert*-butylphénol sont du pseudo-premier ordre (B, Figure 3).

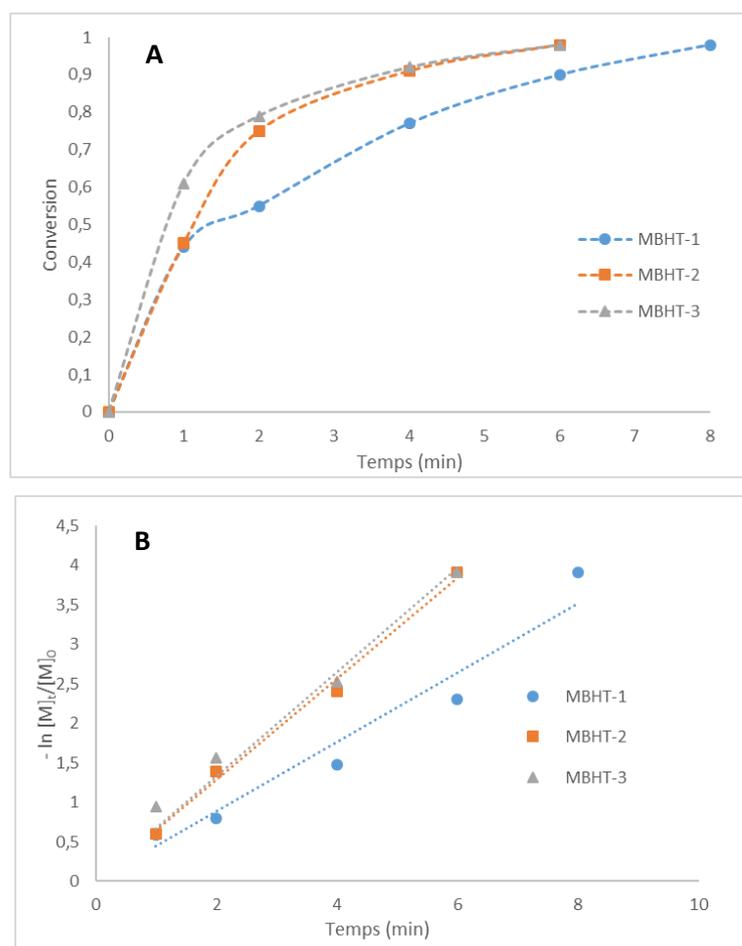


Figure 3. (A) Conversion de **MBHT-1**, **MBHT-2** et **MBHT-3** en fonction de la durée de réaction. (B) Courbes cinétiques $-\ln([M]_t/[M]_0)$ en fonction de la durée de réaction lors de la ROMP de **MBHT-1**, **MBHT-2** et **MBHT-3** en présence de l'amorceur **G3'** avec une concentration initiale en monomère de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et un rapport $[M]_0/[G3']_0$ de 100 à 25°C dans le DCM.

Les valeurs des constantes de vitesse de propagation apparente (k_p^{app}) ont été calculées (Tableau 2) à partir des pentes des courbes cinétiques. Les valeurs k_p^{app} augmentent dans l'ordre suivant : **MBHT-1** ($0,384 \text{ min}^{-1}$) < **MBHT-2** ($0,640 \text{ min}^{-1}$) < **MBHT-3** ($0,670 \text{ min}^{-1}$).

Tableau 2. Données cinétiques de la ROMP de **MBHT-1**, **MBHT-2** et **MBHT-3** en présence de l'amorceur **G3'** avec une concentration $[M]_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et un rapport $[M]_0/[G3']_0$ de 100 à 25 °C dans le DCM.

Entrée	Monomère	Conv. % (2 min)	$k_p^{\text{app a)}$	$k_p^{\text{b)}$
1	MBHT-1	55	0,384	7,7
2	MBHT-2	75	0,640	12,8
3	MBHT-3	85	0,670	13,4

a) min^{-1} , déterminé par spectroscopie RMN ^1H . b) $\text{min}^{-1}.\text{L}.\text{mol}^{-1}$.

La plus faible réactivité de **MBHT-1** par rapport à **MBHT-2** est cohérente avec les résultats de Xue,¹² qui a mis en évidence une réactivité en ROMP plus importante de monomères porteurs d'un phénol encombré di-*tert*-butylphénol (*Schéma 1*), possédant une chaîne alkyle de deux carbones entre le phénol et la fonction ester. Cette différence de réactivité a été attribuée à la différence de densité électronique au niveau du groupement carbonyle de l'ester voisin du groupement di-*tert*-butylphénol. En effet, d'après les travaux de Haigh sur la ROMP en présence d'un amorceur de Grubbs de dérivés de norbornènes contenant des oxygènes, les groupements carbonyle sont susceptibles de se complexer avec l'atome de ruthénium de l'espèce propageante après dissociation (*Schéma 6*).^{23,24} Dans le cas de **MBHT-1**, la proximité du phénol augmente la densité électronique du groupement carbonyle, ce qui favorise sa complexation avec le ruthénium. A l'inverse, le groupement carbonyle de **MBHT-2** ne subit aucun effet mésomère provenant du phénol, le rendant plus réactif. Quant à **MBHT-3**, qui présente la réactivité la plus élevée, la densité électronique du groupement carbonyle est affaiblie en raison de l'effet inductif attracteur de l'atome d'oxygène en *para* du phénol, ce qui défavoriserait sa complexation avec le ruthénium.¹²

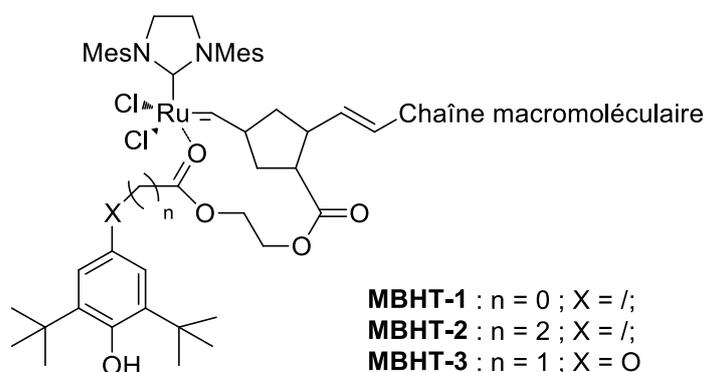


Schéma 6. Structure de l'intermédiaire réactionnel au cours de la polymérisation de **MBHT-1**, **MBHT-2** et **MBHT-3**

Les analyses SEC effectuées sur des prélèvements du milieu réactionnel au cours de la ROMP de **MBHT-1** et **MBHT-3** montrent que les masses molaires moyennes en nombre ($M_{n,SEC}$) évoluent linéairement avec le taux de conversion du monomère (Figure 4) et qu'une distribution étroite des masses molaires est conservée au cours de la réaction (Figure 5 & (B) Figure S11 dans l'ESI†), attestant du caractère contrôlé de la ROMP. Pour **MBHT-2**, si une relation linéaire est observée entre $M_{n,SEC}$ et la conversion, les dispersités \mathcal{D} des polymères obtenus augmentent au cours de la réaction (Figure 4). En effet, les traces SEC montrent l'apparition d'une seconde population de chaînes macromoléculaires vers les fortes masses dont la proportion augmente au cours du temps, confirmant la perte de contrôle de la polymérisation de **MBHT-2** (A, Figure S11 dans l'ESI†).

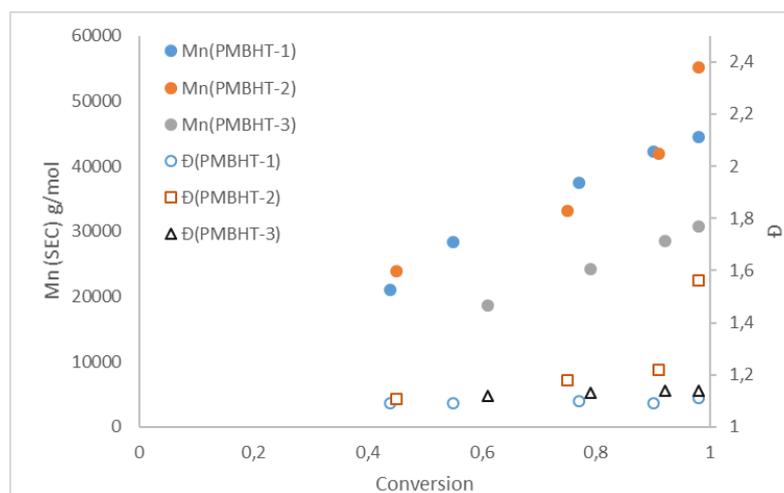


Figure 4. $\overline{M}_{n,SEC}$ et \mathcal{D} en fonction de la conversion de **MBHT-1**, **MBHT-2** et **MBHT-3**.

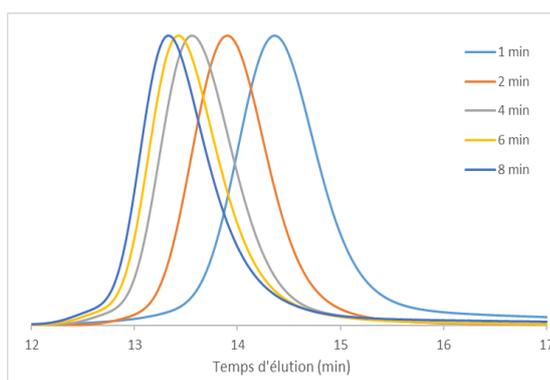
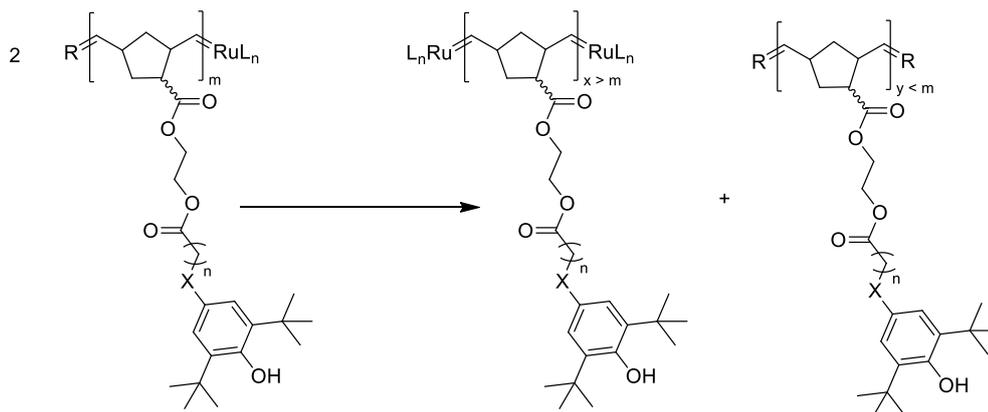


Figure 5. Chromatogrammes SEC des polymères à différents taux de conversions de **MBHT-1** lors de sa ROMP en présence de l'amorceur **G3'** avec une concentration initiale en monomère de 0,05 mol.L⁻¹ et un rapport $[M]_0/[A]_0$ de 100 à 25 °C dans le DCM.

La masse au pic M_p de la population secondaire vers les fortes masses est sensiblement le double de la masse au pic de la population principale, et ce, tout au long de la ROMP, ce qui est

vraisemblablement dû à des réactions de métathèse acycliques intermoléculaires ayant lieu entre deux extrémités de chaînes (Schéma 7). La deuxième population est ainsi constituée de chaînes macromoléculaires possédant un centre actif à chaque extrémité de la chaîne qui va donc croître deux fois plus par rapport aux chaînes de la première population qui ne possèdent qu'un centre actif que sur une extrémité de chaîne. Des réactions de ce type ont été décrites dans la littérature avec le cyclopentène.²²



PMBHT-1 : $n = 0$; $X = /$; **PMBHT-2** : $n = 2$; $X = /$; **PMBHT-3** : $n = 1$; $X = O$

Schéma 7. Recombinaison de chaînes par réaction de métathèse acyclique²²

Évaluation de l'efficacité des antioxydants

L'efficacité des polynorbornènes porteurs de phénols encombrés di-*tert*-butylphénol comme antioxydants a été évaluée en exposant du polypropylène (PP) et du PP contenant du BHT ou les polynorbornènes synthétisés dans le cadre de cette étude à des conditions oxydantes en chauffant les matériaux obtenus progressivement sous oxygène. La température de début d'oxydation (*OOT pour Onset oxidation temperature*), a été déterminée à partir des courbes obtenues par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (Figure 6) et sont présentées dans le Tableau 3.

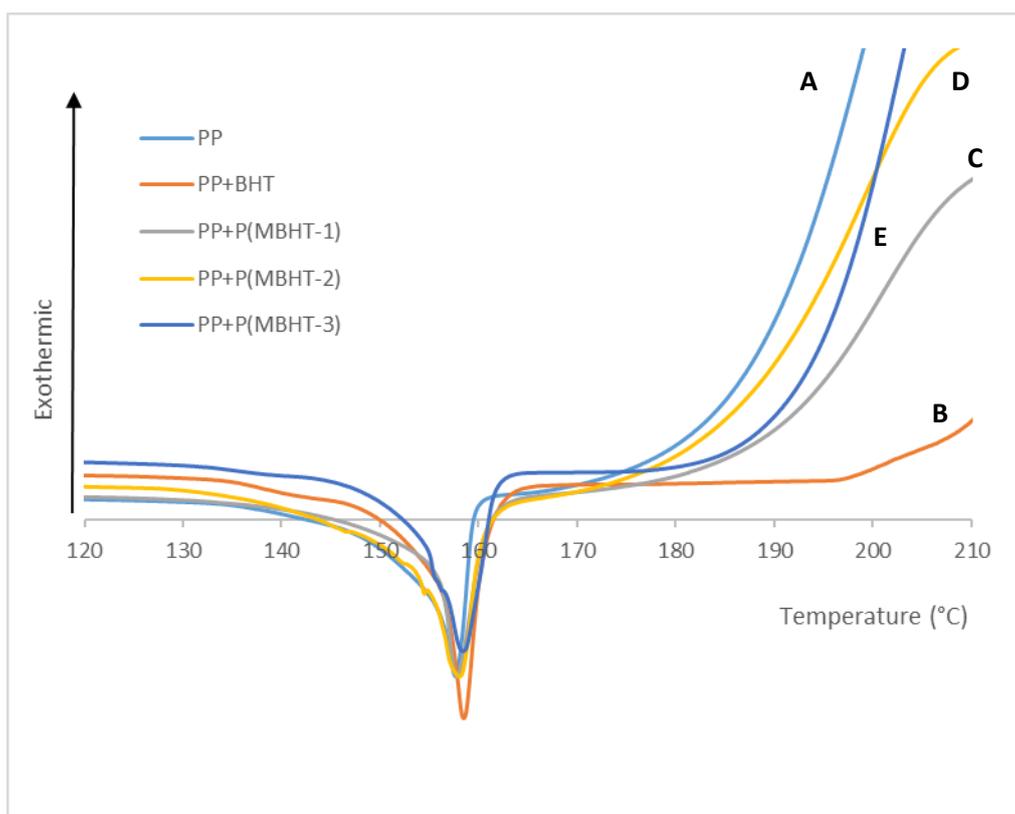


Figure 6. Thermogrammes obtenus par DSC sous oxygène à une vitesse de chauffage de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ du (A) PP, (B) PP/BHT, (C) PP/PMBHT-1, (D) PP/PMBHT-2 et (E) PP/PMBHT-3.

Le PP vierge possède une OOT de 180°C (A, Figure 6) et l'ajout de $2\text{ }\mu\text{mol}$ de fonctions di-*tert*-butylphénol permet d'augmenter cette valeur (B-E, Figure 6). Les échantillons peuvent être classés par ordre de stabilité croissante en fonction de leur OOT (Tableau 3) : PP (180°C) < PP/PMBHT-2 (187°C) < PP/PMBHT-3 (188°C) < PP/PMBHT-1 (189°C) < PP/BHT (214°C). Les matériaux PP/PMBHT testés présentent une OOT supérieure à celle du PP vierge, montrant leur efficacité en tant qu'antioxydants. Cependant, elle reste inférieure à celle du matériau PP/BHT. Lorsque des dérivés du polynorbornène sont incorporés dans le PP, des doubles liaisons plus facilement oxydées que le PP sont aussi ajoutées. Nous pouvons donc supposer que lorsque ces doubles liaisons sont oxydées, une partie des fonctions di-*tert*-butyle phénol vont alors être consommées avant que le processus d'oxydation du PP ne débute. L'hydrogénation du polymère **PMBHT-1** et l'incorporation du produit obtenu dans du PP est en cours de réalisation pour confirmer cette hypothèse.

Tableau 3. OOT du PP, du PP/BHT, du PP/**PMBHT-1**, du PP/**PMBHT-2** et du PP/**PMBHT-3**

Entrée	Antioxydant	OOT ^{a)} (°C)
1	-	180
2	PMBHT-1	189
3	PMBHT-2	187
4	PMBHT-3	188
5	BHT	214

^{a)}OOT : onset oxidation temperature

Les travaux reportés dans littérature décrivant l'étude de l'efficacité comme antioxydant de polynorbornènes porteurs d'un groupement di-*tert*-butylphénol en déterminant de l'OOT de PP stabilisés par ceux-ci été réalisés en incorporant les polynorbornènes en équivalent massiques (Schéma 1).¹⁰ La concentration en fonction phénols incorporées dans le PP est pour chacun des polynorbornènes testés dans la littérature supérieure à 2,6 µm/1 g de PP et par conséquent supérieure à la concentration de 2 µm/1 g de PP utilisée lors de nos analyses. Les OOT mesurées sont supérieures de 5°C à 7°C par rapport à leur référence de PP pur tandis que les OOT mesurées ici sont supérieure de 7°C à 9°C par rapport au PP pur.

Conclusion

Une gamme de monomères norbornène porteurs un phénol encombré di-*tert*-butylphénol originaux a été synthétisée puis polymérisée par ROMP avec des rapports $[M]_0/[A]_0$ variant de 100 à 1000 en présence de l'amorceur **G3'**. Des polymères bien définis ont été obtenus à partir du monomère **MBHT-1** ($1,09 \leq \bar{D} \leq 1,51$). Lors de la polymérisation de **MBHT-2** et **MBHT-3**, des réactions de métathèse acycliques ont été mises en évidence. Ces réactions sont à l'origine de recombinaisons de chaînes macromoléculaires entre elles et empêchent d'obtenir des polymères bien définis.

La cinétique des ROMP de ces monomères avec un rapport $[M]_0/[A]_0$ de 100 suit une cinétique d'ordre 1, révélant une concentration en centres actifs constante. Les constantes apparentes de propagation, calculées pour chaque monomère, indiquent que **MBHT-3** est le plus réactif. Ce comportement peut être attribué à une diminution de la densité électronique du groupement carbonyle le plus proche du phénol, ce qui défavorise la complexation avec l'atome de ruthénium de **G3'**.

Les polynorbornènes porteurs de phénols encombrés obtenus ont ensuite été incorporés dans du PP afin de tester leur efficacité en tant qu'antioxydants. Les résultats montrent une augmentation de la stabilité des formulations à base de PP par rapport au PP pur, ce qui permet d'envisager leur utilisation dans des formulations à base de **PDCPD**, qui va faire l'objet du chapitre suivant.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgments

We thank Mireille Barthe, Clément Crouillebois and Alexandre Bénard for SEC analyses and Sullivan Bricaud for NMR analyses. We acknowledge financial support from Le Mans University, CNRS, and the French National Research Agency (VRPOM project, ANR-15-CE08-0025).

Références

1. Pospíšil, J. Mechanistic action of phenolic antioxidants in polymers—A review. *Polym. Degrad. Stab.* **20**, 181–202 (1988).
2. Malík, J.; Tuan, D. Q. & Špirk, E. Lifetime prediction for HALS-stabilized LDPE and PP. *Polym. Degrad. Stab.* **47**, 1–8 (1995).
3. Pospíšil, J.; Habicher, W. D. & Nešpůrek, S. Physically persistent stabilizers by functionalization of polymers. *Macromol. Symp.* **164**, 389–400 (2001).
4. Dawan, A.; Kumar, V.; Parmar, V. S. & Cholli, A. L. Novel Polymeric Antioxidants for Materials - Antioxidant Polymers - Wiley Online Library (2012).
5. Maughon, B. R.; Grubbs, R. H. Ruthenium Alkylidene Initiated Living Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of 3-Substituted Cyclobutenes. *Macromolecules* **30**, 3459-3569 (1997).
6. Bielawski, C. W. & Grubbs, R. H. Living Ring-Opening Metathesis Polymerization. in *Controlled and Living Polymerizations* 297–342 (Wiley-Blackwell, 2010).
7. Lambeth, R. H. & Baranoski, M. H. Oxidative Stabilization of Poly(norbornene) Polymers Prepared by Ring Opening Metathesis Polymerization. *J. Macromol. Sci. Part A* **51**, 962–965 (2014).
8. Diot-Néant, F.; Migeot, L.; Hollande, L.; Reano, F. A.; Domenek, S & Allais, F. Biocatalytic Synthesis and Polymerization via ROMP of New Biobased Phenolic Monomers: A Greener Process toward Sustainable Antioxidant Polymers. *Front. Chem.* **5**, 1-10(2017).
9. Xue, B.; Ogata, K. & Toyota, A. Synthesis of novel bi-functional copolymer bearing sterically hindered phenol and hindered amine groups via ring-opening metathesis polymerization. *Chinese J. Polym. Sci.* **26**, 525–531 (2008).
10. Xue, B.; Ogata, K. & Toyota, A. Synthesis of polymeric antioxidants based on ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and their antioxidant ability for preventing polypropylene (PP) from thermal oxidation degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 347–352 (2008).

11. Xue, B.; Ogata, K. & Toyota, A. Synthesis, Characterization and Radical Scavenging Ability of 3,5-di-*tert*-Butyl-4-hydroxyphenoxy-Functionalized Polynorbornenes Synthesized Using Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Des. Monomers Polym.* **12**, 69–81 (2009).
12. Xue, B.; Ogata, K. & Toyota, A. Synthesis and radical scavenging ability of new polymers from sterically hindered phenol functionalized norbornene monomers via ROMP. *Polymer* **48**, 5005–5015 (2007).
13. Breese, K. D.; Lamèthe, J.-F. & DeArmitt, C. Improving synthetic hindered phenol antioxidants: learning from vitamin E. *Polym. Degrad. Stab.* **70**, 89–96 (2000).
14. Muehlebach, A.; Van, D. S. P. A. & Hafner, A. Strained cycloolefin compounds substituted by phenolic antioxidant and polymers. DE Patent 19718288A1 (1997).
15. Schmid, M. & Affolter, S. Interlaboratory tests on polymers by differential scanning calorimetry (DSC): determination and comparison of oxidation induction time (OIT) and oxidation induction temperature (OIT*). *Polym. Test.* **22**, 419–428 (2003).
16. Wu, Y.; Jiang, F.; Chai, C.; Zheng, K.; Cui, Y.; Zhang, L. Facile synthesis of oligo(4-methoxyphenol) in water and evaluation of its efficiency in stabilization of polypropylene. *Polym. Adv. Technol.* **29**, 1518–1525 (2018).
17. Richaud, E.; Farcas, F.; Fayolle, B.; Audouin, L. & Verdu, J. Accelerated ageing of polypropylene stabilized by phenolic antioxidants under high oxygen pressure. *J. Appl. Polym. Sci.* **110**, 3313–3321 (2008).
18. Karhu, M. Formation of diphenyl ethers from cyclohexa-2,5-dienones via 4-phenoxy-4-(1-alkoxy)cyclohexa-2,5-dienones as probable intermediates. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 307–309 (1981).
19. Love, J. A.; Morgan, J. P.; Trnka, T. M. & Grubbs, R. H. A Practical and Highly Active Ruthenium-Based Catalyst that Effects the Cross Metathesis of Acrylonitrile. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 4035–4037 (2002).
20. Grubbs, R.H. Handbook of Metathesis. Vol. 1-3, Wiley-VCH, Weinheim. (2003).

21. Leroux, F.; Montembault, V.; Pascual, S.; Guerin, W.; Guillaume, S. M. & Fontaine, L. Synthesis and polymerization of cyclobutenyl-functionalized polylactide and polycaprolactone: a consecutive ROP/ROMP route towards poly(1,4-butadiene)-*g*-polyesters. *Polym. Chem.* **5**, 3476–3486 (2014).
22. Lee, L.-B. W. & Register, R. A. Acyclic metathesis during ring-opening metathesis polymerization of cyclopentene. *Polymer* **45**, 6479–6485 (2004).
23. Haigh, D. M., Kenwright, A. M. & Khosravi, E. Ring opening metathesis polymerisations of norbornene and norbornadiene derivatives containing oxygen: a study on the regeneration of Grubbs catalyst. *Tetrahedron* **60**, 7217–7224 (2004).
24. Haigh, D. M., Kenwright, A. M. & Khosravi, E. Nature of the Propagating Species in Ring-Opening Metathesis Polymerizations of Oxygen-Containing Monomers Using Well-Defined Ruthenium Initiators. *Macromolecules* **38**, 7571–7579 (2005).

Electronic Supporting Information

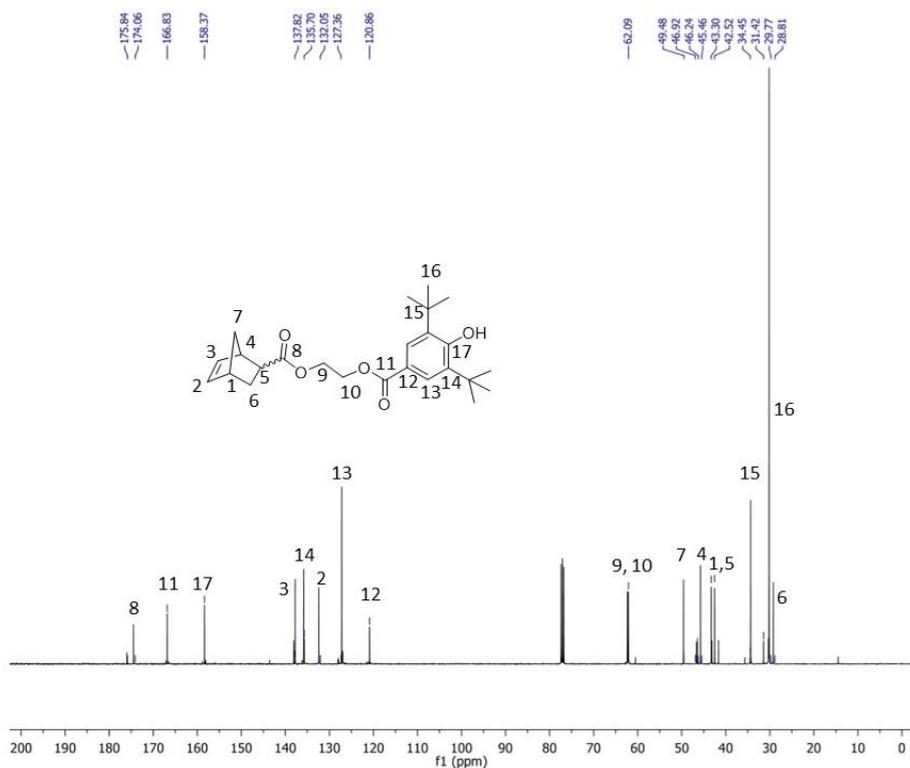
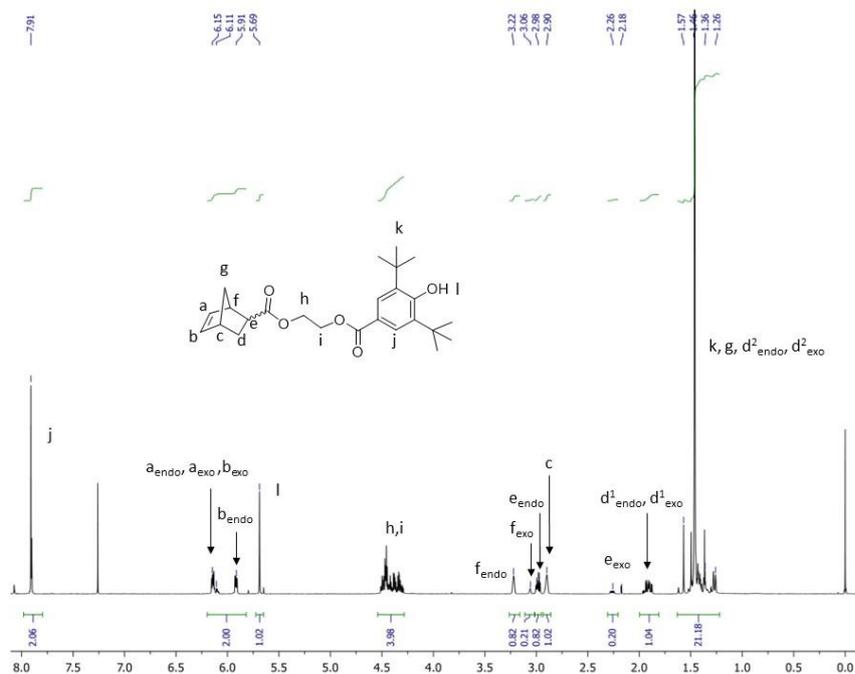
Phenol-hindered based polynorbornene by ring-opening metathesis polymerization: synthesis and kinetic study

Clémence Nicolas, Laurent Fontaine, Véronique Montembault**

Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), UMR 6283 CNRS – Le Mans
Université, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

* Address correspondence to:

Laurent Fontaine: laurent.fontaine@univ-lemans.fr; Véronique Montembault:
veronique.montembault@univ-lemans.fr



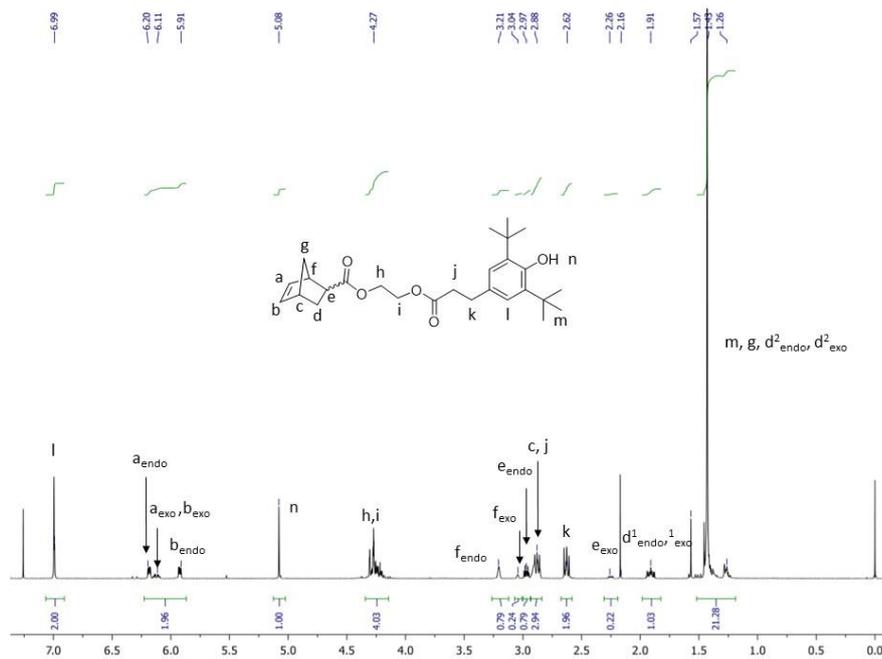


Figure S3. Spectre RMN ^1H de MBHT-2 (CDCl_3)

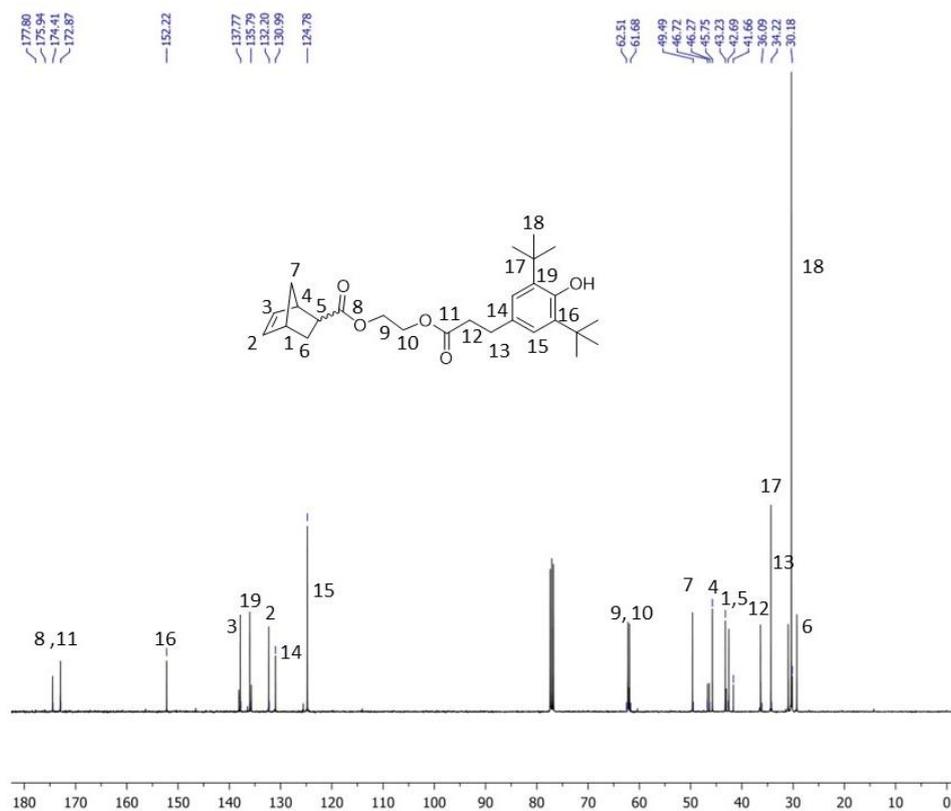


Figure S4. Spectre RMN ^{13}C de MBHT-2 (CDCl_3)

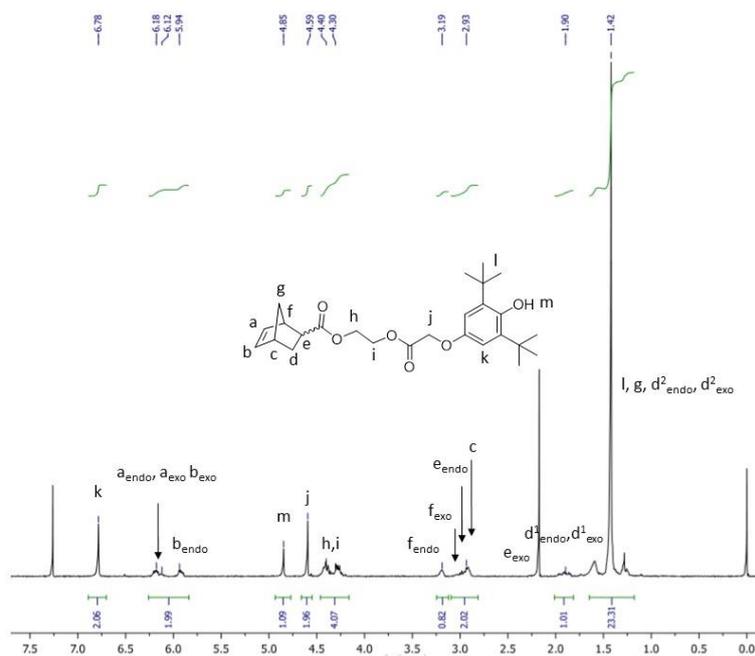


Figure S5. Spectre RMN ^1H de MBHT-3 (CDCl_3)

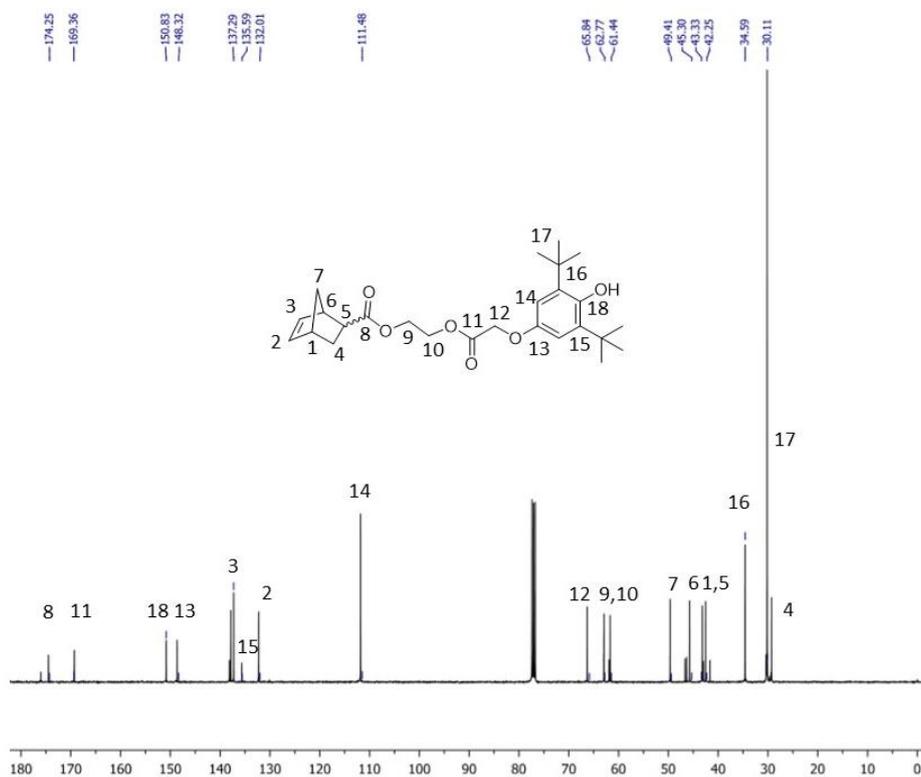


Figure S6. Spectre RMN ^{13}C de MBHT-3 (CDCl_3)

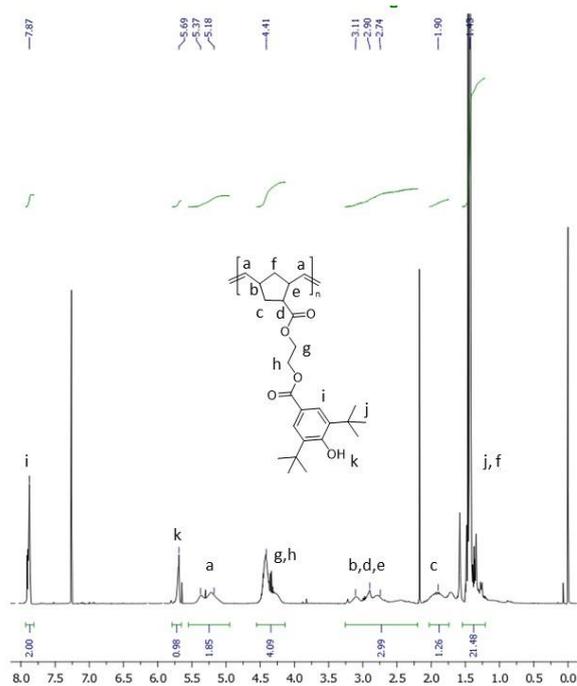


Figure S7. Spectre RMN ^1H de PMBHT-1 (CDCl_3)

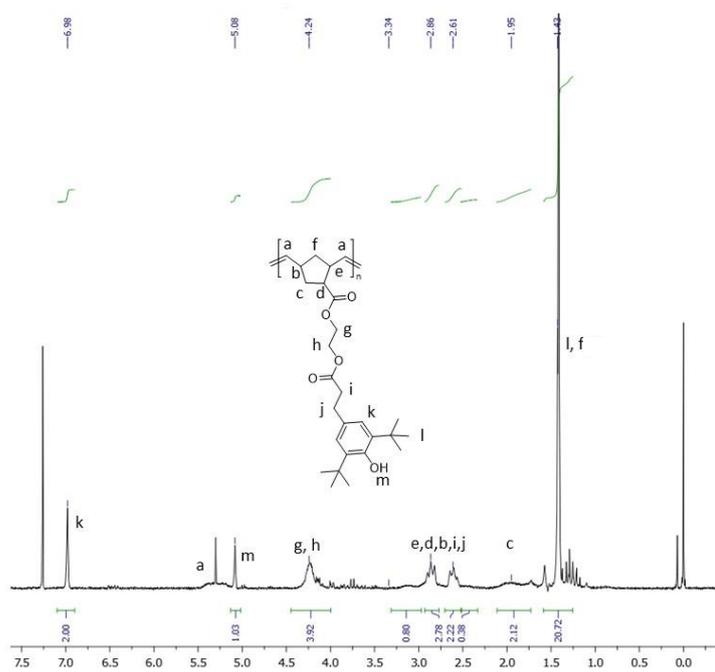


Figure S8. Spectre RMN ^1H de PMBHT-2 (CDCl_3)

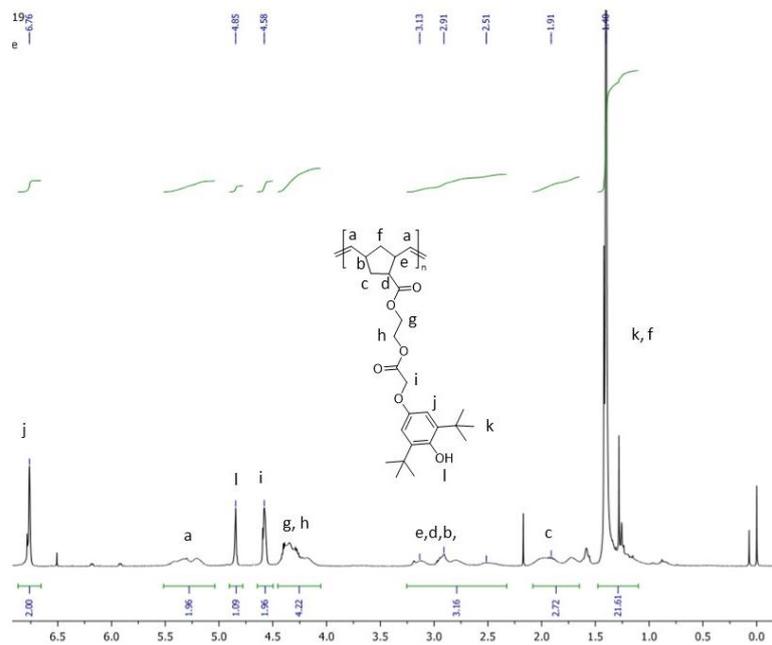


Figure S9. Spectre RMN ^1H de **PMBHT-3** (CDCl_3)

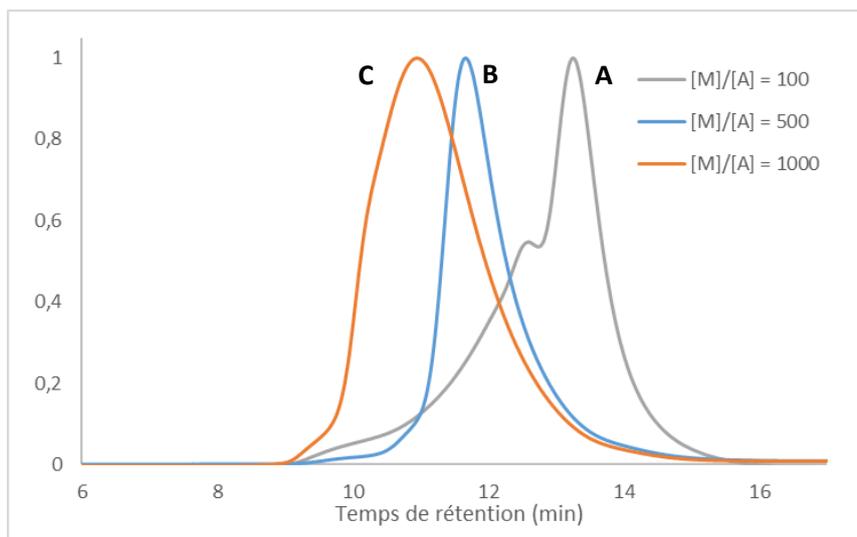


Figure S10. Traces SEC des polymères **PMBHT-3** obtenus lors des ROMPs de **MBHT-3** avec un rapport $[M]_0/[G3]_0$ de (A) 100 (Entrée 8, Tableau 1), (B) 500 (Entrée 9, Tableau 1) et (C) 1000 (Entrée 10, Tableau 1).

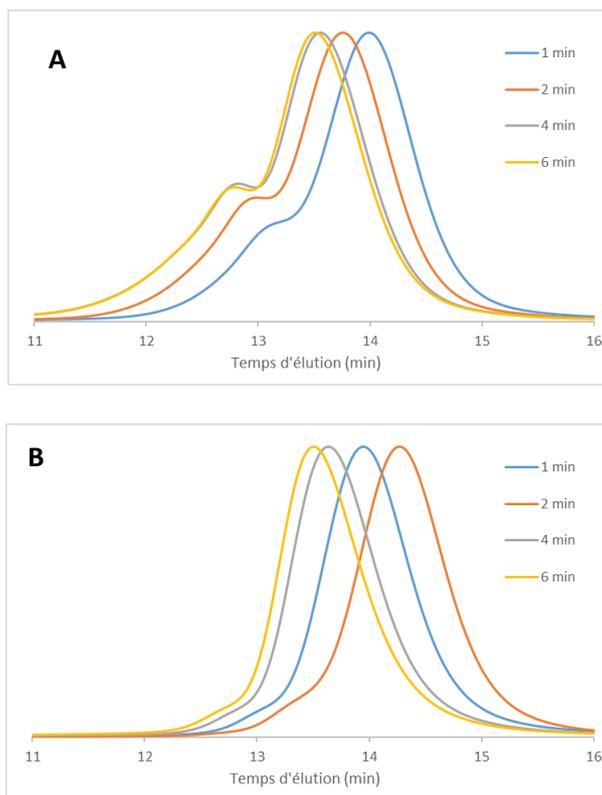


Figure S11. Chromatogrammes SEC des polymères à différents taux de conversions de (A) **MBHT-2** et (B) **MBHT-3** lors de leur ROMP en présence de l'amorceur **G3'** avec une concentration initiale en monomère de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et un rapport $[M]_0/[G3']_0$ de 100 à 25°C dans le DCM.

Chapitre III

Nitroxide radical-containing polynorbornenes by
ring-opening metathesis polymerization as stabilizing
agents for polyolefins

Chapitre III – Nitroxide radical-containing polynorbornenes by ring - opening metathesis polymerization as stabilizing agents for polyolefins

Introduction	100
I/ Experimental Section.....	104
II/ Results and discussion.....	113
II-1. Synthesis of TEMPO-containing norbornenyl monomers.....	113
II-2. ROMP of TEMPO-containing norbornenyl monomers.....	114
II-3. Influence of the structure of TEMPO-containing norbornenyl monomers on kinetics.....	119
II-4. Thermal properties.....	122
Conclusion.....	123
References	124
Electronic Supporting Information.....	129

Nitroxide radical-containing polynorbornenes by ring-opening metathesis polymerization as stabilizing agents for polyolefins[†]

Clémence Nicolas, Laurent Fontaine, Véronique Montembault**

Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), UMR 6283 CNRS – Le Mans
Université, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

* E-mail: Laurent Fontaine: laurent.fontaine@univ-lemans.fr; Véronique Montembault:
veronique.montembault@univ-lemans.fr

[†] Electronic supplementary information (ESI) available: See DOI: 10.1039/xxxxx)

Keywords: ring-opening metathesis polymerization (ROMP), Grubbs 3rd generation catalyst, nitroxide-containing norbornene monomers, kinetics, TEMPO, stabilization agents.

Abstract

A series of original 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)-containing dicarboximide norbornene monomers have been synthesized and polymerized via ring-opening metathesis polymerization using the Grubbs 3rd generation catalyst. First-order kinetics and linear evolutions of the molar mass with monomer conversion were obtained together with decreasing dispersity (D) down to 1.05–1.15. The rate of polymerization decreased with increasing alkyl chain length and an amide anchor group bound to the TEMPO functionality. Well-controlled TEMPO-containing polynorbornenes were prepared with a monomer to initiator ratio up to 1 000, resulting in polymers with a high density in radical sites uniformly distributed along the backbone. These TEMPO-containing polynorbornenes have shown to be efficient as stabilization agents in polypropylene, through onset oxidation temperature (OOT) measurements.

Introduction

Last two decades have overseen significant growth of attention in nitroxide-containing polymers.¹⁻⁴ Nitroxides are stable organic radicals⁵ that have been extensively investigated for their paramagnetism,⁶ redox-activity,⁷ and scavenging properties,⁸ enabling applications from redox catalysts⁹ to spin probes.¹⁰ Their incorporation into a polymer structure has extended their scope to energy storage,¹¹⁻¹⁵ biomedicine^{16,17}, and very recently to high-electrical-conductivity materials.¹⁸ Furthermore, molecular nitroxide radicals have gained prominence as stabilizers for polyolefins¹⁹ as they contribute to their long-term thermal stability.²⁰ Therefore, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) derivatives have proved to be effective for the stabilization of polyethylene²¹ and polypropylene^{21,22}, whether they are introduced as is or generated *in situ* from hindered amine light stabilizers (HALS), generally based on 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TEMPO).²³ While high molecular weight HALS have been previously reported as electro-active materials for batteries,²⁴⁻²⁶ their use as stabilizing agents in polyolefins as not been yet reported. Such nitroxide-based polymers could improve the persistence of the stabilizers by reducing the rate of diffusion as they are entangled in the polyolefin.

Well-defined nitroxide-containing polymers with diverse topologies have been designed using living and controlled polymerization techniques. Nevertheless, the potential reactivity of the nitroxide radical with propagating radical carbons makes controlled radical polymerization not suitable for the direct polymerization of radical-containing monomers. Controlled radical polymerization has been used to synthesize nitroxide-containing polymers from non-radical precursor polymers bearing amine or hydroxylamine moieties through post-modification by oxidation.²⁷⁻²⁹ As quantitative conversion in nitroxides is difficult to achieve, direct well-controlled polymerizations of nitroxide-containing monomers with transition-metal catalysts have been developed.⁴ In particular, ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of

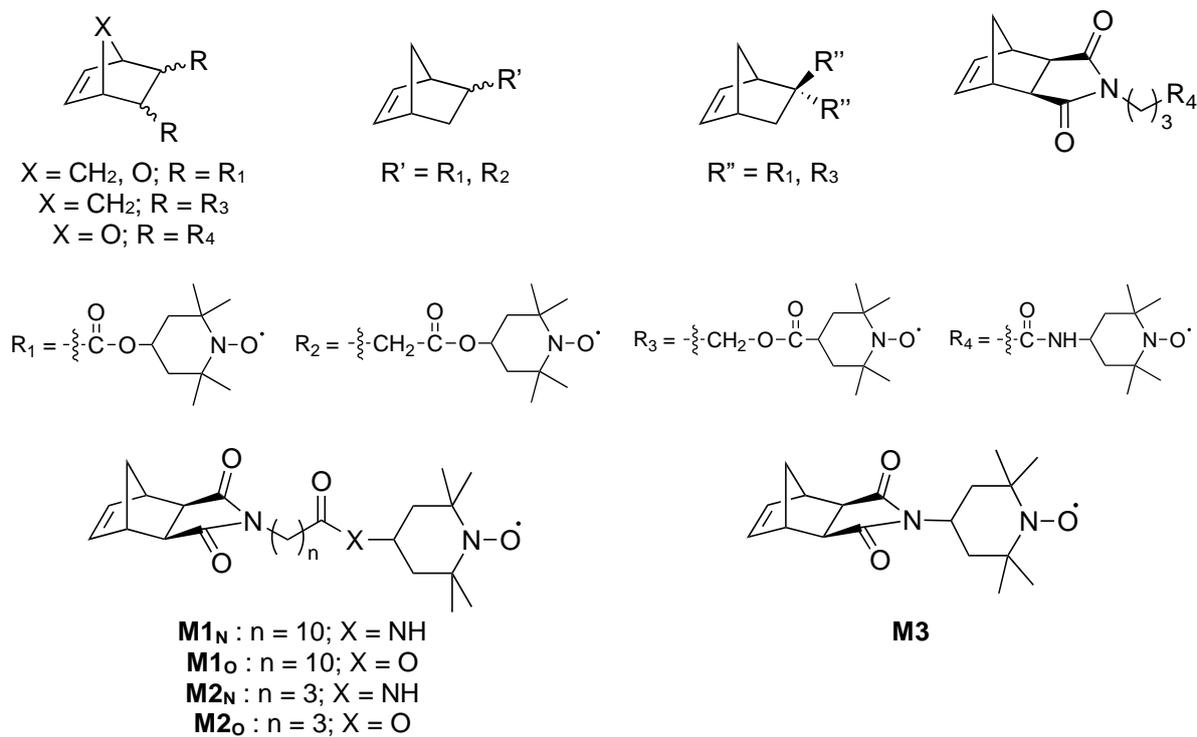
nitroxide-containing monomers initiated by a ruthenium-based catalyst has demonstrated to be a powerful general approach for the synthesis of well-defined nitroxide-containing polymers.

Only a few works have been reported on ROMP process for synthesizing nitroxide-containing homopolymers with limited monomers. A series of TEMPO-containing (oxa)norbornene monomers with an ester linkage (R_1 , R_2 and R_3 , Scheme 1) have been synthesized and successfully polymerized using the Grubbs 2nd generation catalyst (G2), leading to charge-storage materials for organic radical batteries.³⁰⁻³⁵ Di-TEMPO disubstituted (oxa)norbornene monomers gave soluble polymers with number-average molar masses (\overline{M}_n) ranging from 6 000 to 209 000 g mol⁻¹ and a dispersity (D) between 1.10 and 4.24.³⁰⁻³⁵ Recently, the more commonly used poly[5-norbornene-2,3-diylbis(carbonyloxy)bis(TEMPO)] ($X = CH_2$, $R = R_1$, Scheme 1) has also been obtained from the more reactive Grubbs 3rd generation catalyst³⁶ [(H₂IMes)(3-Br-py)₂(Cl)₂Ru=CHPh] (G3) in a controlled way, leading to well-defined nitroxide-containing homopolymers with a monomer-to-catalyst ratio up to 72.^{37,38} ROMP of only two TEMPO-containing (oxa)norbornene monomers with an amide linkage (R_4 , Scheme 1) have been studied up to now. Polymerization of 5-norbornene-2,3-diylbis(carbonylimino)bis(TEMPO) using G2 provided a polymer with a \overline{M}_n of 112 200 g mol⁻¹ and a large distribution ($D = 2.78$) that was studied as cathode-active material.³¹ Xia *et al.* have reported the synthesis of a new TEMPO-containing dicarboximide norbornene monomer and investigated its potential to serve as an electron paramagnetic resonance (EPR) probe. A well-defined polymer ($D = 1.08$) was achieved through ROMP using G3.³⁹ An efficient synthesis of radical core-shell nanoparticles has been recently described using ring-opening metathesis polymerization-induced self-assembly.⁴⁰

In this study, we describe the synthesis of a series of original TEMPO-containing dicarboximide norbornene monomers varying in both the length of the alkyl side chain (n in Scheme 1) and the nature of the linkage ($-X-$ in Scheme 1). TEMPO and norbornene-based

monomers were selected because various functional derivatives of TEMPO are commercially available and dicarboximide-based monomers are easily prepared starting from commercial *cis*-5-Norbornene-*exo*-2,3-dicarboxylic anhydride. Changing the length of the alkyl side chain of the monomer could improve the mobility of the nitroxide pendant moiety and thus the efficiency as stabilizing agent. Changing the ester link in between the dicarboximide and the nitroxide moieties could increase the resistance to hydrolysis of the final material. Therefore, the effect of these structural variations on the kinetics of ROMP initiated by the Grubbs 3rd generation catalyst [(H₂IMes)(py)₂(Cl)₂Ru=CHPh] (G3') was evaluated. The Grubbs 3rd generation catalyst G3' was preferred to second generation catalyst (G2) that generally provides polymers with uncontrolled molecular weights and broad molecular weight distributions.

Based on the kinetics results, we investigate the ability of these TEMPO-containing dicarboximide norbornene monomers to lead to polymers having high molar masses together with low dispersity values, resulting in a high density of radical sites uniformly distributed along the backbone. Finally, the efficacy of the TEMPO-containing polynorbornenes to act as stabilization agents in polypropylene was examined.



Scheme 1. Structures of TEMPO-containing norbornene monomers polymerized by ROMP reported in the literature and in this study (**M1_N**, **M1_O**, **M2_N**, **M2_O**, **M3**).

Experimental Section

General Characterization

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker AC-400 spectrometer operating at 400.16 MHz for ^1H NMR and 100.62 MHz for ^{13}C NMR. The coupling constants and chemical shifts are reported in Hz and parts per million (ppm) relative to deuterated solvent resonances, respectively. High resolution mass spectra (HR-MS) were recorded on a Waters-Micromass® GCT Premier™ (GC, CI+, methane) instrument using a HP 6890 GC apparatus equipped with a chromatographic column of 25 m height, 250 μm diameter, and 0.25 μm thickness. The sample was warmed at a temperature of 40 °C for 5 min and then further heated up to 220 °C at a heating rate of 10 °C.min⁻¹. The molar masses (number-average molar mass \overline{M}_n , weight-average molar mass \overline{M}_w) and dispersity ($D = \overline{M}_w/\overline{M}_n$) values were measured by Size Exclusion Chromatography (SEC) using tetrahydrofuran (THF) as an eluent, and carried out using a system equipped with a Waters 2707 autosampler, with a guard column (Waters, Styragel, 20 μm Guard column, 30 x 4.6 mm) followed by two columns (Waters, 2 Styragel THF HR2+HR4, 300 x 7.8 mm) and with a Waters RI-2414 detector. The instrument operated at a flow rate of 1.0 mL.min⁻¹ at 35°C and was calibrated with narrow linear polystyrene (PS) standards ranging in molar mass from 580 g mol⁻¹ to 483 000 g mol⁻¹. ThermoGravimetric Analyses (TGA) were performed on a TA Instruments Q500 apparatus and the testing conditions were as follows: the chamber was purged at 30°C by nitrogen at a flow rate of 90 mL.min⁻¹ for 5 min and the sample was then heated at a heating rate of 10 °C.min⁻¹ from 30 °C up to 600 °C under pure oxygen flow rate of 90 mL min⁻¹. Onset oxidation temperature (OOT) was measured by differential scanning calorimetry (DSC) on a TA Instruments Q100 according to already reported procedures.⁴¹⁻⁴³ A sample of 2.5 mg was placed in an aluminum pan. After placing the uncovered sample pan together with an empty pan reference in a calibrated DSC oven, the sample and the reference were continuously heated at 15°C.min⁻¹ under pure oxygen

gas flow (50 mL.min⁻¹). OOT was determined by the onset of the decomposition process characterized by an exothermic peak shown by the DSC in the heat flow. Attenuated Total Reflectance (ATR) Fourier Transform Infra-Red (FT-IR) spectra were obtained using a Nicolet avatar 370 DTGS system. Spectra were obtained at regular time intervals in the MIR region of 4000-500 cm⁻¹ at a resolution of 4 cm⁻¹ (640 scans) and analyzed using OPUS software.

Materials

All the reagents used in this study were purchased from Sigma-Aldrich, unless otherwise noted. γ -Aminobutyric acid ($\geq 99\%$), 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (*N*-TEMPO, 97%), 11-aminoundecanoic acid (97%), *o*-dichlorobenzene (99%), *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC.HCl, $\geq 98\%$), 4-(*N,N*-dimethylamino)pyridine (DMAP, 99%), dimethylterephthalate (99%), ethyl vinyl ether (99%, Acros), hydrochloric acid (HCl, 37%), 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (*O*-TEMPO, 97%), magnesium sulfate (MgSO₄, Fisher Chemical), *cis*-5-norbornene-*exo*-2,3-dicarboxylic anhydride (95%), polypropylene (PP, isotactic, $\overline{M}_w \sim 12\ 000\ \text{g mol}^{-1}$, average $M_n \sim 5\ 000\ \text{g mol}^{-1}$), silicagel for column chromatography (SiO₂, Kieselgel 60, 230-400 mesh Merck), sodium chloride (NaCl, technical grade, Fisher Chemical), 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO, 98%) and toluene (99.9%) were used as received. Pure water was obtained from a reverse-osmosis purification system and had a conductivity of 18.2 M Ω cm at 25 °C. Dichloromethane (DCM, HPLC grade, Fisher Chemical) was dried over a dry solvent station GT S100. Cyclohexane (99.8%, Quaron), ethyl acetate (EtOAc, technical grade), diethyl ether (technical grade), methanol (technical grade), and triethylamine (99%) were freshly distilled before use. (1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylidene)dichloro-(phenylmethylene)bis(pyridine)ruthenium (**G3'**) was synthesized according to a literature procedure.³⁶

Synthesis of *exo*-5-norbornene-2,3-dicarboximidoundecanoic acid (**1**)

cis-5-Norbornene-*exo*-2,3-dicarboxylic anhydride (0.6013 g; 3.66 mmol) and 11-aminoundecanoic acid (0.7353 g; 3.65 mmol) were dissolved in dry toluene (15 mL) in a 25 mL round bottom flask equipped with a magnetic stirrer, a reflux condenser and a rubber septum. Triethylamine (0.1 mL; 0.7 mmol) was added dropwise at room temperature under argon. The resulting mixture was kept stirring for 3 days at reflux. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product was diluted in DCM (30 mL) and then washed with a 0.1N HCl solution, deionized water and brine. The organic layer was dried over anhydrous MgSO₄, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to obtain **1** (1.0706 g; 84.5%) as a white powder. ¹H NMR (400.16 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6.28 (t, *J* = 1.5 Hz, 2H, CH=CH), 3.45 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, N-CH₂), 3.27 (s, 2H, =CH-CH), 2.67 (s, 2H, =CH-CH-CH), 2.34 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, CH₂-C(O)OH), 1.70-1.40 (m, 5H, CH₂CH₂COOH, NCH₂CH₂, =CH-CH-CHH), 1.40-1.10 (m, 13H, (CH₂)₆, =CH-CHH) (Fig. S1 in the ESI†). ¹³C NMR (100.62 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 179.62 (C(O)N), 178.28 (C(O)O), 137.84 (CH=CH), 47.97 (=CH-CH-CH), 44.95 (=CH-CH), 42.92 (CHCH₂CH), 38.58 (N-CH₂), 33.95 (CH₂-C(O)OH), 29.38-24.80 (CH₂CH₂COOH, NCH₂CH₂, (CH₂)₆) (Fig. S2 in the ESI†). FT-IR (ν cm⁻¹): 2920 (ν C-H alkane), 1765 (ν C=O acid), 1688 (ν C=O imide), 1400 (δ C-H alkene), 719 (γ C-H alkane), 643 (γ C-H alkene). HRMS (CI-Na⁺). Calcd for C₂₀H₂₉NO₄ + Na⁺: 370.1994; found: 370.1983.

Synthesis of *exo*-5-norbornene-2,3-dicarboximido-*N*-(TEMPO)undecanamide (**M1N**)

1 (3.2336 g; 9.3 mmol), EDC.HCl (1.783 g; 9.3 mmol) and DMAP (0.1136 g; 0.93 mmol) were dissolved in dry DCM (25 mL) in a 50 mL round bottom flask equipped with a magnetic stirrer and a rubber septum. A solution of *N*-TEMPO (2.001 g, 11.7 mmol) in 5 mL of dry DCM was added dropwise under argon. The resulting mixture was kept stirring overnight at room temperature. The reaction mixture was washed with deionized water and brine and dried

over anhydrous MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by chromatography on SiO_2 using 3/1 EtOAc/cyclohexane as the eluent, to give a dark red viscous oil. The product was kept under vacuum during two days, resulting in the pure product (3.1664 g; 68%) as a red powder. ^1H NMR (400.16 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 6.29 (bs, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 3.45 (bs, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 3.27 (bs, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}$), 2.67 (bs, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}$), 2.17 (bs, 2H, $\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{NH}$), 1.70-1.40 (bs, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}$, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CHH}$), 1.40-0.80 (bs, 29H, $(\text{CH}_2)_6$, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CHH}$, $\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$) (Fig. S5 in the ESI †). FT-IR (ν cm^{-1}): 2940 (ν C-H alkane), 1678 (ν C=O imide), 1630 (ν C=O amid), 720 (γ C-H alkane), 647 (γ C-H alkene). HRMS (CI- Na^+). Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{O}_4 + \text{Na}^+$: 523.3386; found: 523.3387.

Synthesis of *exo*-5-norbornene-2,3-dicarboximido-*O*-(TEMPO)undecanamide (**M1o**)

1 (2.7761 g; 8 mmoles), EDC.HCl (1.5410 g; 8 mmoles) and DMAP (0.1040 g; 0.85 mmoles) were dissolved in dry DCM (20 mL) in a 50 mL round bottom flask equipped with a magnetic stirrer and a rubber septum. A solution of *O*-TEMPO (1.8051 g, 10.5 mmoles) in 5 mL of dry DCM was added dropwise under argon. The resulting mixture was kept stirring overnight at room temperature. The reaction mixture was washed with deionized water and brine and dried over anhydrous MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by chromatography on SiO_2 using 3/4 EtOAc/cyclohexane as the eluent, to give a dark red viscous oil. The product was kept under vacuum during two days, resulting in the pure product (2.2101 g; 55%) as a red oil. ^1H NMR (400.16 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 6.28 (bs, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.11 (bs, 1H, $\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}$), 3.45 (bs, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 3.27 (bs, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}$), 2.67 (bs, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}$), 2.66 (bs, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}$), 2.31 (bs, 2H, $\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{O}$), 1.86-1.46 (bs, 5H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$, $\text{C}(\text{O})\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CHH}$), 1.46-0.80 (bs, 29H, $(\text{CH}_2)_6$, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CHH}$, $\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$) (Fig. S6 in the ESI †). FT-IR (ν cm^{-1}): 2925 (ν C-H alkane),

1732 (ν C=O ester), 1697 (ν C=O imide), 719 (γ C-H alkane), 641 (γ C-H alkene). HRMS (CI-Na⁺). Calcd for C₂₂H₃₁N₂O₅ + Na⁺: 524.3221; found: 524.3224.

Synthesis of *exo*-5-norbornene-2,3-dicarboximidobutanoic acid (**2**)

cis-5-Norbornene-*exo*-2,3-dicarboxylic anhydride (2.003 g; 12 mmol) and γ -aminobutyric acid (1.2376 g; 12 mmol) were dissolved in dry toluene (50 mL) in a 100 mL round bottom flask equipped with a magnetic stirrer, a reflux condenser and a rubber septum. Triethylamine (0.8 mL; 5.7 mmol) was added dropwise at room temperature under argon. The resulting mixture was kept stirring for 3 days at reflux. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product was diluted in DCM (50 mL) and then washed with a 0.1N HCl solution, deionized water and brine. The organic layer was dried over anhydrous MgSO₄, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to obtain **3** (2.8295 g; 94.7%) as a white powder. ¹H NMR (400.16 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6.29 (t, J = 1.8 Hz, 2H, CH=CH), 3.57 (t, J = 6.9 Hz, 2H, N-CH₂), 3.28 (s, 2H, =CH-CH), 2.70 (s, 2H, =CH-CH-CH), 2.38 (t, J = 7.3 Hz, 2H, CH₂-C(O)OH), 1.90 (qt, J = 7.2 Hz, 2H, CH₂CH₂COOH), 1.52 (dd, ³ J = 10.2 Hz and ⁴ J = 1.5 Hz, 1H, CHCHHCH), 1.20 (dd, ³ J = 9.8 Hz and ⁴ J = 1.2 Hz, 1H, CHCHHCH) (Fig. S3 in the ESI⁺). ¹³C NMR (100.62 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 178.07 (C(O)N & C(O)O), 137.84 (CH=CH), 47.85 (=CH-CH-CH), 45.17 (=CH-CH), 42.82 (CHCH₂CH), 37.79 (N-CH₂), 31.37 (CH₂-C(O)OH), 22.88 (CH₂CH₂C(O)OH) (Fig. S4 in the ESI⁺). FT-IR (ν cm⁻¹): 1729 (ν C=O acid), 1658 (ν C=O imide), 1406 (δ C-H alkene), 724 (γ C-H alkane), 640 (γ C-H alkene). HRMS (CI-Na⁺). Calcd for C₁₃H₁₅NO₄ + Na⁺: 272.0899; found: 272.0896.

Synthesis of *exo*-5-norbornene-2,3-dicarboximido-*N*-(TEMPO)butanamide (**M2_N**)

2 (3.8804 g; 15.6 mmol), EDC.HCl (3.0706 g; 16 mmol) and DMAP (0.1136 g; 0.93 mmol) were dissolved in dry DCM (30 mL) in a 50 mL round bottom flask equipped with a magnetic stirrer and a rubber septum. A solution of *N*-TEMPO (3.4502 g; 20 mmol) in 8 mL

of dry DCM was added dropwise under argon. The resulting mixture was kept stirring overnight at room temperature. The reaction mixture was washed with deionized water and brine and dried over anhydrous MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by chromatography on SiO₂ using 2/3 EtOAc/cyclohexane as the eluent, to give a dark red viscous oil. The product was kept under vacuum during two days, resulting in the pure product **M2_N** (3.0268 g; 47%) as a red powder. ¹H NMR (400.16 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6.31 (bs, 2H, CH=CH), 3.57 (bs, 2H, N-CH₂), 3.30 (bs, 2H, =CH-CH), 2.72 (bs, 2H, =CH-CH-CH), 2.13 (bs, 2H, CH₂-C(O)NH), 1.96 (bs, 2H, CH₂CH₂C(O)NH), 1.55 (bs, 1H, CH-CHH-CH), 1.23-0.80 (bs, 17H, CH-CHH-CH, NH-CH-CH₂, C(CH₃)₂) (Fig. S7 in the ESI[†]). FT-IR (ν cm⁻¹): 2935 (ν C-H alkane), 1693 (ν C=O imide), 1640 (ν C=O amide), 730 (γ C-H alkane), 636 (γ C-H alkene). Calcd for C₂₂H₃₂N₃O₄ + Na⁺: 425.2291; found: 425.2287.

Synthesis of *exo*-5-norbornene-2,3-dicarboximido-*O*-(TEMPO)butanamide (**M2_o**)

2 (2.0000 g; 8 mmoles), EDC.HCl (1.5410 g; 8 mmoles) and DMAP (0.1040 g; 0.85 mmoles) were dissolved in dry DCM (20 mL) in a 50 mL round bottom flask equipped with a magnetic stirrer and a rubber septum. A solution of *O*-TEMPO (1.8051 g; 10.5 mmoles) in 5 mL of dry DCM was added dropwise under argon. The resulting mixture was kept stirring overnight at room temperature. The reaction mixture was washed with deionized water and brine and dried over anhydrous MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by chromatography on SiO₂ using EtOAc as the eluent, to give a dark red viscous oil. The product was kept under vacuum during two days, resulting in the pure product **M2_o** (1.6269 g; 50.4%) as a red powder. ¹H NMR (400.16 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6.29 (bs, 2H, CH=CH), 4.11 (bs, 1H, C(O)O-CH), 3.56 (bs, 2H, N-CH₂), 3.29 (bs, 2H, =CH-CH), 2.69 (bs, 2H, =CH-CH-CH), 2.31 (bs, 2H, CH₂-C(O)O), 1.92 (bs, 2H, CH₂CH₂C(O)O), 1.53 (bs, 1H, CHCHHCH), 1.24-0.90 (bs, 17H, CHCHHCH, O-CH-CH₂, C(CH₃)₂) (Fig. S8 in the ESI[†]).

FT-IR (ν cm^{-1}): 2939 (ν C-H alkane), 1731 (ν C=O ester), 1691 (ν C=O imide), 728 (γ C-H alkane), 642 (γ C-H alkene). HRMS (CI- Na^+). Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Na}^+$: 426.2131; found: 426.2136.

Synthesis of *exo*-5-norbornene-2,3-dicarboximido-*N*-(TEMPO) (**M3**)

cis-5-Norbornene-*exo*-2,3-dicarboxylic anhydride (0.5018 g; 3.06 mmol) and *N*-TEMPO (0.5154 g; 3.01 mmol) were dissolved in dry toluene (12 mL) in a 25 mL round bottom flask equipped with a magnetic stirrer, a reflux condenser and a rubber septum. Triethylamine (0.1 mL; 0.72 mmol) was added dropwise at room temperature under argon. The resulting mixture was kept stirring for 3 days at reflux. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product was diluted in DCM (20 mL) and then washed with a 0.1N HCl solution, deionized water and brine. The organic layer was dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and the solvent was removed under reduced pressure to obtain **M3** (0.7710 g; 80.8%) as a brown powder. ^1H NMR (400.16 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 6.31 (bs, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.38 (bs, 1H, $\text{N}-\text{CH}$), 3.31 (bs, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}$), 2.63 (bs, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}$), 2.36 (bs, 2H, $\text{N}-\text{CH}-\text{CHH}$), 1.75-0.75 (bs, 16H, $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}$, $\text{N}-\text{CH}-\text{CHH}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). (Fig. S9 in the ESI †). FT-IR (ν cm^{-1}): 2971 (ν C-H alkane), 1695 (ν C=O imide), 722 (γ C-H alkane), 640 (γ C-H alkene). HRMS (CI- Na^+). Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Na}^+$: 340.1763; found: 340.1762.

General procedure for the ROMP of TEMPO-containing norbornenyl monomers

In a typical experiment, a dry Schlenk tube was charged with the desired quantity of monomer, the dimethylterephthalate used as internal reference (2 mg/mL DCM) and a stir bar. The Schlenk tube was capped with a rubber septum, and the desired quantity of degassed anhydrous DCM by freeze-pump-thaw cycles was added *via* a syringe to obtain a homogeneous solution ($[\text{monomer}]_0 = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). The Schlenk tube was immersed in an oil bath preset at 25°C and was stirred under argon for 10 min. A stock solution of catalyst G3' in degassed anhydrous

DCM ($[G3']_0 = 5-7 \text{ mmol.L}^{-1}$) was prepared in a separate vial. The desired quantity of catalyst G3' was injected quickly into the monomer solution to initiate the polymerization (initial reaction time, $t = 0$). The reaction mixture was stirred from 10 min to 5 h. Aliquots of reaction mixture were taken at different reaction times and polymerizations were quenched by adding two drops of ethyl vinyl ether for ^1H NMR spectroscopy analysis. The solvent of aliquots was then removed under reduced pressure for further SEC measurements to determine number-average molar masses ($\overline{M}_{n,SEC}^{RI}$) and dispersity (D). The final reaction mixture was then diluted in DCM and precipitated into 20 mL of stirred cold diethyl ether/methanol (1:1), filtered and dried overnight under reduced pressure. The recovered polymer was then analyzed by ^1H NMR spectroscopy and SEC.

Poly[5-norbornene-2,3-dicarboximido-*N*-(TEMPO)undecanamide] (PM1_N)

Brown glassy solid. $[M1_N]_0/[G3']_0 = 100$ (Table 1, run 1); conversion: 100%; $\overline{M}_{n,SEC} = 51\ 100 \text{ g mol}^{-1}$; $D = 1.15$. ^1H NMR (400.16 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 6.00-5.40 (bs, 2nH, $\text{CH}=\text{CH}$), 3.79 (bs, nH, $\text{NH}-\text{CH}$) 3.45 (bs, 2nH, $\text{N}-\text{CH}_2$), 3.25-2.50 (bs, 4nH, $=\text{CH}-\text{CH}$, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}$), 2.23 (bs, 2nH, $\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{NH}$), 1.95-0.75 (bs, 34nH, $(\text{CH}_2)_8$, $\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2$, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$) (Fig. S10 in the ESI†).

Poly[5-norbornene-2,3-dicarboximido-*O*-(TEMPO)undecanamide] (PM1_O)

Brown glassy solid. $[M1_O]_0/[G3']_0 = 100$ (Table 1, run 4); conversion: 98%; $\overline{M}_{n,SEC} = 43\ 300 \text{ g mol}^{-1}$; $D = 1.08$. ^1H NMR (400.16 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 6.00-5.25 (bs, 2nH, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.05 (bs, nH, $\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}$) 3.34 (bs, 2nH, $\text{N}-\text{CH}_2$), 2.95 (bs, 2nH, $=\text{CH}-\text{CH}$), 2.64 (bs, 2nH, $=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}$), 2.20 (bs, 2nH, $\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{O}$), 1.99 (bs, nH, $\text{CH}-\text{CHH}-\text{CH}$), 1.75-1.46 (bs, 4nH, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{O}$, $\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2$), 1.46-0.90 (bs, 29nH, $(\text{CH}_2)_6$, $\text{CH}-\text{CHH}-\text{CH}$, $\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$) (Fig. S11 in the ESI†).

Poly[5-norbornene-2,3-dicarboximido-*N*-(TEMPO)butanamide] (PM2_N)

Brown glassy solid. $[M1]_0/[G3']_0 = 100$ (Table 1, run 8); conversion: 100%; $\overline{M}_{n,SEC} = 27\,200$ g mol⁻¹; $D = 1.07$. ¹H NMR (400.16 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6.24-5.45 (bs, 2nH, CH=CH), 4.20-2.50 (bs, 6nH, N-CH₂, =CH-CH, =CH-CH-CH), 2.50-1.70 (bs, 7nH, CH₂-C(O)NH), CH₂-C(O)NH, CH-CHH-CH), 1.70-0.75 (bs, 17nH, CH-CHH-CH, C(CH₃)₂, NH-CH-CH₂). (Fig. S12 in the ESI†).

Poly[5-norbornene-2,3-dicarboximido-*O*-(TEMPO)butanamide] (PM2o)

Brown glassy solid. $[M1]_0/[G3']_0 = 100$ (Table 1, run 12); conversion: 100%; $\overline{M}_{n,SEC} = 40\,800$ g mol⁻¹; $D = 1.05$. ¹H NMR (400.16 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6.20-5.40 (bs, 2nH, CH=CH), 4.19 (bs, nH, C(O)O-CH), 3.62 (bs, 2H, N-CH₂), 3.14 (bs, 2nH, =CH-CH), 2.81 (bs, 2nH, =CH-CH-CH), 2.37 (bs, 2nH, CH₂-C(O)O), 1.99 (bs, 2nH, CH₂-CH₂-C(O)O), 1.66 (bs, nH, CH-CHH-CH), 1.50-0.90 (bs, 17nH, CHCHHCH, C(CH₃)₂, NH-CH-CH₂) (Fig. S13 in the ESI†).

General procedure for preparation of PP, PP/TEMPO, and PP/TEMPO-containing polynorbornene blends

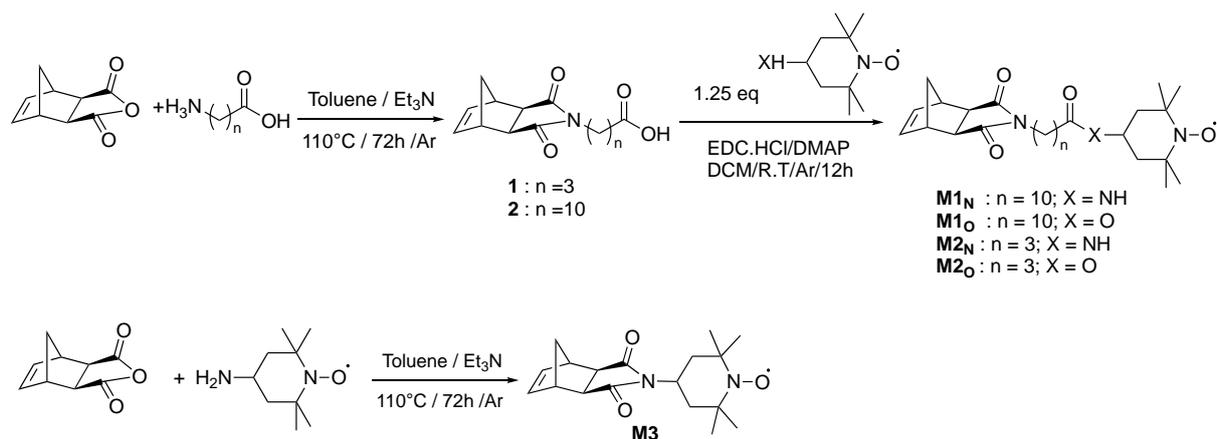
All samples are prepared according to a procedure adapted from the literature.⁴⁴ In a typical experiment, a 100 mL round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer and a reflux condenser was charged with 1 g of PP with 15 mL of *o*-dichlorobenzene. A solution of TEMPO or TEMPO-containing polynorbornene of $\overline{DP}_n = 100$ (5 μ mol in nitroxide functions) in 1 mL of DCM was prepared. 0.4 mL of the solution (2 μ mol in nitroxide functions) was added to the round-bottom flask under nitrogen atmosphere. The mixture was stirred at 135°C for 1 hour to dissolve PP completely. For PP and PP/TEMPO containing polynorbornene, the mixture was cooled and precipitated into 100 mL of stirred cold diethyl ether, then the blend was filtered and dried overnight at 70°C under reduced pressure. For the PP/TEMPO sample, the *o*-dichlorobenzene was removed under reduced pressure at 80°C during 24 hours.

Results and discussion

Synthesis of TEMPO-containing norbornenyl monomers

A series of monomers suitable for ring-opening metathesis polymerization (ROMP) containing a side chain 2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-oxyl (TEMPO) group having two alkyl side chain lengths were synthesized from *cis*-5-norbornene-*exo*-2,3-dicarboxylic anhydride (Scheme 2). **M1_N**, **M1_O**, **M2_N** and **M2_O** have been obtained according to a two-step procedure. In a first step, 1, ω -aminoacids were used for the synthesis of norbornenyl-based precursors with two alkyl side chain lengths. **1** and **2** were prepared by a reaction between *cis*-5-norbornene-*exo*-2,3-dicarboxylic anhydride and 11-aminoundecanoic acid or γ -aminobutyric acid according to a literature protocol³⁹, respectively. The ¹H NMR spectra of **1** (Figure S1 in the ESI†) and **2** (Figure S3 in the ESI†) showed the signal of CH=CH protons at 6.28 and 6.29 ppm, respectively, and the presence of a triplet at 3.45 or 3.57 ppm attributed to the N-CH₂ group. The integration area ratio of the characteristic resonances is in good agreement with the ratio of corresponding protons, demonstrating that full condensation occurred. Moreover, the experimental molecular weights for **1** and **2** from HRMS analysis ($M + Na^+ = 370.1983$ and 272.0896 , respectively) were in good agreement with the calculated values ($M + Na^+ = 370.1994$ and 272.0899 , respectively). In the second step, the TEMPO functionality was introduced using *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC.HCl) as the coupling agent in the presence of 4-(*N,N*-dimethylamino)pyridine (DMAP) by amidification of **1** and **2** with 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (*N*-TEMPO), leading to **M1_N** and **M2_N**, respectively (Scheme 2). **M1_O** and **M2_O** have also been prepared from **2** according the same procedure by esterification with 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (*O*-TEMPO), leading to monomers, which only differ from **M1_N** and **M2_N**, respectively, by the nature of the linkage, i.e. an ester function instead of an amide function (Scheme 2). Finally, the TEMPO functionality was directly linked to the imide

functionality by reaction between *cis*-5-norbornene-*exo*-2,3-dicarboxylic anhydride and *N*-TEMPO, resulting in **M3** containing no alkyl side chain unlike **M1_N**, **M1_O**, **M2_N** and **M2_O** (Scheme 2). HRMS analyses confirmed the structure and the purity of **M1_N**, **M1_O**, **M2_N**, **M2_O** and **M3** as the experimental molecular weights ($M + Na^+ = 523.3387, 524.3224, 425.2287, 426.2136$ and 340.1762 , respectively) were in good agreement with the calculated values ($M + Na^+ = 523.3386, 524.3221, 425.2291, 426.2131$ and 340.1763 , respectively). ¹H NMR of TEMPO-containing norbornenyl monomers led to spectra where the resonance signals were difficult to be discriminated due to the paramagnetic nature of the TEMPO radical, resulting in significant broadening of the signals for hydrogen atoms in close vicinity to the single electron nitroxide function (Figures S5-S9 in the ESI†).⁴⁵

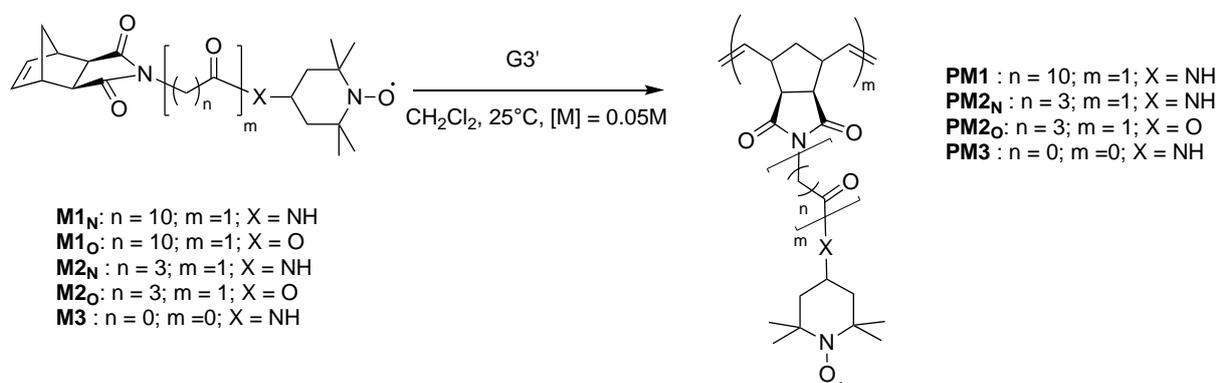


Scheme 2. Synthesis of TEMPO-containing norbornenyl monomers reported in this work.

ROMP of TEMPO-containing norbornenyl monomers

A series of ROMP of **M1_N**, **M1_O**, **M2_N**, **M2_O** and **M3** was performed at constant initial monomer concentration (0.05 mol.L^{-1}) with monomer-to-initiator molar ratios ranging from 100 to 1 000 in dichloromethane (DCM) at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ using Grubbs' third-generation catalyst (**G3'**) as the initiator, exhibiting its high tolerance toward various functional groups of substrates⁴⁶ (Scheme

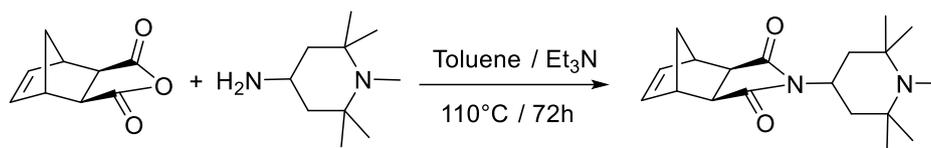
3). The monomer conversion to polymer (Table S1 in the ESI†) was determined by ^1H NMR analysis of the crude product, by comparing the peak areas of the norbornene alkene protons at $\delta = 6.29$ ppm (labeled (b) in Figure S14B in the ESI†) and of the alkene protons of polymer at $\delta = 5.40\text{--}6.00$ ppm (labeled (c) in Figure S14B in the ESI†) or of the aromatic protons of dimethylphthalate used as an internal reference at $\delta = 8.10$ ppm (labeled (a) in Figure S14B in the ESI†). Because of the ^1H NMR peaks broadening due to the paramagnetic nature of the nitroxide entity, the accuracy of this calculation has been checked by comparing the norbornene alkene protons at $\delta = 6.29$ ppm (labeled (b) in Figure S15B in the ESI†) and of the aromatic protons of dimethylphthalate used as an internal reference at $\delta = 8.10$ ppm (labeled (a) in Figure S15B in the ESI†) after nitroxide reduction by addition of phenylhydrazine (Table S1 in the ESI†). The final polymers were characterized by SEC in tetrahydrofuran (THF) calibrated with linear polystyrene (PS) standards. The results are summarized in Table 1.



Scheme 3. Polymerization of TEMPO-containing norbornenyl monomers.

ROMP of the TEMPO-containing norbornenyl monomers **M1_N**, **M1_O**, **M2_N** and **M2_O** with a monomer-to-initiator molar ratio of 100 proceeded within up to 10 min affording quantitative conversion (runs 1, 4, 8 & 12, Table 1). The SEC traces of the polymers displayed a monomodal distribution with narrow dispersity values ranging from $D = 1.05$ to 1.15 (Figures

S16A, S17A, S19A & S20A in the ESI†). Nevertheless, the SEC trace of the **PM1N** (run 1, Table 1, Figure S16A in the ESI†) shows a dispersity value higher than those of **PM2N** and **PM2o** (runs 8 & 12, Table 1) and is unsymmetrical with a spreading toward lower molar masses obtained from backbiting^{47,48} revealing a loss of control of the polymerization. This behavior is more pronounced when monomer-to-initiator molar ratio increased from 100 to 500, leading to an increase of the dispersity from 1.15 to 1.44 together with a decrease of **M1N** conversion from 100% to 48% (runs 1, 2 & 3, Table 1, Figure S16 in the ESI†). It is noteworthy that while ROMP of **M1o** results in a polymer with a narrow dispersity value of $D = 1.07$ for a monomer-to-initiator molar ratio of 100 and a reaction time of 10 min (Figure S17 in the ESI†), a shoulder is observed toward higher molar masses on the SEC trace (Figure S17B in the ESI†). This observation is likely due to acyclic metathesis between the chain end and double bonds in the polymer which competes with propagation during ROMP, as reported by Lee *et al.*⁴⁹ The conversion for ROMP of **M3** is much lower than for **M1N**, **M1o**, **M2N** and **M2o** even for longer reaction times and decreased correspondingly with an increase of the monomer-to-initiator molar ratio (runs 16 & 17, Table 1). In order to check the influence of the nitroxide moiety, ROMP of *exo*-5-norbornene-2,3-dicarboximido-*N*-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine) (**M4**, Scheme 4, Figures S21 & S22 in the ESI†), where the aminoxyl functionality has been replaced by aminomethyl function, was carried out. In contrast with **M3**, ROMP of **M4** proceeded quantitatively in 15 min and produced a polymer with a narrow molar mass distribution ($D = 1.21$). This result demonstrates that the TEMPO group decreases reactivity of monomer **M3** toward ROMP, likely resulting from increased steric congestion surrounding the propagating catalyst. Furthermore, **PM3** was insoluble in all common organic solvents, as previously reported for hindered TEMPO-containing polynorbornenes.³³



Scheme 4. Synthesis of *exo*-5-norbornene-2,3-dicarboximido-*N*-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine) (**M3**).

Monomer-to-initiator molar ratios ranging from 100 to 1000 were tested for ROMP of **M1_O**, **M2_N** and **M2_O**. Quantitative conversions were obtained, provided the reaction time is increased with increased monomer-to-initiator molar ratios. SEC analyses indicated that the resulting polymers showed increasing $\overline{M}_{n,SEC}$ with increasing [monomer]/[**G3'**] ratios, as evidenced by a shift of the SEC traces to the higher molar mass values (Figures S18, S19 and S20 in the ESI†). The SEC traces of **PM1_O** (Figures S18B-D in the ESI†) showed a small shoulder at higher molar masses as already observed for a monomer-to-initiator molar ratio of 100 for a reaction time of 10 min (Figure S17B in the ESI†) together with a spreading toward lower molecular weights obtained from backbiting, confirming an ill-controlled polymerization.⁴⁶ The well-defined structure of **PM2_N** and **PM2_O** obtained for [monomer]/[**G3'**] up to 500 was supported by SEC, with a monomodal molar masses distribution and rather narrow dispersity values ranging from $D = 1.05$ to 1.23 (runs 8-15, Table 1; Figures S19 and S20 in the ESI†), confirming the control of the ROMP process. Increasing monomer-to-initiator molar ratios to 1000 entailed tailing of the elution profile in the SEC trace (runs 11 & 15, Table 1; Figures S19D and S20D in the ESI†) toward lower molar masses, which can be ascribed to backbiting, and a small shoulder at higher molar masses originating most likely from polymer chains which were formed by chain-coupling reactions, revealing a loss of control of the polymerization as ascertained by the increase of the dispersity value.⁴⁸

Table 1. Characteristics of the polymers obtained from ROMPs of TEMPO-containing norbornenyl monomers in DCM at 25°C, using **G3'** initiator with varying monomer-to-initiator molar ratio.^{a)}

Run	Monomer	[M] ₀ /[I] ₀ ^{b)}	Reaction time (min)	Conv. ^{c)} (%)	$\overline{M}_{n,calc}$ ^{d)} (g mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n,SEC}$ ^{e)} (g mol ⁻¹)	\overline{D} ^{e)}
1	M1_N	100	10	100	50 104	51 100	1.15
2	M1_N	250	45	95	118 854	90 100	1.33
3	M1_N	500	300	48	120 104	152 500	1.44
4	M1_O	100	8	100	50 204	43 300	1.08
5	M1_O	250	15	98	122 849	137 100	1.23
6	M1_O	500	20	98	245 594	217 300	1.18
7	M1_O	1000	30	100	501 104	292 100	1.15
8	M2_N	100	10	100	40 304	27 200	1.07
9	M2_N	250	15	100	100 604	58 100	1.11
10	M2_N	500	20	100	201 604	80 200	1.23
11	M2_N	1000	90	100	402 104	131 200	1.65
12	M2_O	100	10	100	40 404	40 800	1.05
13	M2_O	250	15	100	100 854	97 300	1.07
14	M2_O	500	20	98	201 574	150 200	1.06
15	M2_O	1000	30	100	403 104	222 500	1.27
16	M3	100	75	78	24 830	- ^{f)}	- ^{f)}
17	M3	500	300	8	12 784	- ^{f)}	- ^{f)}

^{a)} Results are representative of at least duplicated experiments. ^{b)} Monomer-to-initiator molar ratio. ^{c)} The monomer conversions were determined by comparing the integrations of alkene protons of the norbornene at $\delta = 6.29$ ppm and the alkene protons of polymers at $\delta = 5.40$ - 6.00 ppm from ¹H NMR spectra of the crude mixtures. ^{d)} $\overline{M}_{n,calc} = ([M]_0/[I]_0) \times conv. \times M_{monomer} + M_{extr.}$ with **M1_N** = 500 g mol⁻¹, **M1_O** = 501 g mol⁻¹, **M2_N** = 402 g mol⁻¹, **M2_O** = 403 g mol⁻¹, **M3** = 317 g mol⁻¹, and $M_{extr.} = 104$ g mol⁻¹. ^{e)} Determined by SEC in tetrahydrofuran (THF) using a RI detector, calibrated with linear polystyrene (PS) standards. ^{f)} insoluble in THF.

Influence of the structure of TEMPO-containing norbornenyl monomers on kinetics

ROMP kinetics from TEMPO-containing norbornenyl monomers **M1_N**, **M1_O**, **M2_N**, **M2_O** and **M3** to corresponding polymers using **G3'** as the initiator with an initial monomer concentration of 0.05 mol.L⁻¹ and a [M]₀/[I]₀ ratio of 100 at 25 °C in DCM was investigated using ¹H NMR spectroscopy. The semi-logarithmic kinetic plots showed a linear relationship between -ln[M]_t/[M]₀ and reaction time, indicating ROMP of TEMPO-containing norbornenyl monomers proceeds in a pseudo-first-order, controlled/“living” fashion (Figure 1 and Figure S23 in the ESI†). The living-character of these polymerizations was confirmed by a linear plot of $\overline{M}_{n,SEC}$ vs monomer conversion (Figure 2A) and conservation of a narrow molar mass distribution during the ROMP of **M2_N** and **M2_O** as ascertained by the SEC traces (Figures 2C and 2D), demonstrating the high initiation efficiency and absence of chain transfer characteristic of ROMP mediated by the **G3'** catalyst.

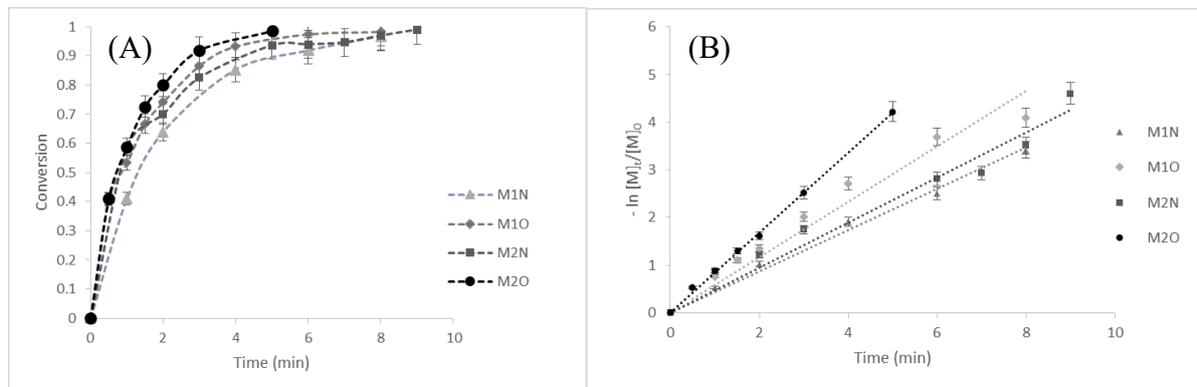


Figure 1. (A) Conversion of **M1_N**, **M1_O**, **M2_N**, and **M2_O** versus reaction time. (B) Kinetic plots -ln([M]_t/[M]₀) versus reaction time for ROMP of **M1_N**, **M1_O**, **M2_N**, and **M2_O** using **G3'** as the initiator with an initial monomer concentration of 0.05 mol.L⁻¹ and a [M]₀/[I]₀ ratio of 100 at 25 °C in DCM.

Accordingly, the propagation apparent rate constants (k_p^{app}) values for each monomer, calculated from the slopes of semilogarithmic kinetic plots, are listed in Table 2. The k_p^{app}

values increased in the following order **M3** (0.018 min⁻¹) < **M1_N** (0.435 min⁻¹) < **M2_N** (0.510 min⁻¹) < **M1_O** (0.582 min⁻¹) < **M2_O** (0.846 min⁻¹). This result confirms the slower rate of ROMP of **M3** as previously reported. The increase in ROMP rate between **M1_N**, **M2_N**, **M1_O**, and **M2_O** was attributed to the nature of the linkage between the *exo*-5-norbornene-2,3-dicarboximidoalkanoic acid moiety and the TEMPO functionality. The difference in k_p^{app} is related to greater potential for the amide group of **M1_N** and **M2_N** to coordinate with the ruthenium catalyst than the ester group of **M1_O** and **M2_O**.⁵⁰ Furthermore, the decrease in ROMP rate between **M2_N** and **M1_N** and **M2_O** and **M1_O**, as the alkyl chain length between the amide or ester group and the norbornene increased was attributed to the greater mobility of the side chain of **M1_N** and **M1_O**, promoting the coordination between the amide or ester group and the ruthenium catalyst. Values of k_p^{app} are slightly lower than that previously reported for the polymerization of *N*-hexyl-*exo*-norbornene-5,6-dicarboximide in the same conditions (k_p^{app} =1.19 min⁻¹),⁵¹ showing the inhibiting effect of the nitroxide functionality.

Table 2. Kinetic data for ROMP of **M1_N**, **M1_O**, **M2_N**, **M2_O** and **M3** using **G3'** as the initiator with an initial monomer concentration of 0.05 mol.L⁻¹ and a [M]₀/[I]₀ ratio of 100 at 25 °C in DCM.

Entry	Monomer	Conv. % (2 min)	k_p^{app} ^{a)}	k_p ^{b)}
1	M1_N	63	0.435	8.7
2	M1_O	74	0.582	11.6
3	M2_N	70	0.510	10.2
4	M2_O	80	0.846	16.9
5	M3	- ^{c)}	0.018	0.36

^{a)} min⁻¹, determined by ¹H NMR spectroscopy. ^{b)} min⁻¹.L.mol⁻¹. ^{c)} Not determined.

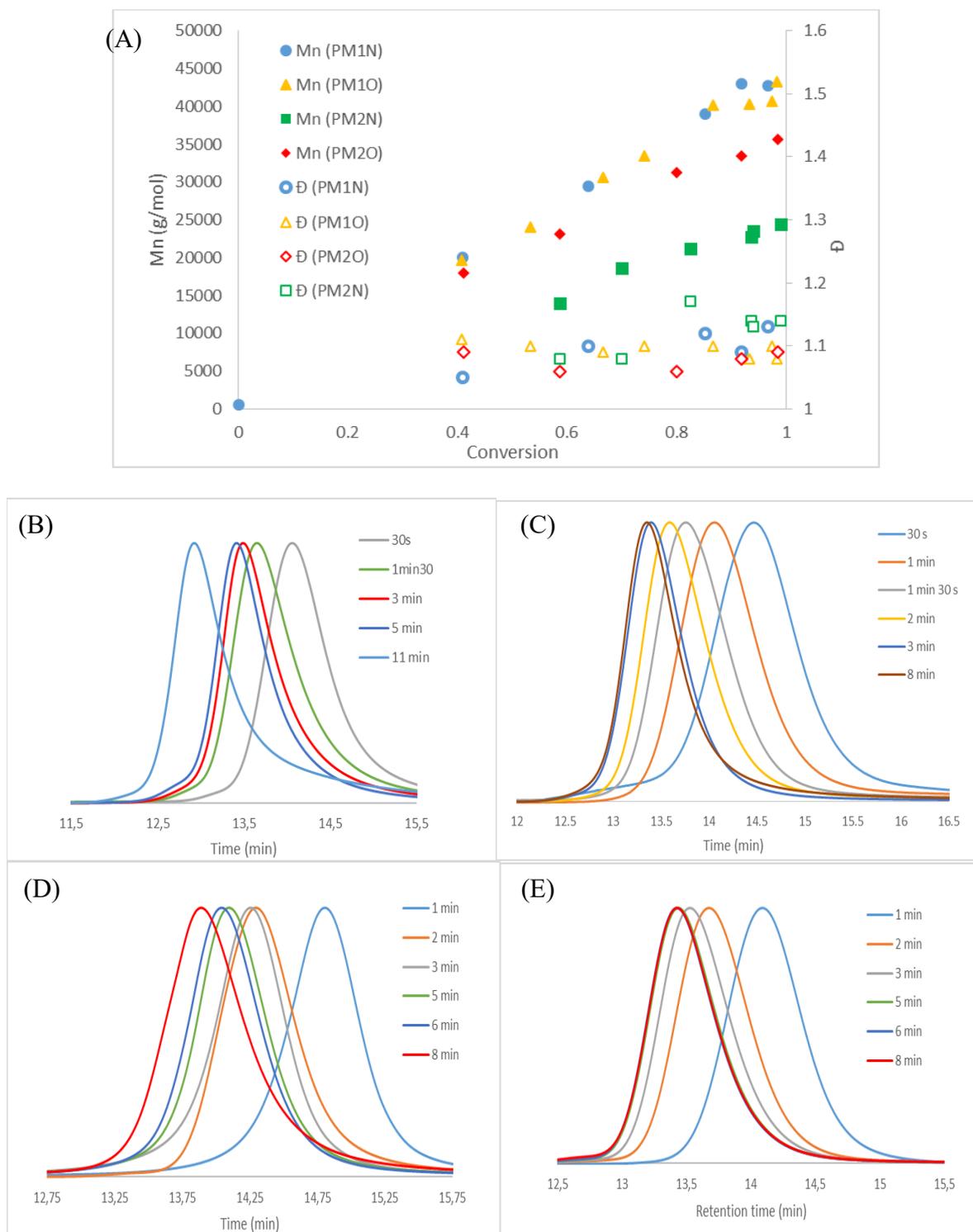


Figure 2. (A) $\overline{M}_{n,SEC}$ and \overline{D} versus conversion of **M1_N**, **M1_O**, **M2_N**, and **M2_O**, and SEC traces of crude polymers at different conversions of monomer for the ROMPs of (B) **M1_N**, (C) **M1_O**, (D) **M2_N**, and (E) **M2_O** using **G3'** as the initiator with an initial monomer concentration of 0.05 mol.L⁻¹ and a $[M]_0/[I]_0$ ratio of 100 at 25 °C in DCM.

Thermal properties

The efficacy of the TEMPO-containing polynorbornenes as stabilization agents^{52,53} was examined by exposing virgin polypropylene (PP) and PP stabilized with TEMPO or TEMPO-containing polynorbornenes to oxidative conditions.⁴¹ The onset oxidation temperature (OOT) values calculated from differential scanning calorimetry (DSC) curves (Figure 3) were summarized in Table 3. Virgin PP easily suffered from thermal degradation at 195 °C, and displayed an OOT of 180 °C. Addition of just 2 μmol in nitroxide functions of TEMPO or TEMPO-containing polynorbornenes (0.1 %) to the feedstock resulted in a PP with an increased OOT in the following order PP (180 °C) < PP/TEMPO (183 °C) < PP/ **PM2o** (184 °C) < PP/**PM1N** (188 °C) < PP/**PM1o** (190 °C). TEMPO-containing polynorbornenes had good effectiveness in stabilizing the PP. Moreover, the OOT values of stabilized PP increased with increased length of the alkyl chain between the polynorbornene backbone and the TEMPO functionality; this result can be ascribed to an enhanced compatibility with PP.⁵⁴

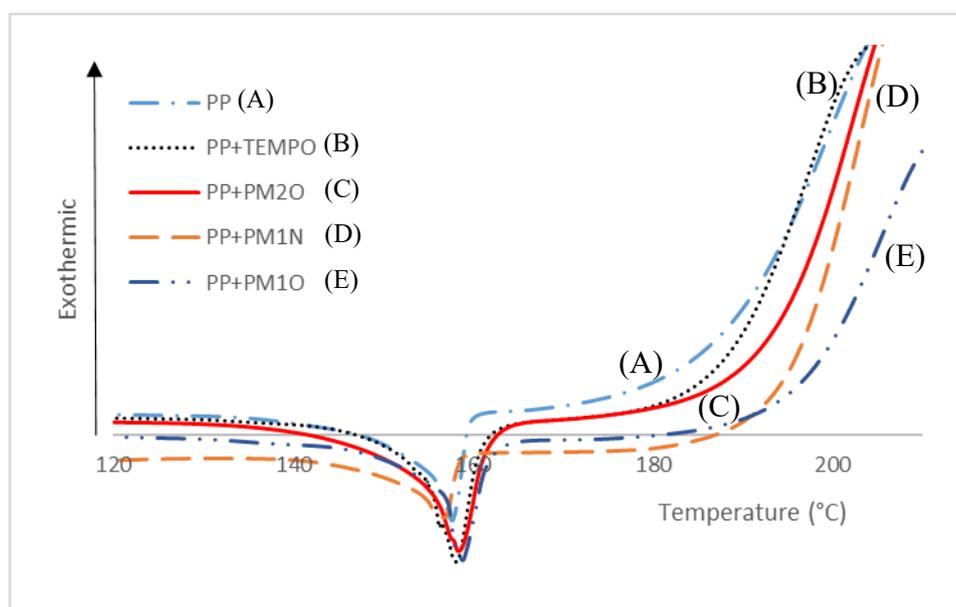


Figure 3. Onset oxidation temperature (OOT) curves of (A) virgin PP (dotted dashed line), (B) PP/TEMPO (dotted line), (C) PP/ **PM2o** (full line), (D) PP/ **PM1N** (dashed line), and PP/ **PM1o** (double-dotted dashed line).

Table 3. OOT, and TGA results of PP sample stabilized with TEMPO and **PM1_N**, **PM1_O**, **PM2_N**, and **PM2_O** TEMPO-containing polynorbornenes.

Run	Stabilizer	OOT ^{a)} (°C)	T _{degradation} ^{b)} (°C)
1	-	180	195
2	TEMPO	183	197
3	PM1_N	188	197
4	PM1_O	190	204
5	PM2_N	- ^{c)}	- ^{c)}
6	PM2_O	184	198

^{a)} The OOT is reported at the extrapolated onset temperature. ^{b)} Temperature at 5% mass loss determined by TGA (Figure S24 in the ESI†). ^{c)} insoluble in *o*-dichlorobenzene.

Conclusions

We have synthesized a series of new nitroxide-containing norbornene monomers with varying chemical structures between the TEMPO functionality and the polymerizable group and demonstrated their use in ROMP with the Grubbs 3rd generation catalyst. Well-defined polymers were obtained with narrow distributions below 1.16 for a monomer to catalyst molar ratio of 100. Kinetics studies showed clean first-order kinetics. Propagation apparent rate constants (k_p^{app}) values have been determined for each monomer. The monomer **M2_O** with a short alkyl chain spacer and an ester anchor group between the TEMPO functionality and the polymerizable dicarboximide norbornene is the more reactive toward ROMP. This can be attributed to the lower potential for both the ester group and short alkyl chain length to coordinate with the ruthenium catalyst than the amide group. Polymers with monomer to catalyst molar ratio up to 1 000 were successfully prepared, while retaining a well-defined structure ($D < 1.3$). The OOT values of PP with nitroxide-containing polynorbornenes were higher than that of pure PP. The stabilizing activity increased with increasing length of the alkyl chain, which likely originates from an enhanced compatibility. These TEMPO-containing

polynorbornenes with a high density in radical sites uniformly distributed along the backbone are potential candidates for new applications as stabilizing agents.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgments

We thank Mireille Barthe and Alexandre Bénard for SEC analyses and Sullivan Bricaud and Corentin Jacquemmoz for NMR analyses. We acknowledge financial support from Le Mans University, CNRS, and the French National Research Agency (VRPOM project, ANR-15-CE08-0025).

References

- (1) L. Tebben and A. Studer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 5034–5068.
- (2) A. J. Wingate and B. W. Boudouris, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2016**, *54*, 1875–1894.
- (3) K. Zhang, M. J. Monteiro and Z. Jia, *Polym. Chem.*, **2016**, *7*, 5589–5614.
- (4) K.-A. Hansen and J. P. Blinco, *Polym. Chem.*, **2018**, *9*, 1479–1516.
- (5) A. R. Forrester and R. H. Thomson, *Nature*, **1964**, *203*, 74–75.
- (6) F. Gerson and W. Huber, *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- (7) H. Karoui, F. Le Moigne, O. Ouari and P. Tordo, *Stable Radicals*, R. G. Hicks Ed.; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2010**, pp. 173–229.

- (8) H. Henry-Riyad, F. Montanari, S. Quici, A. Studer, T. T. Tidwell and T. Vogler, *Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Catalytic Oxidation Reagents*, P. L. Fuchs Ed.; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK; 2013, 620–625.
- (9) J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes and B. Charleux, *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, *38*, 63–235.
- (10) M. M. Haugland, J. E. Lovett and E. A. Anderson, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 668–680.
- (11) K. Oyaizu and H. Nishide, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 2339–2344.
- (12) T. Janoschka, M. D. Hager and U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 6397–6409.
- (13) E. P. Tomlinson, M. E. Hay and B. W. Boudouris, *Macromolecules*, **2014**, *47*, 6145–6158.
- (14) S. Muench, A. Wild, C. Friebe, B. Häupler, T. Janoschka and U. S. Schubert, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 9438–9484.
- (15) F. Li, Y. Zhang, S. R. Kwon and J. L. Lutkenhaus, *ACS Macro Lett.*, **2016**, *5*, 337–341.
- (16) H. V.-T. Nguyen, Q. Chen, J. T. Paletta, P. Harvey, Y. Jiang, H. Zhang, M. D. Boska, M. F. Ottaviani, A. Jasanoff, A. Rajca and J. A. Johnson, *ACS Cent. Sci.*, **2017**, *3*, 800–811.
- (17) Y. Nagasaki, *Therapeutic Delivery*, **2012**, *3*, 165–179.
- (18) Y. Joo, V. Agarkar, S. H. Sung, B. M. Savoie and B. W. Boudouris, *Science*, **2018**, *359*, 1391–1395.
- (19) G. Gryn'ova, K. U. Ingold and M. L. Coote, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 12979–12988.
- (20) V. Dudler, *Polym. Degrad. Stab.*, **1993**, *42*, 205–212.
- (21) W. W. Müller, I. Jakob, R. Tatzky-Gerth and A. Wöhlecke, *Polym. Eng. Sci.*, **2016**, *56*, 129–142.
- (22) Y. Yongchen, *Polym. Degrad. Stab.*, **1992**, *37*, 11–17.
- (23) P. Gijsman, *Polym. Degrad. Stab.*, **2017**, *145*, 2–10.
- (24) M. Kaci, T. Sadoun and S. Cimmino, *Macromol. Mater. Eng.*, **2000**, *278*, 36–42.

- (25) F. Cangelosi, L. Davis and S.-B. Samuels, *J. Vinyl Addit. Techn.*, **2001**, *7*, 123–133.
- (26) J. Pospisil, J. Pilar and S. Nespurek, *J. Vinyl Addit. Techn.*, **2007**, *13*, 119–132.
- (27) K. Koshika, N. Chikushi, N. Sano, K. Oyaizu and H. Nishide, *Green Chem.*, **2010**, *12*, 1573–1575.
- (28) K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro and E. Hasegawa, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *359*, 351–354.
- (29) F. Behrends, H. Wagner, A. Studer, O. Niehaus, R. Pöttgen and H. Eckert, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 2553–2561.
- (30) T. Katsumata, M. Satoh, J. Wada, M. Shiotsuki, F. Sanda and T. Masuda, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, *27*, 1206–1211.
- (31) T. Suga, H. Konishi and H. Nishide, *Chem. Commun.*, **2007**, 1730–1732.
- (32) J. Qu, T. Katsumata, M. Satoh, J. Wada and T. Masuda, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 3136–3144.
- (33) T. Katsumata, J. Qu, M. Shiotsuki, M. Satoh, J. Wada, J. Igarashi, K. Mizoguchi and T. Masuda, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 1175–1183.
- (34) K. Oyaizu, Y. Ando, H. Konishi and H. Nishide, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 14459–14461.
- (35) J. Qu, T. Katsumata, M. Satoh, J. Wada and T. Masuda, *Polymer*, **2009**, *50*, 391–396.
- (36) J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka and R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4035–4037.
- (37) T. Suga, M. Sakata, K. Aoki and H. Nishide, *ACS Macro Lett.*, **2014**, *3*, 703–707.
- (38) M. E. Hay, S. H. Wong, S. Mukherjee and B. W. Boudouris, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **2017**, *55*, 1516–1525.
- (39) Y. Xia, Y. Li, A. O. Burts, M. F. Ottaviani, D. A. Tirrell, J. A. Johnson, N. J. Turro, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 19953–19959.

- (40) D. Le, M. Dilger, V. Pertici, S. Diabaté, D. Gigmes, C. Weiss and G. Delaittre, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2019**, *58*, 4725-4731.
- (41) M. Schmid and S. Affolter, *Polym. Test.*, **2003**, *22*, 419–428.
- (42) Y. Wu, F. Jiang, C. Chai, K. Zheng, Y. Cui and L. Zhang, *Polym. Adv. Technol.*, **2018**, *29*, 1518–1525.
- (43) E. Richaud, F. Farcas, B. Fayolle, L. Audouin and J. Verdu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, *110*, 3313-3321.
- (44) B. Xue, K. Ogata and A. Toyota, *Polym. Degrad. Stab.*, **2008**, *93*, 347–352.
- (45) J. C. Morris, J. C. McMurtrie, S. E. Bottle and K. E. Fairfull-Smith, *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 4964–4972.
- (46) C. W. Bielawski and R. H. Grubbs, *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, 1–29.
- (47) R. H. Grubbs, Ed. *Handbook of Metathesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003, vol. 3.
- (48) F. Leroux, V. Montembault, S. Pascual, W. Guérin, S. M. Guillaume and L. Fontaine, *Polym. Chem.*, **2014**, *5*, 3476–3486.
- (49) L.-B. Lee and R. A. Register, *Polymer*, **2004**, *45*, 6479-6485.
- (50) J. Fan, Y. P. Borguet, L. Su, T. P. Nguyen, H. Wang, X. He, J. Zou and K. L. Wooley, *ACS Macro Lett.*, **2017**, *6*, 1031–1035.
- (51) D. J. Walsh, S. H. Lau, M. G. Hyatt and D. Guironnet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 13644–13647.
- (52) K. U. Ingold and D. A. Pratt, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 9022–9046.
- (53) C. W. Klampfl and M. Himmelsbach, *Anal. Chim. Acta*, **2016**, *933*, 10–22.
- (54) C. Li, P. Sun, S. Guo, Z. Zhang and J. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, *134*, 45095–45103.

Electronic Supporting Information

Nitroxide radical-containing polynorbornenes by ring-opening metathesis polymerization as stabilizing agents for polyolefins

Clémence Nicolas, Laurent Fontaine, Véronique Montembault**

Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), UMR 6283 CNRS – Le Mans
Université, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

* Address correspondence to:

Laurent Fontaine: laurent.fontaine@univ-lemans.fr; Véronique Montembault:

veronique.montembault@univ-lemans.fr

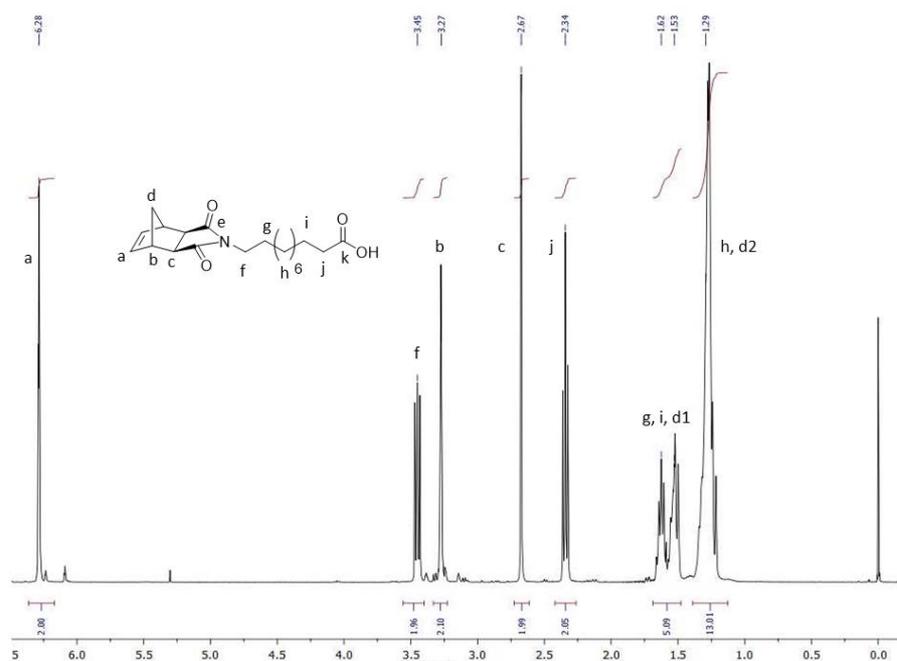


Figure S1. ^1H NMR spectrum of **1** in CDCl_3

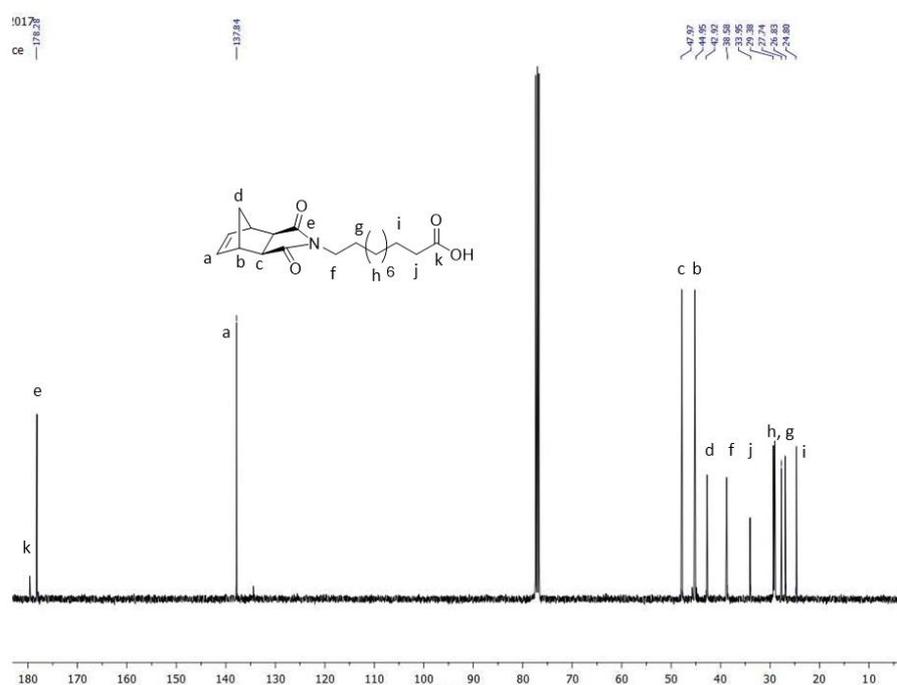


Figure S2. ^{13}C NMR spectrum of **1** in CDCl_3

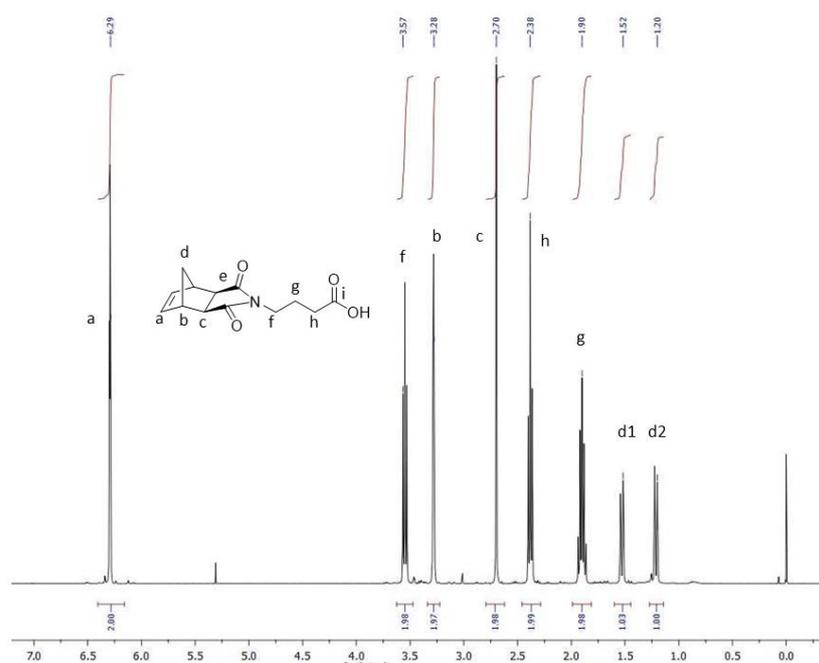


Figure S3. ^1H spectrum of **2** in CDCl_3

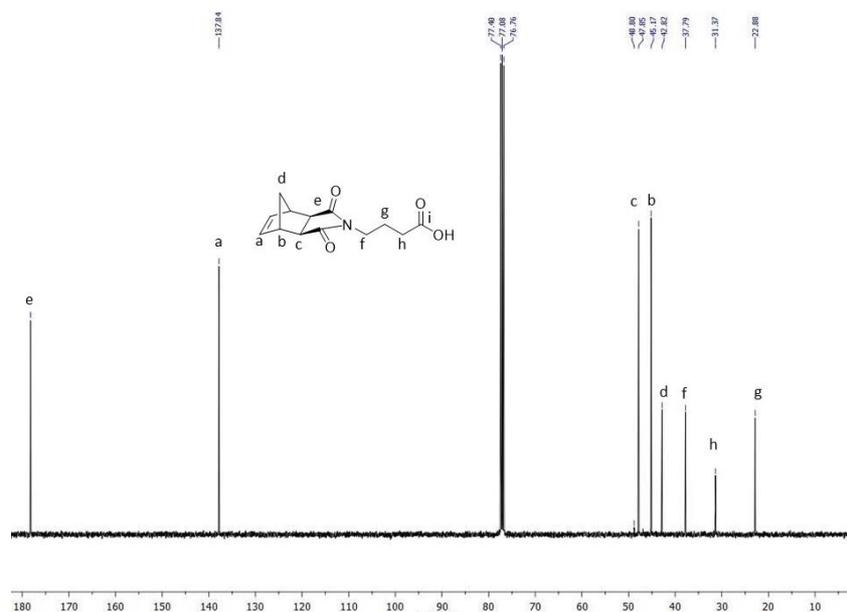


Figure S4. ^{13}C NMR spectrum of **2** in CDCl_3

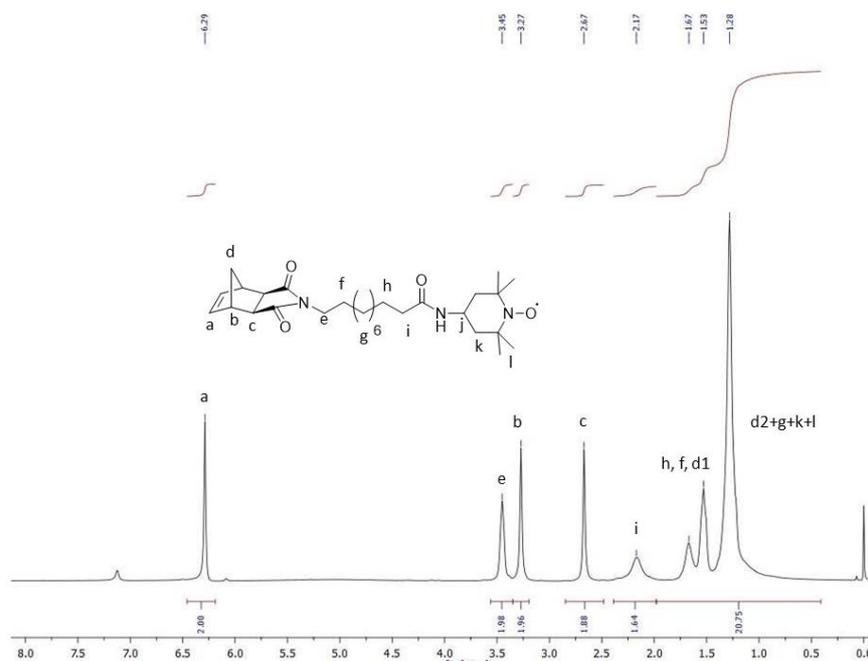


Figure S5. ¹H NMR spectrum of M1_N in CDCl₃

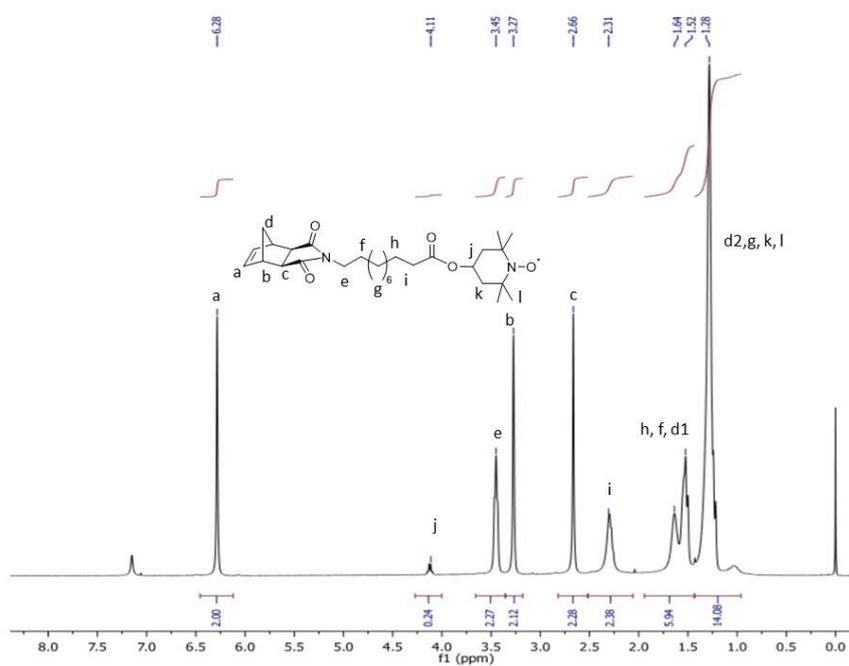


Figure S6. ¹H NMR spectrum of M1_O in CDCl₃

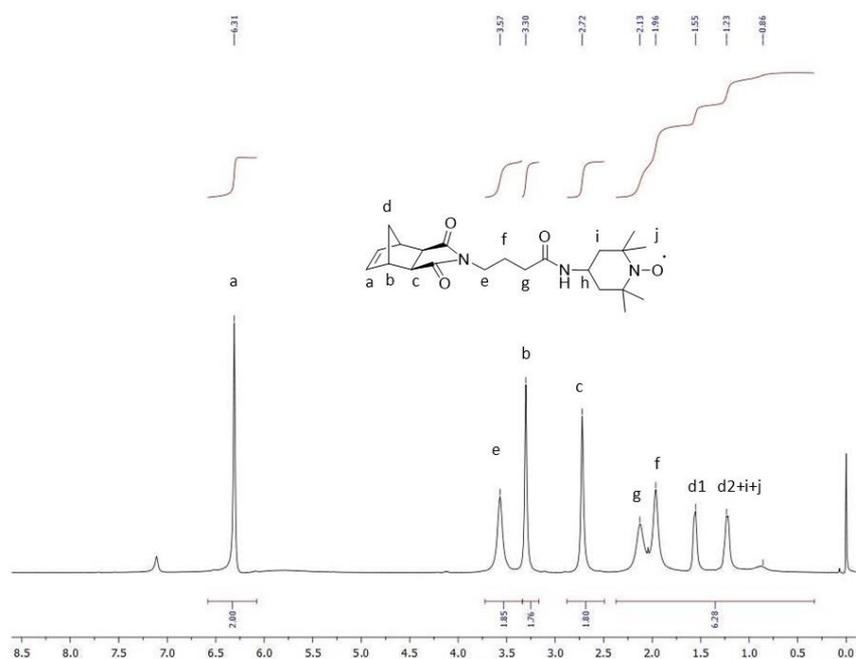


Figure S7. ¹H NMR spectrum of M2_N in CDCl₃

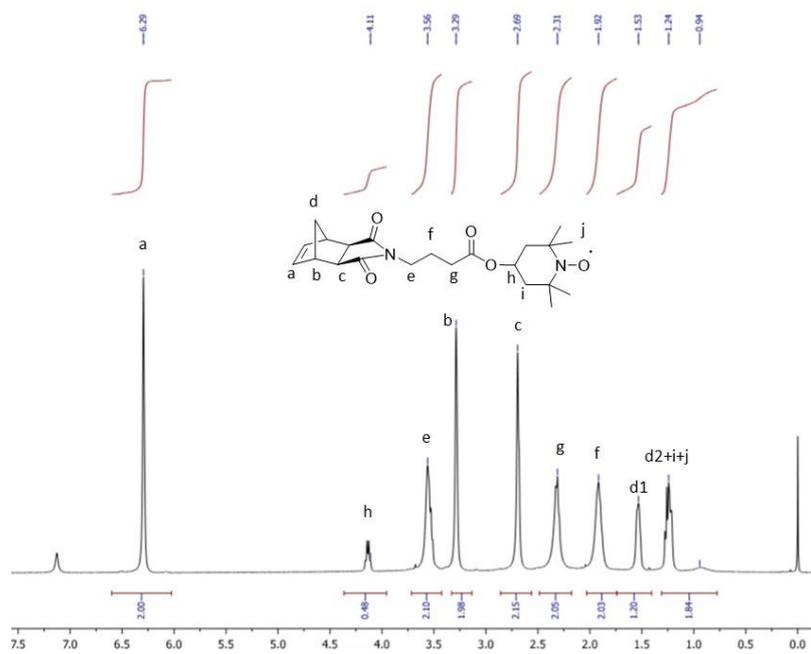


Figure S8. ¹H NMR spectrum of M2_O in CDCl₃

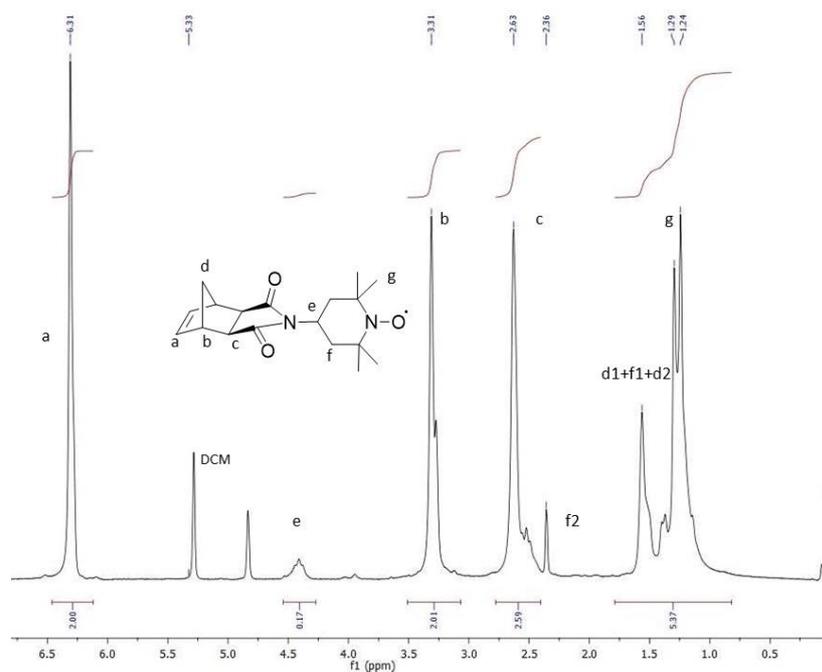


Figure S9. ^1H NMR spectrum of **M3** in CDCl_3

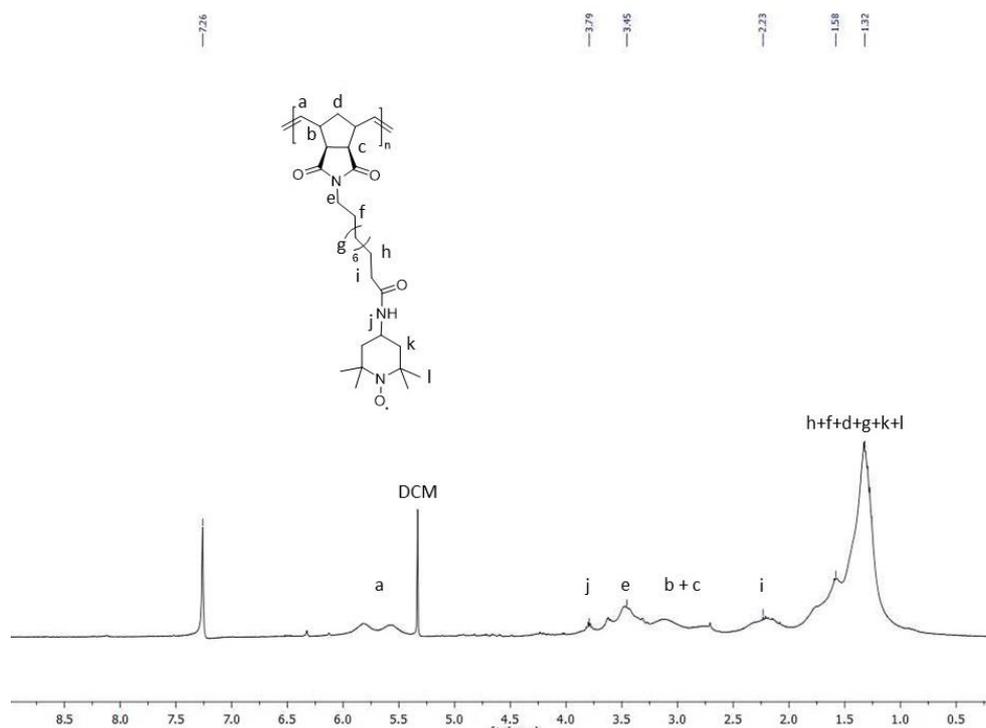


Figure S10. ^1H NMR spectrum of **PM1_N** in CDCl_3

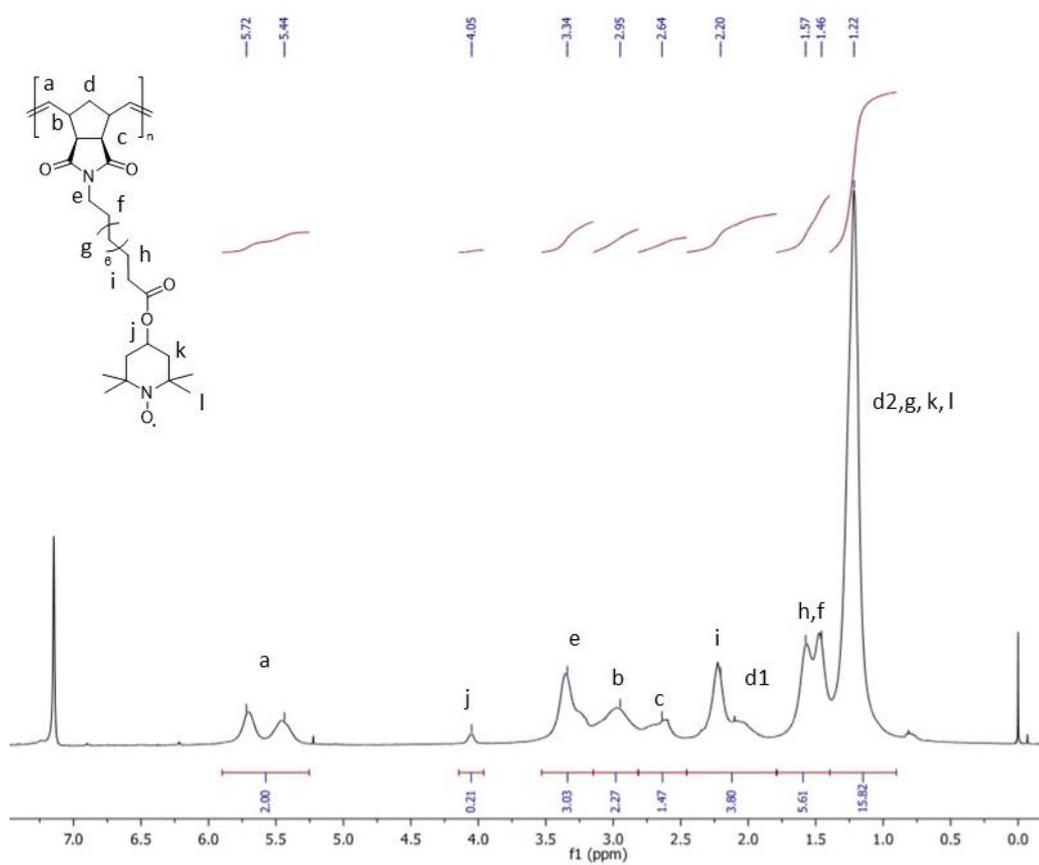


Figure S11. ^1H NMR spectrum of **PM1_O** in CDCl_3

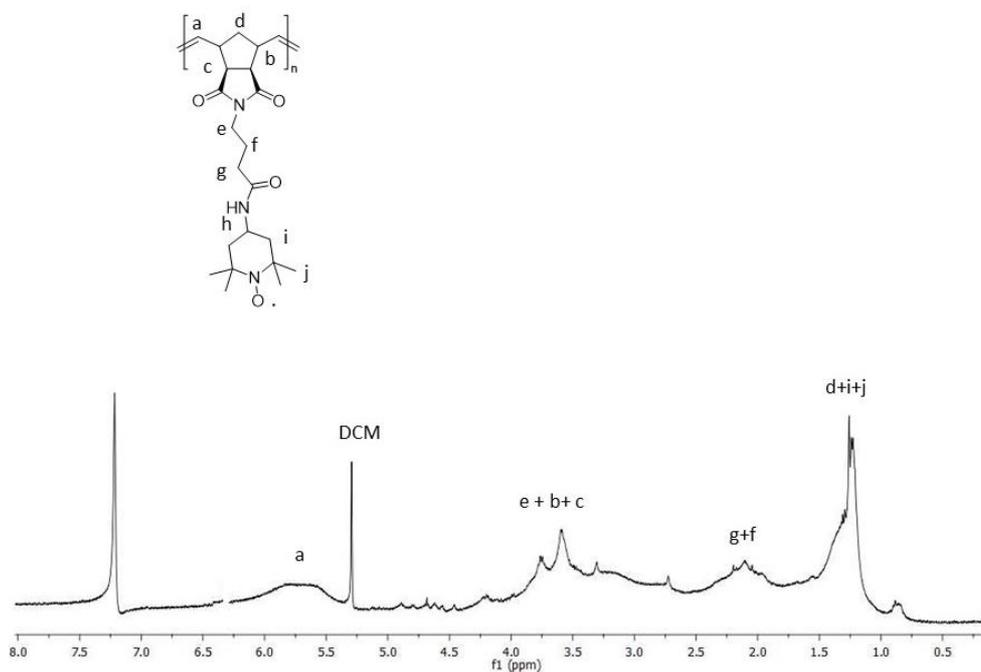


Figure S12. ^1H NMR spectrum of PM2N in CDCl_3

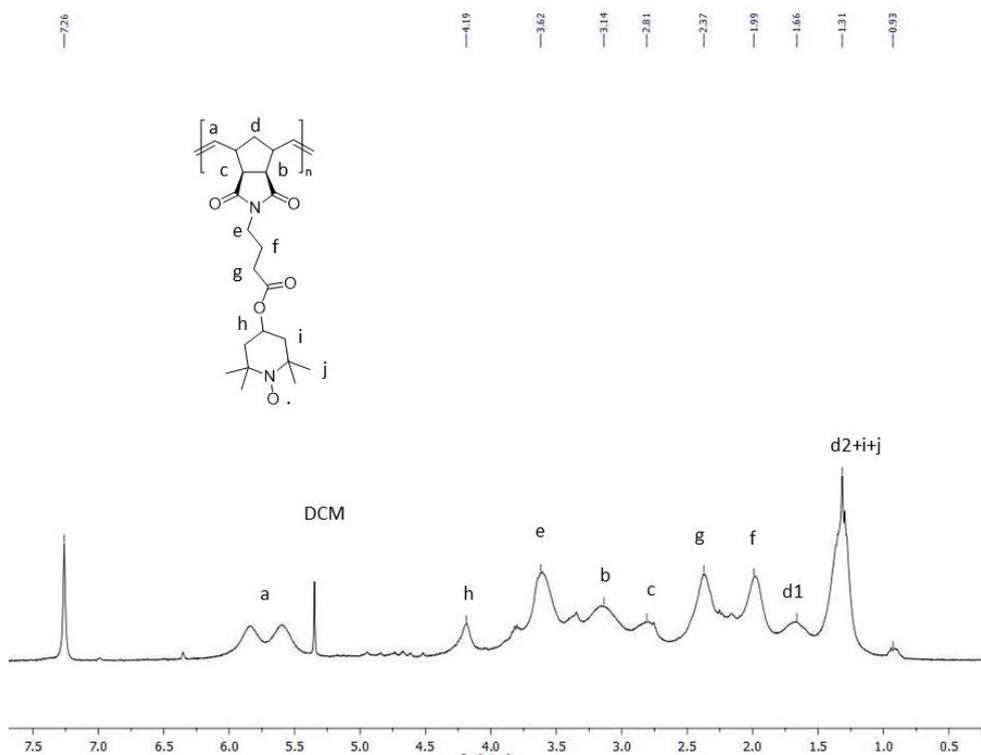


Figure S13. ^1H NMR spectrum of PM2O in CDCl_3

Table S1. Monitoring of conversions by ^1H NMR spectroscopy for ROMP of M2_N in DCM at 25 °C using $\text{G3}'$ as the initiator with an initial monomer concentration of 0.05 mol.L^{-1} and a monomer-to-initiator molar ratio $[\text{M2}_\text{N}]_0/[\text{G3}']_0$ of 100 according to reaction time.

Run	Time (min)	Conv. A ^a (%)	Conv. B ^b (%)	Conv. C ^c (%)
1	1	47	53	56
2	2	74	76	76
3	5	- ^d	97	96
4	7	- ^d	99	99

^a by comparing the integrations of alkene protons of the norbornene at $\delta = 6.31$ ppm and the alkene protons of polymers at $\delta = 5.35\text{-}6.15$ ppm. ^b by comparing the integrations of alkene protons of the norbornene at $\delta = 6.29$ ppm and the aromatic protons of dimethylterephthalate at $\delta = 8.10$ ppm used as internal reference. ^c by comparing the integrations of alkene protons of the norbornene at $\delta = 6.29$ ppm and the aromatic protons of dimethylterephthalate at $\delta = 8.10$ ppm used as internal reference after nitroxide reduction by addition of phenylhydrazine. ^d not determined.

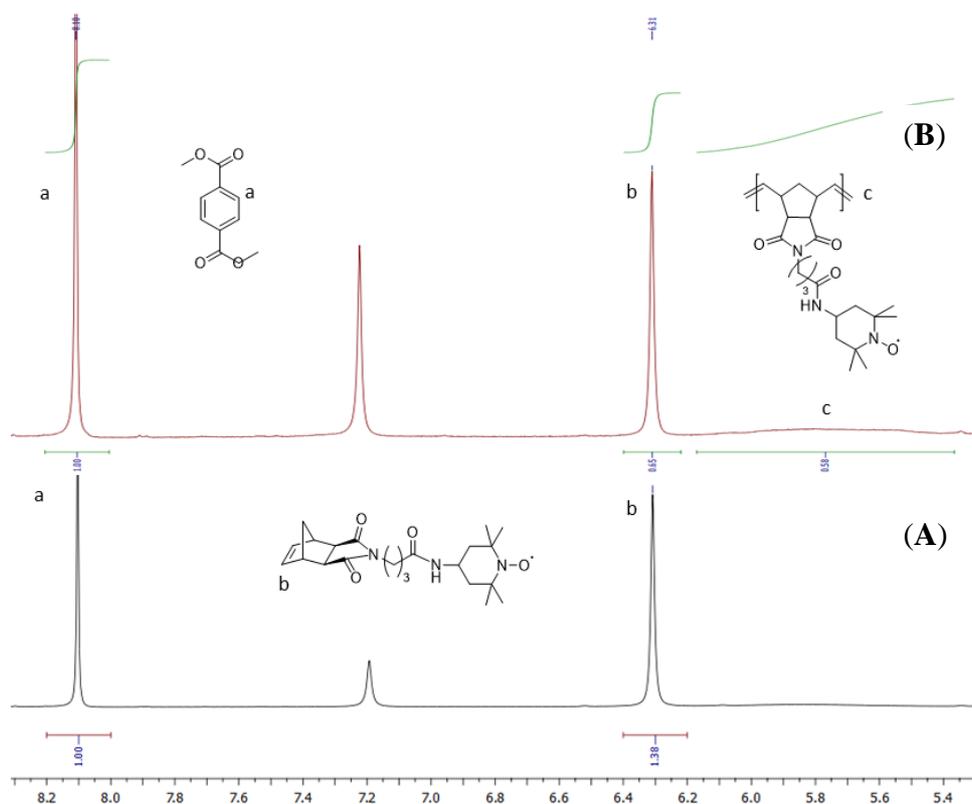


Figure S14. Overlay of ^1H NMR spectra in CDCl_3 of the reaction mixture of the ROMP of M2_N in DCM at $25\text{ }^\circ\text{C}$ using $\text{G3}'$ as the initiator with an initial monomer concentration of $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and an initial concentration ratio $[\text{M2}_\text{N}]_0/[\text{G3}']_0 = 100$ for a reaction time of (A) $t = 0\text{ min}$ (Table S1, run 1, conv. A), and (B) $t = 1\text{ min}$; peak of the aromatic protons of dimethylphtalate at $\delta = 8.10\text{ ppm}$ was used as an internal reference (Table S1, run 1, conv. B).

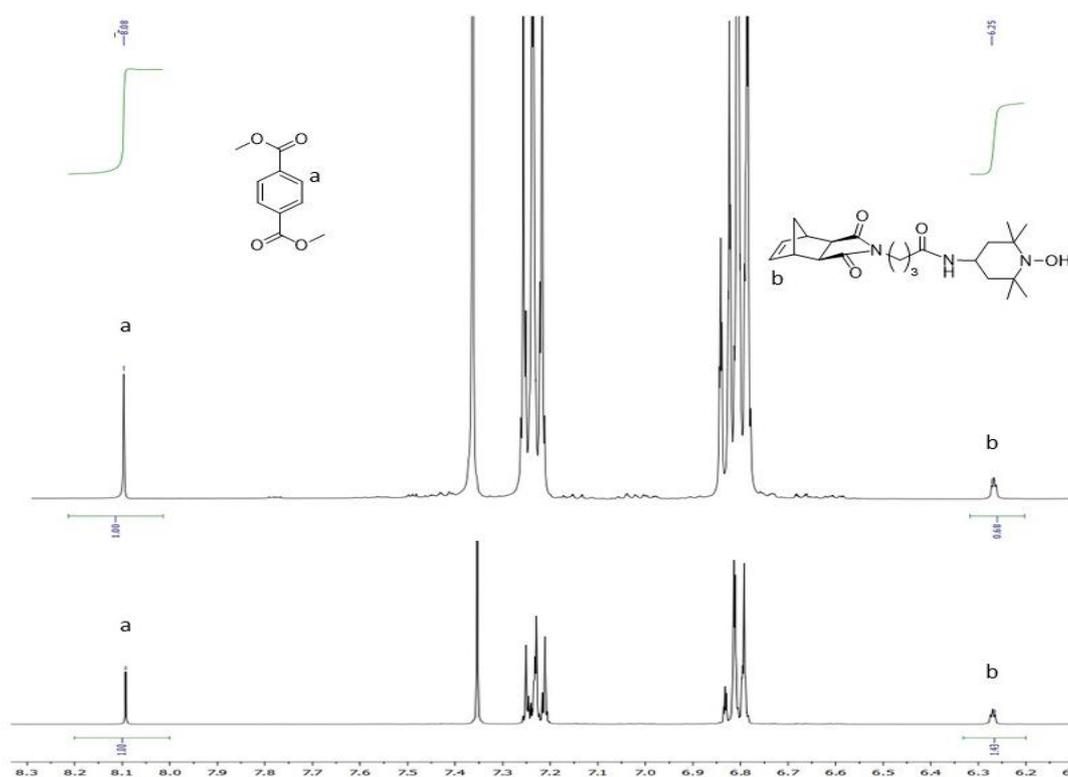


Figure S15. Overlay of ¹H NMR spectra in CDCl₃ of the reaction mixture of the ROMP of **M2_N** in DCM at 25 °C using **G3'** as the initiator with an initial monomer concentration of 0.05 mol.L⁻¹ and an initial concentration ratio [M2_N]₀/[G3']₀ = 100 after nitroxide reduction by addition of phenylhydrazine for a reaction time of (A) *t* = 0 min and (B) *t* = 1 min; peak of the aromatic protons of dimethylphthalate at δ = 8.10 ppm was used as an internal reference (Table S1, run 1, conv. C).

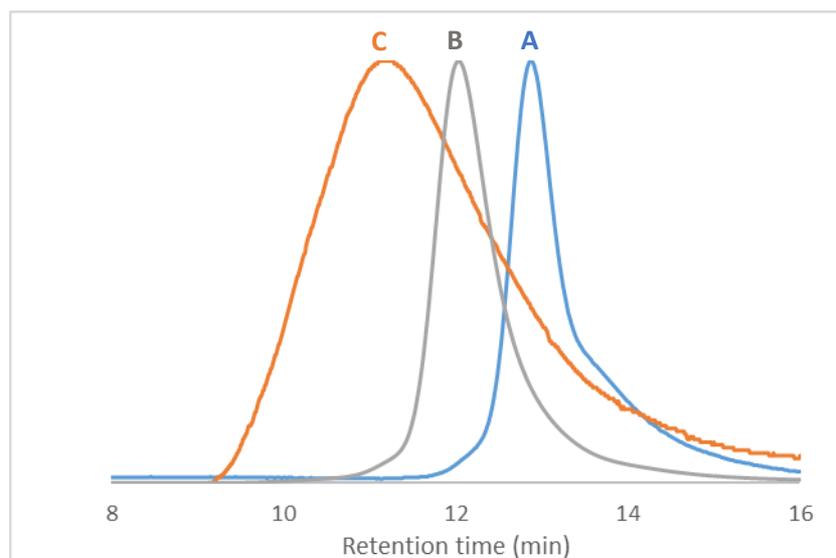


Figure S16. SEC traces of crude polymers **PM1_N** obtained by ROMP of **M1_N** in DCM at 25 °C using **G3'** as the initiator with an initial monomer concentration of 0.05 mol.L⁻¹ and an initial concentration ratio $[\mathbf{M1}_N]_0/[\mathbf{G3}']_0$ (A) = 100 for a reaction time of 10 min (Table 1, run 1), (B) = 250 for a reaction time of 45 min (Table 1, run 2) and (C) = 500 for a reaction time of 300 min (Table 1, run 3).

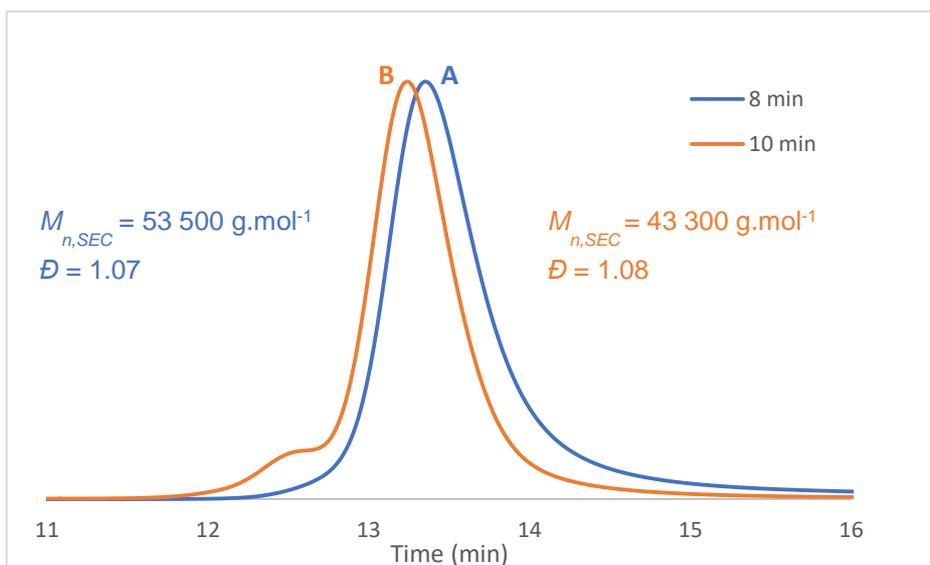


Figure S17. SEC traces of crude polymers **PM1o** obtained by ROMP of **M1o** in DCM at 25 °C using **G3'** as the initiator with an initial monomer concentration of 0.05 mol.L⁻¹ and an initial concentration ratio $[\mathbf{M1o}]_0/[\mathbf{G3'}]_0 = 100$ for a reaction time of (A) 8 min (Table 1, run 4) and (B) 10 min.

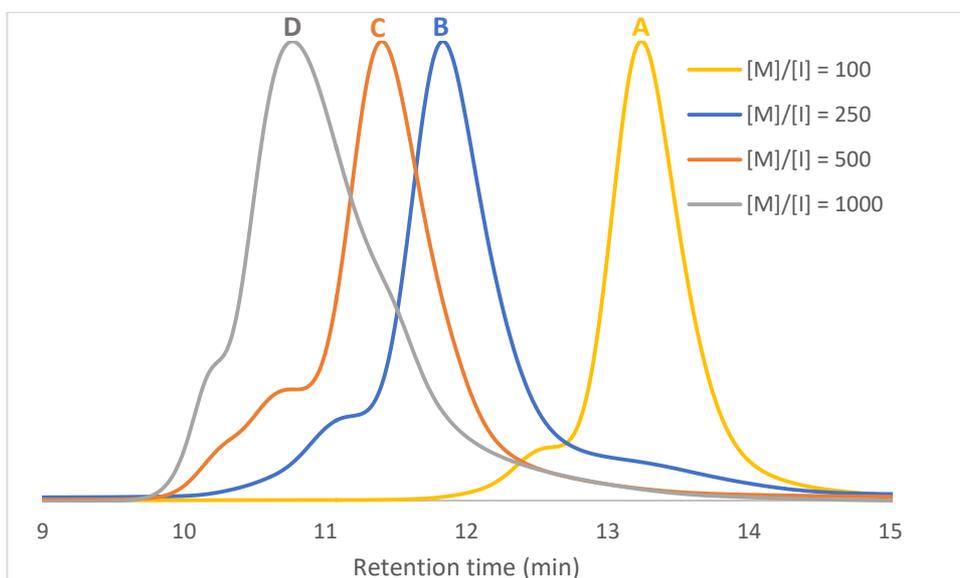


Figure S18. SEC traces of crude polymers **PM1o** obtained by ROMP of **M1o** in DCM at 25 °C using **G3'** as the initiator with an initial monomer concentration of 0.05 mol.L⁻¹ and an initial concentration ratio $[\mathbf{M1o}]_0/[\mathbf{G3'}]_0$ (A) = 100 for a reaction time of 10 min (Table 1, run 4), (B) = 250 for a reaction time of 15 min (Table 1, run 5), (C) = 500 for a reaction time of 20 min (Table 1, run 6), and (D) = 1000 for a reaction time of 30 min (Table 1, run 7).

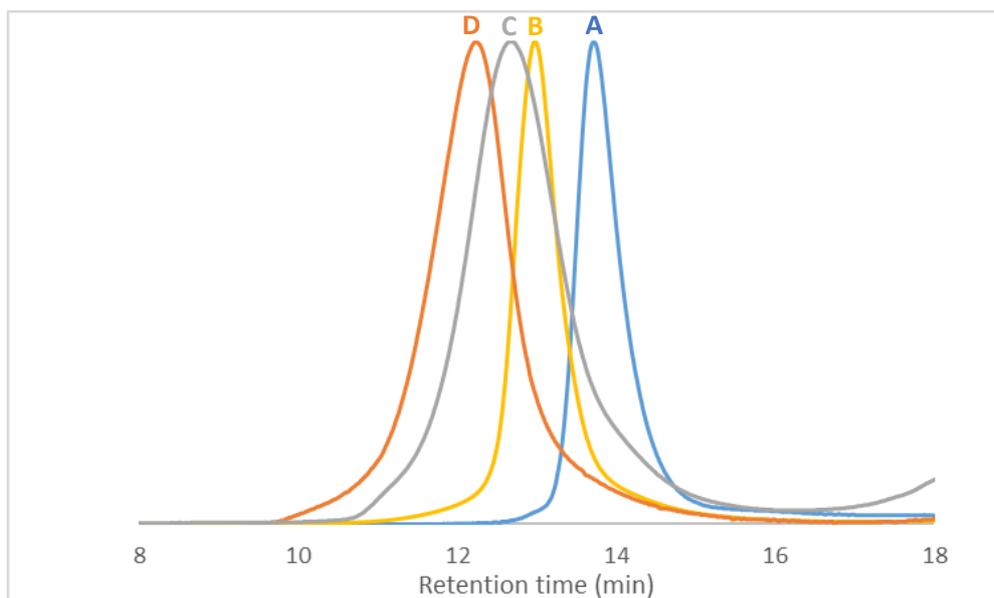


Figure S19. SEC traces of crude polymers **PM_{2N}** obtained by ROMP of **M_{2N}** in DCM at 25 °C using **G3'** as the initiator with $[\mathbf{M}_{2N}]_0/[\mathbf{G3}']_0$ (A) = 100 for a reaction time of 10 min (Table 1, run 8), (B) = 250 for a reaction time of 15 min (Table 1, run 9), (C) = 500 for a reaction time of 20 min (Table 1, run 10), and (D) = 1000 for a reaction time of 90 min (Table 1, run 11).

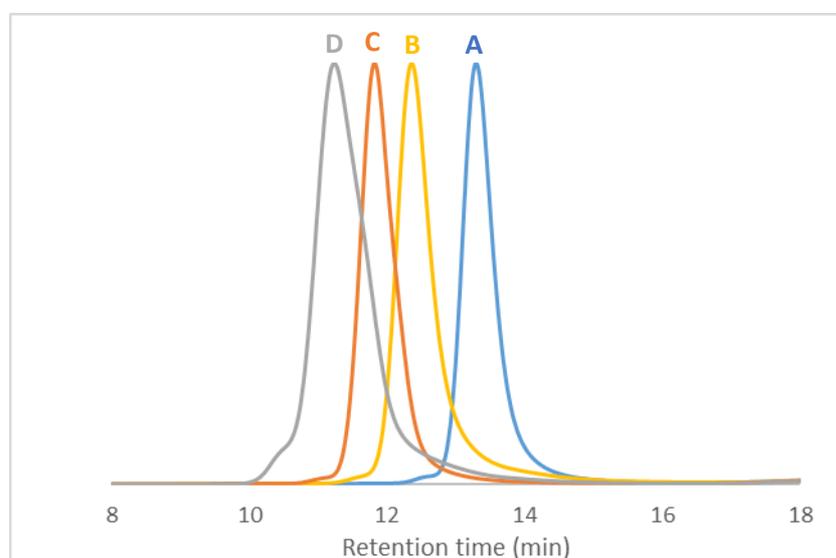


Figure S20. SEC traces of crude polymers **PM_{2O}** obtained by ROMP of **M_{2O}** in DCM at 25 °C using **G3'** as the initiator with $[\mathbf{M}_{2O}]_0/[\mathbf{G3}']_0$ (A) = 100 for a reaction time of 10 min (Table 1, run 12), (B) = 250 for a reaction time of 15 min (Table 1, run 13), (C) = 500 for a reaction time of 20 min (Table 1, run 14), and (D) = 1000 for a reaction time of 30 min (Table 1, run 15).

Synthesis of *exo*-5-norbornene-2,3-dicarboximido-*N*-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine)

(M4). *cis*-5-Norbornene-*exo*-2,3-dicarboxylic anhydride (0,7998 g; 4,9 mmoles) and 4-amino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine (0,7654 g; 4,9 mmoles) were dissolved in dry toluene (15 mL) in a 25 mL round bottom flask equipped with a magnetic stirrer, a reflux condenser and a rubber septum. TEA (0.1 mL; 0.72 mmoles) was added dropwise at room temperature under argon. The resulting mixture was kept stirring for 3 days at reflux. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product was diluted in DCM (20 mL) and then washed with a 0.1N HCl solution, deionized water and brine. The organic layer was dried over anhydrous MgSO₄, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to obtain **M4** (1.3523 g; 87.2%) as a white powder. ¹H NMR (400.16 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6.29 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H, CH=CH), 4.38 (s, 1H, N-CH), 3.26 (s, 2H, =CH-CH), 2.60 (s, 2H, =CH-CH-CH), 2.40 (t, *J* = 12.5 Hz, 1H, N-C-CHH), 2.24 (s, 1H, N-CH₃), 1.48 (dd, ³*J* = 9.8 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1H, CHCHHCH), 1.38 (dd, ³*J* = 12.4 Hz, ²*J* = 3.6 Hz, 1H, N-C-CHH), 1.25 (dd, ³*J* = 9.8 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H, CHCHHCH), 1.16 (s, 6H, C(CH₃)CH₃), 1.07 (s, 6H, C(CH₃)CH₃) (Figure S21). FT-IR (ν cm⁻¹): 2966 (ν C-H alkane), 1692 (ν C=O imide), 731 (γ C-H alkane), 638 (γ C-H alkene). HRMS (CI-Na⁺). Calcd for C₁₉H₂₈N₂O₂ + Na⁺: 339.2043; found: 339.2042.

Poly[5-norbornene-2,3-dicarboximido-*N*-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine)] (PM4). Light brown powder. [M₄]₀/[G₃']₀ = 100; conversion: 100%; $\overline{M}_{n,SEC} = 16\,900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; *D* = 1.21. ¹H NMR (400.16 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 5.80-5.40 (bs, 2H, CH=CH), 4.35 (bs, 1H, N-CH), 3.50-2.57 (bs, 4H, =CH-CH), =CH-CH-CH), 2.50-1.87 (bs, 4H, N-CH-CHH, N-CH₃), 1.83-0.75 (bs, 9H, CH-CH₂-CH, N-CH-CHH, C(CH₃)₂).

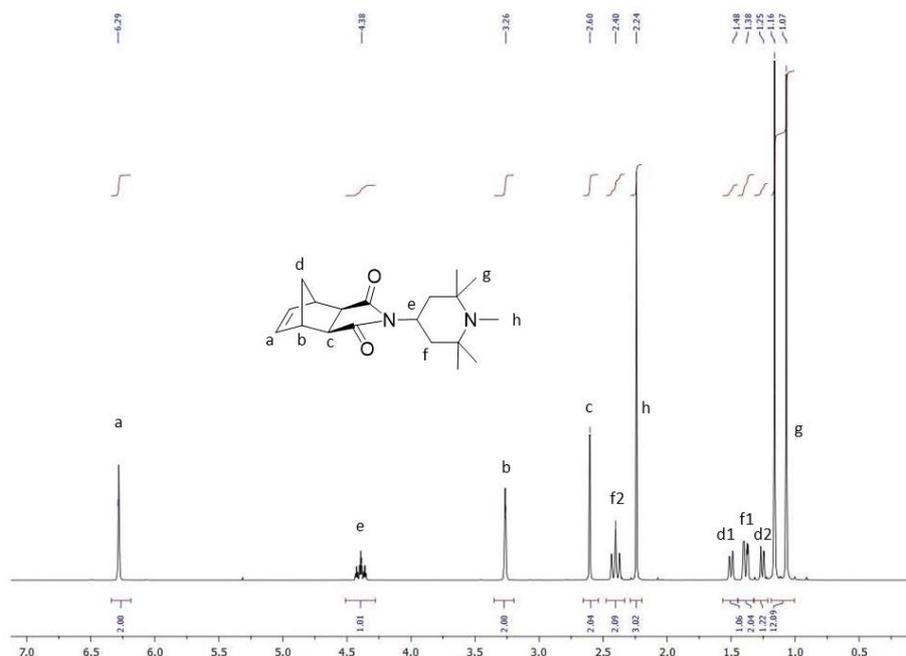


Figure S21. ¹H NMR spectrum of M4 in CDCl₃

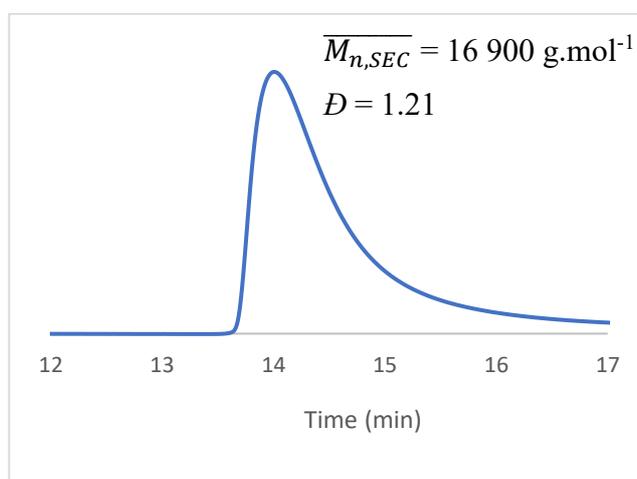


Figure S22. SEC trace of crude PM4 obtained by ROMP of M4 in DCM at 25 °C using G3' as the initiator with an initial monomer concentration of 0.05 mol.L⁻¹ and an initial concentration ratio [M4]₀/[G3']₀ = 100 for a reaction time of 15 min.

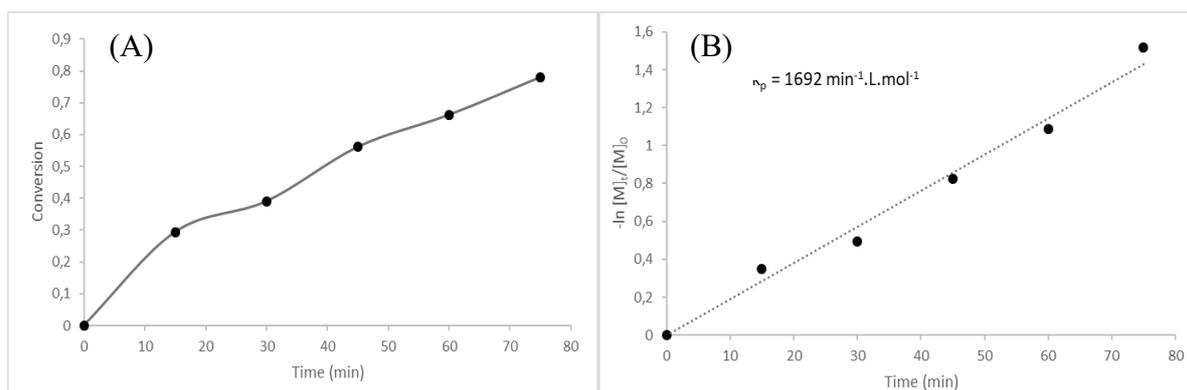


Figure S23. (A) Conversion of **M3** versus reaction time. (B) Kinetic plot $-\ln([M]_t/[M]_0)$ versus reaction time for ROMP of **M3** using **G3'** as the initiator with an initial monomer concentration of $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and a $[M]_0/[I]_0$ ratio of 100 at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ in DCM.

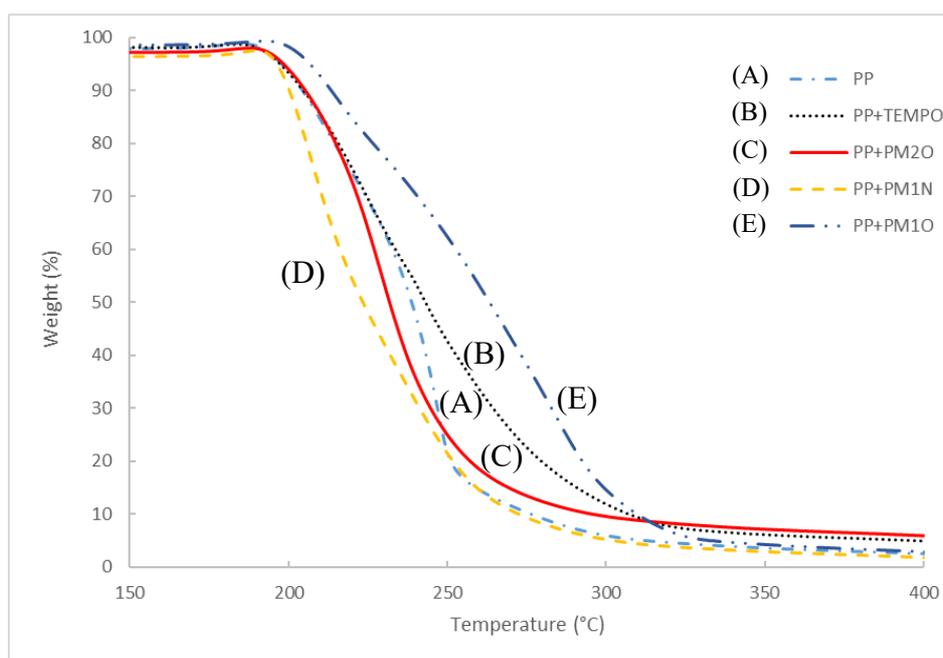


Figure S24. Thermo-Gravimetric Analyses (TGA) curves of (A) virgin PP (dotted dashed line), (B) PP/TEMPO (dotted line), (C) PP/ **PM2O** (full line), (D) PP/ **PM1N** (dashed line), and PP/ **PM1O** (double-dotted dashed line).

Chapitre IV

Polynorbornene-*g*-poly(ethylene oxide) through the
combination of ROMP
and nitroxide radical coupling reactions

Chapitre IV – Polynorbornene-*g*-poly(ethylene oxide) through the combination of ROMP and nitroxide radical coupling reactions

Introduction	150
I/ Experimental Section.....	153
II/ Results and discussion	158
II-1. Synthesis of polynorbornene- <i>g</i> -poly(ethylene oxide) <i>via</i> the grafting-onto method.....	158
II-2. Synthesis of polynorbornene- <i>g</i> -poly(ethylene oxide) <i>via</i> the grafting-through method	160
II-3. Thermal properties	164
II-4. Self-assembly in aqueous solution.	166
Conclusion.....	167
References	169
Electronic Supporting Information.....	173

Polynorbornene-*g*-poly(ethylene oxide) through the combination of ROMP and nitroxide radical coupling reactions

Clémence Nicolas, Wenhao Zhang, Émilie Choppé, Laurent Fontaine, Véronique Montembault**

Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) - UMR 6283 CNRS, Le Mans
Université, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

* Address correspondence to:

Laurent Fontaine: laurent.fontaine@univ-lemans.fr; Véronique Montembault:
veronique.montembault@univ-lemans.fr

Keywords: polynorbornene-*g*-poly(ethylene oxide), grafted copolymer, ring-opening metathesis polymerization, nitroxide radical coupling, grafting-through, grafting-onto.

Abstract

Grafting-onto and grafting-through strategies for preparing polynorbornene-*g*-poly(ethylene oxide)s (PNB-*g*-PEO) have been developed through a combination of ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and nitroxide radical coupling (NRC). 2-Bromoisobutyrate-functionalized poly(ethylene oxide) monomethyl ether 2000 (PEO₄₅-Br) was successfully anchored on a 2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxy (TEMPO)-containing polynorbornene backbone of number-average degree of polymerization (\overline{DP}_n) of 100 through the grafting-onto strategy, resulting in PNB-*g*-PEO with a grafting yield ranging from 79 to 90%. ROMP of ω -*exo*-norbornenyl PEO₄₅ monomethyl ether macromonomer issued from NRC between a nitroxide-functionalized norbornene and PEO₄₅-Br has allowed to reach a well-defined bottlebrush copolymer with a backbone \overline{DP}_n of 100 while retaining a low dispersity of 1.09. The effect of the grafting-onto *versus* grafting-through strategy and, consequently, of the grafting density, was investigated by thermal analyses and self-assembly properties of the PNB₁₀₀-*g*-PEO₄₅.

Introduction

The development of living polymerization processes combined with click chemistry has allowed to prepare various well-defined graft copolymers with enormous versatility in their end- or side-groups.¹⁻³ Graft copolymers offer the unique possibility of tailoring materials properties through their structures that can be modified, such as the nature of the polymer backbone and composition, and the grafting density.^{4,5} Such versatility expands their scope to new applications that are not attainable with linear polymers.⁶ Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) using ruthenium-based catalysts has emerged as an effective chemistry to design advanced macromolecular architectures owing to the orthogonality of ROMP toward reversible deactivation radical polymerizations (RDRP) and click chemistry reactions.⁷⁻⁹ Therefore, ROMP is nowadays a widely used method to synthesize brush copolymers by taking advantage of the release of enthalpy from cyclic “ROMP-able” (macro)monomers.¹⁰ Numerous works have reported the synthesis of grafted copolymers from (macro)monomers with a “ROMP-able” functionality by combination of RDRP and/or click chemistry reaction, such as click copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC), thiol-ene, and Diels-Alder (DA) reaction.^{7,11-13} ROMP also appears to be a suitable living polymerization process to be combined with nitroxide radical coupling (NRC) as the direct polymerization of nitroxide-containing monomers by RDRP cannot be realized.¹⁴ NRC is a coupling reaction between a radical generated from a carbon-halogen bond in the presence of metal catalyst and conjugates and the 2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxyl (TEMPO) group resulting in the formation of an alkoxyamine linkage with high efficiency.¹⁵ Even if ROMP of TEMPO-containing norbornenes has been widely reported in the literature for organic-electroactive materials¹⁶⁻¹⁷ or electron paramagnetic resonance (EPR) probes¹⁸⁻²⁰, only a few works have been reported on the combination of ROMP and NRC to design graft copolymers. Complex architectures such as heterograft brush copolymers have been obtained from a ROMP-generated polyoxanorbornene

of number-average degree of polymerization (\overline{DP}_n) ranging from 9 to 20 with bromide pendant groups and TEMPO-functionalized polymers according to a grafting-onto strategy, with an efficiency ranging from 56 to 97%.²¹⁻²⁶ While this work was in progress, the grafting-through strategy has been used to synthesize brush polynorbornenes with a backbone of \overline{DP}_n up to 400 with polyacrylates and polystyrene grafts of \overline{DP}_n up to 40 from macromonomers obtained by a sequential atom transfer radical polymerization (ATRP)-NRC strategy between a norbornene-functionalized nitroxide radical and the halide chain end of ATRP polymers.²⁷

Polyoxanorbornene-*g*-poly(ethylene oxide) have already been synthesized according to the grafting-through strategy from oxanorbornenyl-functionalized poly(ethylene oxide) (PEO) macromonomers obtained by CuAAC.²⁸⁻²⁹ For example, a range of oxanorbornenyl-functionalized poly(ethylene oxide) with a PEO length ranging from 500 and 5000 g/mol was synthesized. The macromonomers polymerization allows to obtain a series of polyoxanorbornene-*g*-PEO with a backbone \overline{DP}_n ranging from 10 and 100.²⁸ More recently, oxanorbornenyl-bis-functionalized PEO was described and polymerized by ROMP. A polymer with grafts having a \overline{DP}_n of 12 and a backbone of $\overline{DP}_n = 8$ was obtained.²⁹ Polynorbornene-*g*-PEO and polyoxanorbornene-*g*-PEO have already been synthesized according to the grafting onto strategy from polynorbornene and poly(oxa)norbornene respectively obtained by CuAAC²⁹ and NRC.²⁴ However, only low PEO molar masses grafts were reported up to now: polynorbornene-*g*-PEO brush copolymers were synthesized with a backbone \overline{DP}_n of 10 and 200 with PEO grafts with 11 repeating units.²⁹ A polyoxanorbornene-*g*-PEO was obtained by the reaction between a bromide-functionalized polyoxanorbornene with a \overline{DP}_n of 20 and a TEMPO-functionalized PEO of $\overline{DP}_n = 11$ with a quantitative grafting yield.²⁴

In this paper, we report the synthesis of polynorbornene (PNB)-*g*-PEO bottlebrush copolymers using a combination of ROMP and NRC click chemistry reaction. Two synthetic

pathways have been investigated. The grafting-onto strategy was to anchor PEO grafts on a TEMPO-containing polynorbornene by NRC. The grafting-through strategy was developed by the ROMP of a new ω -*exo*-norbornenyl PEO monomethyl ether macromonomer synthesized by NRC between a TEMPO-containing norbornene and a bromoisobutyrate-terminated PEO. In contrast with previous works that used the grafting-onto strategy,^{21,23-25} herein the nitroxide moiety is anchored onto the polymer backbone and reacts with bromide-functionalized PEO. Thermal and self-assembly properties of the resulting PNB-*g*-PEO have been studied and results have been compared according to the grafting density and the synthetic route. The method reported in this work uses commercially available PEO graft precursors and thus, precludes the need for anionic polymerization of ethylene oxide.

Experimental Section

General Characterization. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker AC-400 spectrometer operating at 400.16 MHz for ^1H NMR and 100.62 MHz for ^{13}C NMR. The coupling constants and chemical shifts are reported in hertz (Hz) and parts per million (ppm) relative to deuterated solvent resonances, respectively. The molar masses (number-average molar mass \overline{M}_n , weight-average molar mass \overline{M}_w) and dispersity ($D = \overline{M}_w/\overline{M}_n$) values were measured by Size Exclusion Chromatography (SEC) using tetrahydrofuran (THF) as an eluent, and carried out using a system equipped with a Waters 2707 autosampler, with a guard column (Waters, Styragel, 20 μm Guard column, 30 x 4.6 mm) followed by two columns (Waters, 2 Styragel THF HR2+HR4, 300 x 7.8 mm) and with a Waters RI-2414 detector. The instrument operated at a flow rate of 1.0 mL.min $^{-1}$ at 35°C and was calibrated with narrow linear polystyrene (PS) standards ranging in molar mass from 580 g.mol $^{-1}$ to 483 000 g.mol $^{-1}$. Matrix-assisted Laser Desorption-Ionization Time Of Flight (MALDI-TOF) mass spectrometry analyses were performed on a Bruker Ultraflex II instrument equipped with a nitrogen laser operating at 337 nm, pulsed ion extraction source and reflectron. Spectra were recorded in the reflectron mode with an acceleration voltage of 25 kV and a delay of 10 ns. 500 single shot acquisitions were summed to give the spectra and the data were analyzed using Bruker FlexAnalysis and Polytools softwares. Samples were prepared by dissolving the matrix (*trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]-malononitrile, DCTB) in the solvent dichloromethane (DCM, 30 mg.mL $^{-1}$) and mixing with the polymer (10 mg.mL $^{-1}$) and the cationizing agent (sodium trifluoroacetate, NaTFA) in acetone (concentration 20 mg.mL $^{-1}$) in the ratio, sample:DCTB:NaTFA 1:20:1 v/v/v. Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements were performed on a TA Instruments Q100 connected to a computer in aluminum pans under nitrogen otherwise noted. Samples were heated from 20 °C to 100 °C, held at 100 °C for 20 min to erase any history effects, and then cooled to -80 °C, kept at -80 °C

for 5 min, and heated again to 200 °C at a heating rate of 5 °C.min⁻¹. Crystallization temperatures (T_c) were obtained from the cooling scan, while glass transition (T_g) and melting transition temperatures (T_m) were obtained from the second heating scan to avoid the influence of thermal history. ThermoGravimetric Analyses (TGA) were performed on a TA Instruments Q500 apparatus and the testing conditions were as follows: the chamber was purged at 30°C by nitrogen at a flow rate of 90 mL.min⁻¹ for 5 min and the sample was then heated at a heating rate of 10 °C.min⁻¹ from 30 °C up to 600 °C under a pure oxygen flow rate of 90 mL min⁻¹. Dynamic Light Scattering (DLS) measurements were performed on a Malvern Instruments Nanosizer fitted with a 4 mW He–Ne laser operating at 633 nm with an angle detection (173°). The data were processed using the CONTIN method of analysis. Individual measurements were made at 25 and 45 °C after an equilibration time of 2 min. The sample was prepared by dissolving copolymer in pure water (5 g·L⁻¹) and the solution was filtered using nylon membrane filter to 0.45 µm porosity. Transmission Electronic Microscopy (TEM) measurement was carried out using a JEOL2100 at an accelerating voltage of 120 kV. To prepare the TEM samples, a dilute aqueous solution (0.5% w/v) of copolymer was dropped onto a carbon-coated copper grid. Excess copolymer solution was gently removed using absorbent paper.

Materials. All the reagents used in this study were purchased from Sigma-Aldrich, unless otherwise noted. Copper (Cu(0), 99.99%), copper(I) bromide (Cu(I)Br, 99.99%), deuterated solvents (Euriso-top), *N,N*-dimethylformamide (DMF, 99.8%), ethyl vinyl ether (99%, Acros), neutral alumina and *N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA, 99%) were used as received. Pure water was obtained from a reverse-osmosis purification system and had a conductivity of 18.2 MΩ cm at 25 °C. Dichloromethane (DCM, HPLC grade, Fisher Chemical) was dried over a dry solvent station GT S100. Diethyl ether (technical grade) and methanol (technical grade) were freshly distilled before use. (1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-

2-imidazolidinylidene)dichloro- (phenylmethylene)bis(pyridine)ruthenium³⁰ (**G3'**), 2-bromoisobutyrate-functionalized poly(ethylene oxide) (PEO) monomethyl ether 2000³¹ (**PEO₄₅-Br**, \overline{M}_n^{MALDI} (PEO₄₅-Br) = 2 161 g.mol⁻¹), and *exo*-5-norbornene-2,3-dicarboximido-*O*-(TEMPO)butamide³² (**1**) were synthesized according to literature procedures.

Synthesis of ω -*exo*-norbornenyl PEO monomethyl ether macromonomer (**M1**) through radical coupling.

In a dry Schlenk tube equipped with a stir bar, **PEO₄₅-Br** (0.231 g; 0.11 mmol), **1** (68 mg; $n_{\text{nitroxide}} = 0.17$ mmol), PMDETA (29 mg; 0.17 mmol), Cu(0) (13 mg; 0.17 mmol) were mixed in DMF (10 mL). The Schlenk tube was capped with a rubber septum and degassed by 3 freeze-pump-thaw cycles. The solution was frozen again and, under argon, Cu(I)Br (24 mg; 0.17 mmol) was added into the Schlenk tube. The Schlenk tube was degassed immediately by a freeze-pump-thaw cycle then filled with argon. The reaction mixture was stirred in an oil bath at 25°C for 24h. DMF was removed under reduced pressure. The solid was dissolved in DCM and passed through a neutral alumina column. The solution was then precipitated in cold diethyl ether, filtered and dried out during one night under reduced pressure.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6.29 (s, 2H, CH=CH), 5.01 (t, $J = 11.4$ Hz, 1H, C(O)-O-CH), 4.37 (s, 2H, C(O)-O-CH₂-CH₂), 3.45-3.83 (m, 180H, N-CH₂ and O-CH₂-CH₂-O-(CH₂-CH₂-O)₄₄-CH₃), 3.38 (s, 3H, O-CH₃), 3.28 (s, 2H, =CH-CH), 2.68 (s, 2H, =CH-CH-CH), 2.28 (t, $J = 11.4$ Hz, 2H, CH₂-C(O)O), 1.90 (m, 10H, O-C-(CH₃)₂, CH₂CH₂C(O)O and CH-(CHH)₂), 1.52 (m, 3H, CHCHHCH and CH-(CHH)), 1.20 (m, 7H, CHCHHCH and N(C-CH₃CH₃)₂) 1.04 (s, 6H, N-(C-CH₃CH₃)₂) (Fig. 2A). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 178 ((C(O))₂-N), 175 (CH₂-CH₂-C(O)O), 172 (C-C(O)O-CH₂), 138 (CH=CH), 81 (N-O-C(CH₃)₂), 72 (CH₂-O-CH₃), 71 (O-(CH₂-CH₂-O)₄₃-CH₂-CH₂-O-CH₃), 69 (C-C(O)O-CH₂-CH₂), 67 (C-C(O)O-CH₂-CH₂), 64 (CH₂-C(O)O-CH), 60 (C-N-O), 59 (CH₂-O-CH₃), 48 (CH=CH-CH-CH₂), 45 (CH=CH-CH), 44.5 (C(O)O-CH(CH₂)₂), 42 (CH=CH-CH-CH₂), 38 (N-CH₂), 33 (N-

(C(CH₃CH₃)₂), 32 (CH₂-C(O)O), 24 (N-(C(CH₃CH₃)₂), 23 (CH₂-CH₂-C(O)O), 21 (N-O-C(CH₃)₂) (Fig. S2 in the Supporting Information).

General procedure for ROMP. In a typical experiment, a dry Schlenk tube was charged with the desired quantity of (macro)monomer and a stir bar. The Schlenk tube was capped with a rubber septum, and the desired quantity of degassed anhydrous DCM by freeze-pump-thaw cycles was added *via* a syringe to obtain a homogeneous solution ($[(\text{macro})\text{monomer}]_0 = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$). The Schlenk tube was immersed in an oil bath preset at 25°C and was stirred under argon for 10 min. A stock solution of catalyst **G3'** in degassed anhydrous DCM ($[\text{G3}']_0 = 5\text{--}7 \text{ mmol.L}^{-1}$) was prepared in a separate vial. The desired quantity of catalyst **G3'** was injected quickly into the monomer solution to initiate the polymerization (initial reaction time, $t = 0$). The reaction mixture was stirred from 10 min to 1h30 and polymerizations were quenched by adding two drops of ethyl vinyl ether. Aliquots of reaction mixture were taken, solvent was then removed under reduced pressure for further for ¹H NMR spectroscopy analysis and SEC measurements to determine number-average molecular weight ($\overline{M}_{n,SEC}$) and dispersity (D). The final reaction mixture was then diluted in DCM and precipitated into 20 mL of stirred cold diethyl ether/methanol (1:1), filtered and dried overnight under reduced pressure. The recovered polymer was then analyzed by ¹H NMR spectroscopy and SEC.

Poly[5-norbornene-2,3-dicarboximido-*O*-(TEMPO)butamide] (P1). Brown solid. $[\mathbf{1}]_0/[\text{G3}']_0 = 100$ (Table 1, run 1); conversion: 99%; $\overline{M}_{n,SEC} = 39\,700 \text{ g.mol}^{-1}$; $D = 1.08$. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 5.78 (bs, 2H, CH=CH, *trans*), 5.55 (bs, 2H, CH=CH, *cis*), 4.14 (bs, 1H, C(O)O-CH), 3.53 (bs, 2H, N-CH₂), 3.09 (bs, 2H, =CH-CH), 2.75 (bs, 2H, =CH-CH-CH), 2.31 (bs, 2H, CH₂-C(O)O), 1.92 (bs, 2H, CH₂-CH₂-COO), 1.62 (bs, 1H, CH-CHH-CH), 1.23 (bs, 17H, CHCHHCH, C(CH₃)₂, O-CH-CH₂) (Fig. S3 in the Supporting Information).

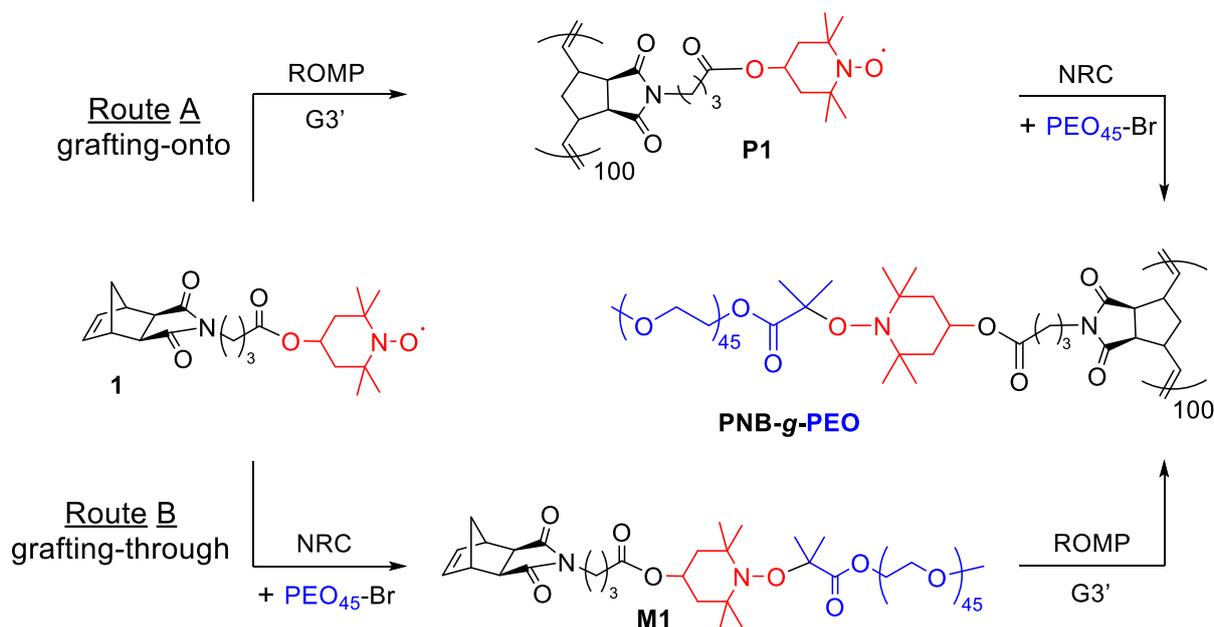
Polynorbornene-*g*-PEO from M1 through ROMP (PNB-*g*-PEO_(through)). Green solid. $[M1]_0/[G3^*]_0 = 100$ (Table 1, run 2); conversion: 99%; $\overline{M}_{n,SEC} = 72\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $D = 1.10$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 5.35-5.90 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 5.01 (t, $J = 11.4$ Hz, 1H, C(O)-O-CH), 4.37 (s, 2H, C(O)-O- CH_2 - CH_2), 3.45-3.83 (m, 180H, N- CH_2 and O- CH_2 - CH_2 -O-(CH_2 - CH_2 -O)₄₄- CH_3), 3.38 (s, 5H, =CH-CH, and O- CH_3), 2.20-2.40 (m, 4H, CH_2 -C(O)O and =CH-CH-CH), 1.90 (m, 10H, O-C(CH_3)₂, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)O}$ and CH(CHH)₂), 1.52 (m, 3H, CHCHHCH and CH(CHH)₂), 1.20 (m, 7H, CHCHHCH and N-C(CH_3CH_3)) 1.04 (s, 6H, N-(C(CH_3CH_3))) (Fig. 2B).

Synthesis of polynorbornene-*g*-PEO from P1 through radical coupling (PNB-*g*-PEO_(onto)).

In a dry Schlenk tube equipped with a stir bar, **PEO₄₅-Br** (0.392 g; 0.187 mmol), **P1** (50 mg; $n_{\text{nitroxide}} = 1.24\ \mu\text{mol}$), PMDETA (31.9 mg; 0.187 mmol), and Cu(0) (14.3 mg; 0.187 mmol) were mixed in DMF (10 mL). The Schlenk tube was capped with a rubber septum and degassed by 3 freeze-pump-thaw cycles. The solution was frozen again and, under argon, Cu(I)Br (24 mg; 0.17 mmol) was added in the Schlenk tube. The Schlenk tube was degassed immediately by a freeze-pump-thaw cycle then filled with argon. The reaction mixture was stirred in an oil bath at 25°C for 24h. DMF was removed under reduced pressure. The solid was diluted in DCM and passed through a neutral alumina column. This solution was then precipitated in cold diethyl ether, filtered and dry out during one night under reduced pressure. Brown plastic. $[M1]_0/[G3^*]_0 = 100$ (Table 2, run 2); conversion: 90%; $\overline{M}_{n,SEC} = 82\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $D = 1.07$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 5.35-5.90 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 5.01 (t, $J = 11.4$ Hz, 1H, C(O)-O-CH), 4.37 (s, 2H, C(O)-O- CH_2 - CH_2), 3.45-3.83 (m, 180H, N- CH_2 and O- CH_2 - CH_2 -O-(CH_2 - CH_2 -O)₄₄- CH_3), 3.38 (s, 5H, =CH-CH and O- CH_3), 2.20-2.40 (m, 4H, CH_2 -C(O)O and =CH-CH-CH), 1.90 (m, 10H, O-C(CH_3)₂, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)O}$ and CH(CHH)₂), 1.52 (m, 3H, CHCHHCH and CH(CHH)₂), 1.20 (m, 7H, CHCHHCH and N-C(CH_3CH_3)) 1.04 (s, 6H, N-(C(CH_3CH_3))) (Fig. S4 in the Supporting Information).

Results and discussion

Synthesis of polynorbornene-*g*-poly(ethylene oxide) via the grafting-onto method. The 2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxy (TEMPO)-containing norbornene monomer (**1**) was prepared in two steps from *cis*-5-norbornene-*exo*-2,3-dicarboxylic anhydride according to a literature procedure.³² **1** was then polymerized to generate **P1** via the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) mechanism, using a controlled monomer-to-Grubbs' third-generation catalyst (**G3'**) molar ratio of 100 to achieve a TEMPO-containing polynorbornene (Route A, Scheme 1) with a number-average molar mass (\overline{M}_n) of 39 700 g.mol⁻¹ as determined by steric exclusion chromatography (SEC) in tetrahydrofuran (THF) against polystyrene (PS) standards. Furthermore, **P1** displays a monomodal distribution with a narrow dispersity (*D*) value of *D* = 1.08 (Table 1, run 1 and Figure 1A).



Scheme 1. Syntheses of PNB-*g*-PEOs via the grafting-onto and grafting-through strategies.

2-Bromoisobutyrate-functionalized poly(ethylene oxide) (PEO) monomethyl ether 2000³¹ (**PEO₄₅-Br**) was reacted with **P1** in *N,N*-dimethylformamide (DMF) at 25°C for 24h using Cu(0)/Cu(I)Br/*N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) catalyst condition.

The average grafting efficiency of nitroxide radical coupling (NRC) of **PEO**₄₅-**Br** to the backbone of **P1** was calculated from the integrals of the peaks assigned to the alkene protons of the polynorbornene backbone at $\delta = 5.35$ - 5.90 ppm (labeled a, Figure S4 in the Supporting Information) and the CH₂ protons of the PEO chain located near the ester group at $\delta = 4.37$ ppm (labeled q, Figure S4 in the Supporting Information). The NRC efficiency was founded to reach 90% for a polynorbornene backbone of \overline{DP}_n of 100 (Table 2). The copolymer was characterized by SEC. Figure 1B shows the corresponding SEC trace, in which monomodal peak shape was preserved and the peak position shifted completely to the high molar mass direction comparing to that of **P1** (Figure 1A).

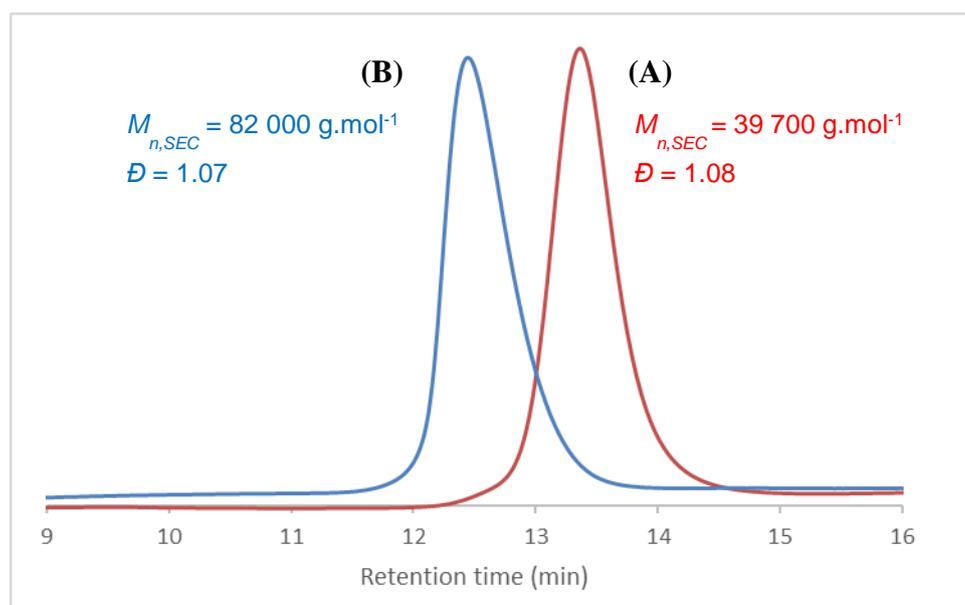


Figure 1. SEC traces for the (A) **P1** obtained by ROMP of **1** initiated by **G3'** using a **1**-to-**G3'** molar ratio of 100 (Table 1, run 1) and (B) **P1-g-PEO**_{45(onto)} (Table 2, run 2).

Table 1. Characteristics of the polymers obtained from ROMPs of TEMPO-containing norbornenyl (macro)monomers in DCM at 25°C, using **G3'** initiator with a (macro)monomer-to-initiator molar ratio of 100.^{a)}

Run	(Macro)monomer	Reaction time (h)	Conv. ^{b)} (%)	$\overline{M}_{n,calc}$ ^{c)} (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n,SEC}$ ^{d)} (g.mol ⁻¹)	\mathcal{D} ^{d)}
1	1	0.167	99	40 001	39 700	1.08
2	M1	1.5	99	248 500	72 400	1.10

^{a)} Results are representative of at least duplicated experiments. ^{b)} The (macro)monomer conversions were determined by comparing the integrations of alkene protons of the norbornene at $\delta = 6.29$ ppm and the alkene protons of polymers at $\delta = 5.35$ - 5.90 ppm from ¹H NMR spectra of the crude mixtures. ^{c)} $\overline{M}_{n,calc} = ([M]_0/[I]_0) \times M_{(M)M} \times \text{conv.} + M_{\text{extr.}}$ with **1** = 403 g.mol⁻¹, **M1** = 2 564 g.mol⁻¹, and $M_{\text{extr.}} = 104$ g.mol⁻¹. ^{d)} Determined by SEC in tetrahydrofuran (THF) using a RI detector, calibrated with linear polystyrene (PS) standards.

Synthesis of polynorbornene-*g*-poly(ethylene oxide) via the grafting-through method. A norbornenyl-functionalized PEO (**M1**, Route B, Scheme 1) of $\overline{M}_{n,SEC} = 3\,700$ g.mol⁻¹ and $\mathcal{D} = 1.04$ was synthesized by NRC of **1** with **PEO₄₅-Br** according to the same operating conditions used in the grafting-onto route. As characterized by ¹H NMR spectroscopy, quantitative NRC is demonstrated by the downfield shift of the resonance from $\delta = 4.18$ ppm in **1** (labeled j in Figure S1 in the Supporting Information) to $\delta = 5.01$ ppm in **M1** (labeled j in Figure 2A) assigned to the methine group near the ester group due to the newly formed alkoxyamine with the theoretically predicted intensity when compared with that of the norbornene alkene protons at 6.29 ppm (labelled a in Figure 2A).

The Matrix Assisted Laser Desorption and Ionization Time Of Flight (MALDI-TOF) mass spectrum of **M1** displayed three distributions with a constant mass difference of 44 between each signal, indicating the signals were assignable to the PEO homologues (calculated value = 44.03 g.mol⁻¹) (Figure S5 in the Supporting Information). Nevertheless, the two main series seem to be ascribed to the fragmentation of the alkoxyamine³³ caused by ionization. The peak at $m/z = 1990.177$ g.mol⁻¹ can be assigned to a PEO fragment with a number of repeating units of 42, a methyl at one chain-end and a hydroxyisobutyrate moiety and a sodium atom

responsible for ionization (calculated value = 1990.1536). The second series which differs by 16 mass units from the first series is then assignable to a PEO fragment with a number of repeating units of 42, a methyl at one chain-end and an isobutyrate moiety and a sodium atom responsible for ionization ($m/z = 1974.188$, calculated value = 1974.1586).

ROMP of **M1** was then conducted in the presence of **G3'** at a macromonomer-to-catalyst molar ratio of 100 (Table 1, run 2). The ROMP proceeded almost to completion as ascertained by the disappearance of the norbornene alkene protons at $\delta = 6.29$ ppm (labeled a in Figure 2A) and the concomitant appearance of the alkene protons of polymer at $\delta = 5.35$ – 5.90 ppm (labeled a_{cis/trans} in Figure S2B in the Supporting Information). The SEC chromatograms showed significantly narrow molecular weight distributions and unimodal traces. The SEC profile shifted to higher molar mass along with the macromonomer-to-catalyst molar ratio (Figure 3).

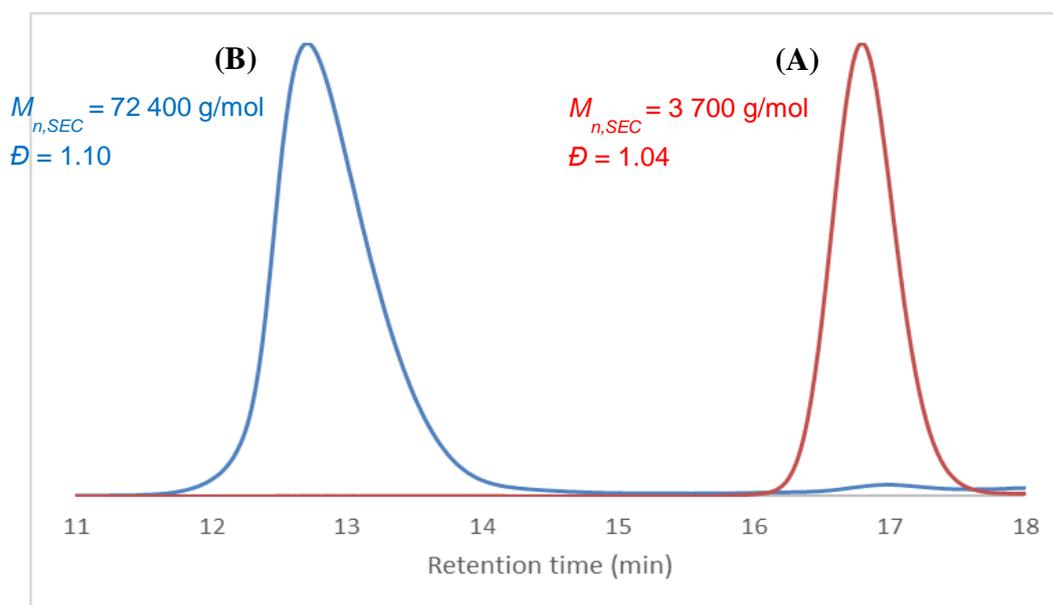


Figure 3. SEC traces for the (A) **M1**, (B) **PNB₁₀₀-*g*-PEO₄₅(through)** (Table 1, run 2)

The *cis/trans* ratio of the polynorbornene backbone of **P1** and the grafted copolymers obtained according to the grafting-onto and grafting-through strategies was calculated from the comparison of integrations of the signal related to protons of the double bond in *cis*-position at

$\delta = 5.54$ ppm (labeled a_{cis} , Figures 2A and S4 in the Supporting Information) and the signal related to protons of the double bond in *trans*-position at $\delta = 5.78$ ppm (labeled a_{trans} , Figures 2B and S4 in the Supporting Information). An almost equally *cis/trans* ratio was observed for **P1** backbone as already reported for PNB-*g*-PEO³⁴ and polyoxanorbornene-*g*-PEO²⁸ with a similar side PEO chain length.

Table 2. Characteristics of the copolymers obtained by NRC of **PEO₄₅-Br** to TEMPO-containing polynorbornene backbones in DMF at 25°C, using Cu(0)/Cu(I)Br/PMDETA catalyst condition.

Run	Polymer backbone			Grafted copolymer					
	$\overline{M}_{n,SEC}^a)$ (g.mol ⁻¹)	$D^a)$	<i>cis/trans</i> ^{b)}	Reaction time (h)	Conv. ^{c)} (%)	$\overline{M}_{n,calc}^d)$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n,SEC}^e)$ (g.mol ⁻¹)	$D^e)$	<i>cis/trans</i> ^{b)}
1	39 700	1.08	49/51	24	79	204 504	57 500	1.08	48/52
2	39 700	1.08	49/51	24	90	227 395	82 000	1.07	45/55

^{a)} Determined by SEC in tetrahydrofuran (THF) using a RI detector, calibrated with linear polystyrene (PS) standards. ^{b)} Determined by comparing the peak areas of H_{cis} and H_{trans} of the CH= groups of the backbone from ¹H NMR spectra of the grafted copolymer. ^{c)} The grafting efficiencies were determined by comparing the integrations of alkene protons of the polynorbornene backbone at $\delta = 5.35$ -5.90 ppm and the CH₂ protons of the PEO chain located near the ester group at $\delta = 4.37$ ppm from ¹H NMR spectra of the grafted copolymer. ^{d)} $\overline{M}_{n,calc} = \overline{M}_{n,calc}$ of the polymer backbone (reported in Table 1) + $(M_{PEO45-Br} - M_{Br}) \times conv. + M_{extr.}$ with $\overline{M}_n^{MALDI}(PEO_{45-Br}) = 2\ 161$ g.mol⁻¹, $M_{Br} = 80$ g.mol⁻¹, and $M_{extr.} = 104$ g.mol⁻¹. ^{e)} Determined by SEC in tetrahydrofuran (THF) using a RI detector, calibrated with linear polystyrene (PS) standards.

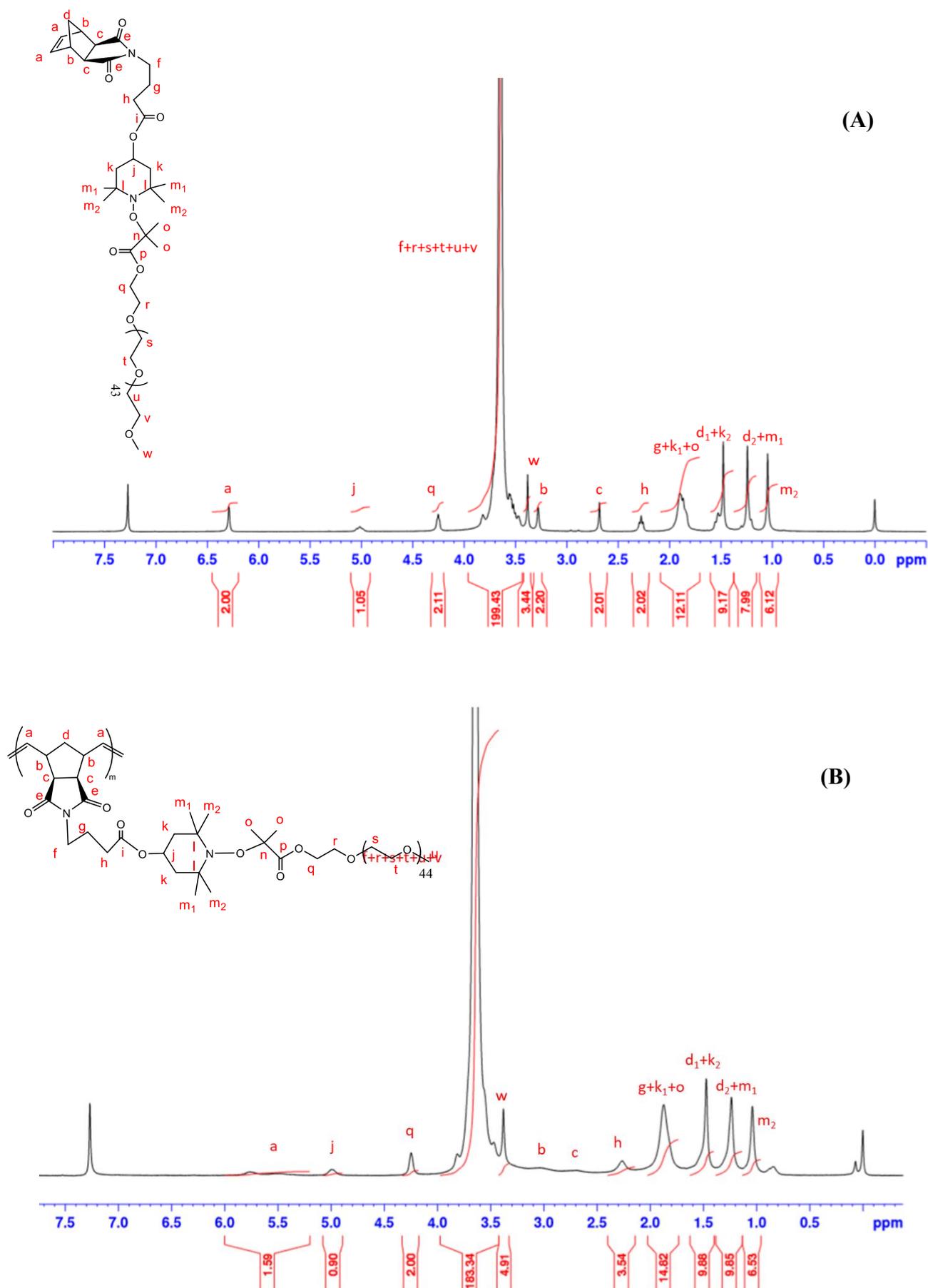


Figure 2. ¹H NMR spectra of (A) M1 and (B) PNB-*g*-PEO(through); solvent: CDCl₃.

Thermal properties. Graft copolymers and a commercially available PEO monomethyl ether (PEO₄₅) have been analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and the results are shown in Table 3 and Figure 4. Only the second heating was evaluated to exclude the influence of the thermal history of the samples.

Table 3. DSC and TGA results for PEO₄₅, P1, PNB_{100-g}-PEO_{45(onto)}, and PNB_{100-g}-PEO_{45(through)} graft copolymers

Run	Sample	T_c ^{a)} (°C)	ΔH_c ^{a)} (J.g ⁻¹)	T_m ^{b)} (°C)	ΔH_m ^{b)} (J.g ⁻¹)	χ_c ^{c)} (%)	T_{deg} ^{d)} (°C)	$T_{deg, 90\%}$ ^{e)} (°C)
1	PEO ₄₅	34	175	53	174	84	346	409
2	P1	- ^{f)}	- ^{f)}	- ^{f)}	- ^{f)}	- ^{f)}	220	- ^{g)}
3	PNB- <i>g</i> -PEO _{45(onto)}	27	163	50	164	79	293	515
4	PNB- <i>g</i> -PEO _{45(through)}	16	101	48	101	49	- ^{h)}	- ^{h)}

^{a)} The crystallization phase temperature (T_c) and the associated enthalpy (ΔH_c) were deduced from the second heating curve (heating rate of 10°C/min). ^{b)} The melting phase temperature (T_m) and the associated enthalpy (ΔH_m) were deduced from the second heating curve (heating rate of 10°C/min). ^{c)} Degree of crystallinity calculated by comparison with the reported enthalpy of fusion for the parent polymer crystal: $\chi_c = \Delta H_m / \Delta H_m$ 100% crystalline polymer, where ΔH_m 100% crystalline PEO = 206 J.g⁻¹.³⁸ ^{d)} Temperature at 5% mass loss determined by TGA. ^{e)} Temperature at 90% mass loss determined by TGA. ^{f)} P1 reticulation during the first heating cycle. ^{g)} No 90% mass loss at 600°C. ^{h)} Not performed.

The melting phase temperature (T_m) of both PNB-*g*-PEO around 50°C in the same range as the PEO (Table 3, run 1 vs runs 3 and 4) prevents glass phase transition temperature of the polynorbornene backbone from being observed.³⁵ The characteristics thermal temperatures of PNB-*g*-PEO graft copolymers are similar to those of PNB-*g*-PEO graft copolymers reported in the literature.^{36,37} The crystallinity values have been determined by comparing the enthalpy of fusion (ΔH_m) with the ΔH_m value for 100% crystalline PEO (ΔH_m , PEO = 206 J.g⁻¹).³⁸ For instance, PEO₄₅ had 84% crystallinity whereas the resulting PNB_{100-g}-PEO_{45(onto)} and PNB_{100-g}-PEO_{45(through)} showed about 79% and 49% crystallinity, respectively. The much lower

crystallinity for **PNB_{100-g}-PEO_{45(through)}** could originate from the crystallinity of **M1**, whose DSC analysis is in progress.

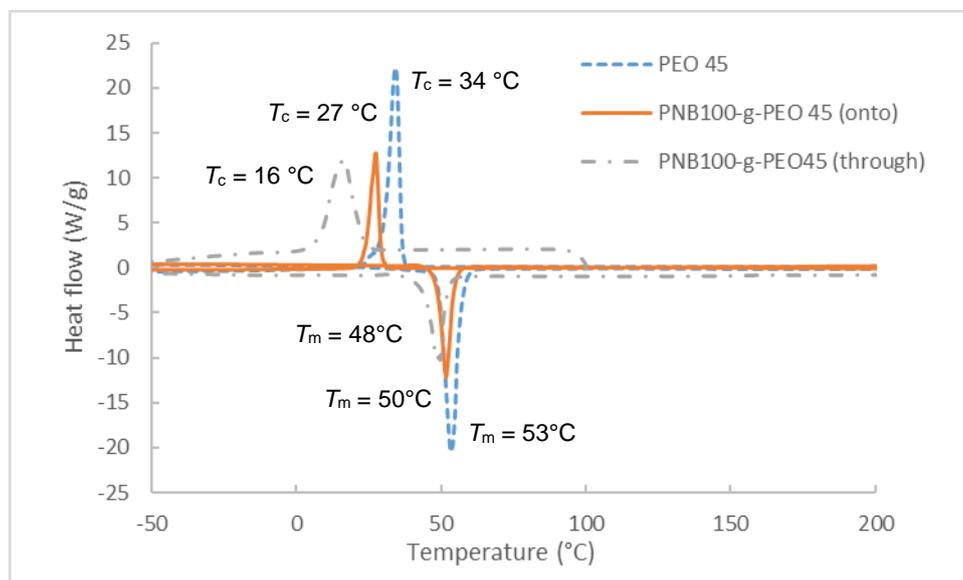


Figure 4. DSC curves of **PNB_{100-g}-PEO_{45(onto)}** (full line) (Table 3, run 3), **PNB_{100-g}-PEO_{45(through)}** (dashed dot line) (Table 3, run 4), and **PEO₄₅** (dashed line) (Table 3, run 1)

The thermal stability of **PEO₄₅**, **P1** and **PNB-*g*-PEO_(onto)** was studied by thermogravimetric analysis (TGA) (Table 4 and Figure S6 in the Supporting Information). Graft copolymer **PNB_{100-g}-PEO_{45(onto)}** shows an increase in thermal stability compared to the polynorbornene backbone **P1** with a 5% weight loss decomposition of 293 °C instead of 220 °C (Table 3, run 3 vs run 2). Such a behavior could be attributed to the strong intramolecular van der Waals interactions among the PEO side chains of the bottlebrush polymer.³⁹

Self-assembly in aqueous solution. Self-assembling properties of **PNB₁₀₀-*g*-PEO₄₅(through)** and **PNB₁₀₀-*g*-PEO₄₅(onto)** have been investigated by dynamic light scattering (DLS) with a concentration of 5 g/L in water (Figure 5). The DLS measurements with **PNB₁₀₀-*g*-PEO₄₅(through)** showed an unimodal size distribution of particles with a hydrodynamic diameter D_h of 123 nm and a polydispersity (PDI) of 0.203. The size distribution of particles formed from **PNB₁₀₀-*g*-PEO₄₅(onto)** sample is bimodal. The most intense particle population has a D_h of 100 nm and is assigned to particles formed by the grafted copolymer whereas the second population with a D_h of 18 nm could correspond to the free PEO. The hydrodynamic diameters of **PNB₁₀₀-*g*-PEO₄₅(onto)** and **PNB₁₀₀-*g*-PEO₄₅(through)** are of the same order of magnitude.

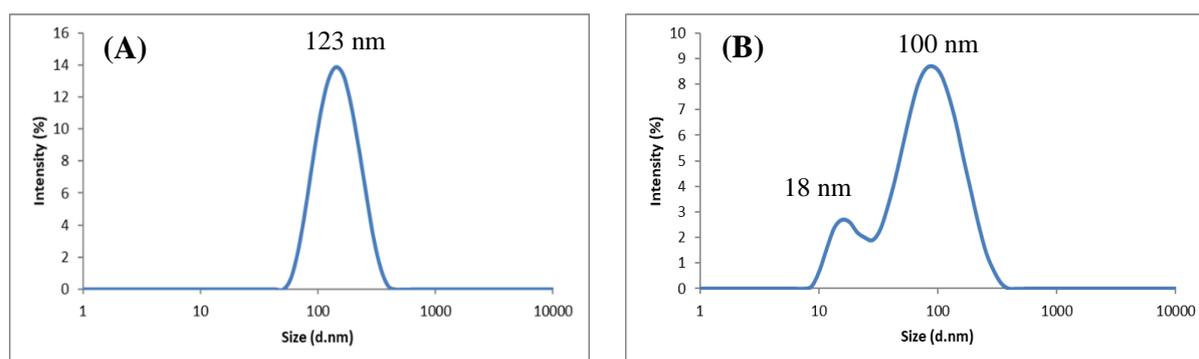


Figure 5. DLS intensity-average size distributions of (A) **PNB₁₀₀-*g*-PEO₄₅(through)** and (B) **PNB₁₀₀-*g*-PEO₄₅(onto)** in water at 25°C.

Characterization by transmission electron microscopy (TEM) of the particles in water confirms the formation of monodisperse spherical nanostructures with similar number-average diameters (D_{av}) of about 85 nm for **PNB₁₀₀-*g*-PEO₄₅(onto)** (Figures 6A and 6B) and about 81 nm for **PNB₁₀₀-*g*-PEO₄₅(through)** (Figure 6C) with a consistent size with the DLS study.

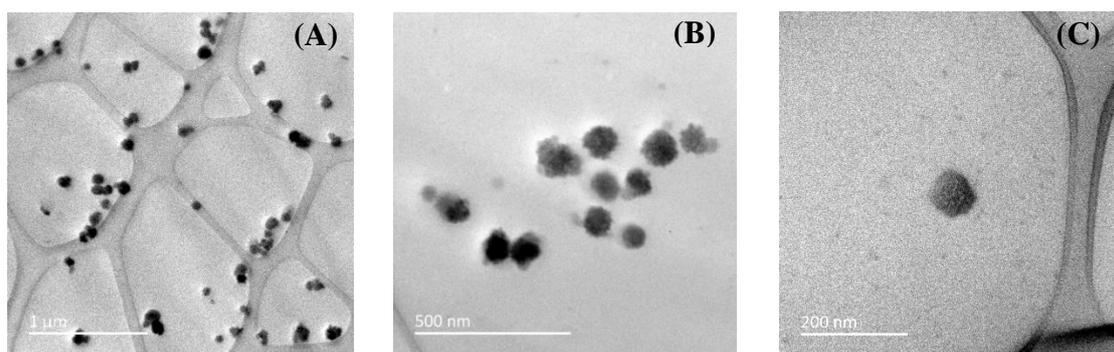


Figure 6. TEM images of (A) **PNB₁₀₀-g-PEO₄₅(onto)** (scale bar: 1 μ m), (B) **PNB₁₀₀-g-PEO₄₅(onto)** (scale bar: 500 nm) and (C) **PNB₁₀₀-g-PEO₄₅(through)** (scale bar: 200 nm).

Conclusion

Novel PNB-*g*-PEOs were prepared *via* combination of ROMP and NRC according the grafting-onto and the grafting through strategies. The grafting-onto strategy was the grafting of a **PEO₄₅-Br** on a TEMPO-containing polynorbornene by NRC, resulting in a grafted **PNB-*g*-PEO(onto)** with a grafting density of 90%. A norbornenyl-functionalized PEO macromonomer **M1** has been successfully synthesized by NRC between a TEMPO-containing norbornene and a **PEO₄₅-Br**. **G3'** catalyst-mediated “controlled”/living ROMP of **M1** *via* the grafting-through strategy led to a bottlebrush **PNB-*g*-PEO₄₅(through)** with a low D (1.10). The thermal analysis revealed the influence of the grafting density of the **PNB₁₀₀-g-PEO₄₅** on the degree of crystallinity of PEO grafts. The self-assembling properties of **PNB₁₀₀-g-PEO₄₅** in aqueous solution showed that both copolymers form monodisperse spherical particles with a similar diameter. It should be noted that alkoxyamine linkage is well-known to be thermally labile above 100°C. The resulting graft copolymers having such a dynamic linkage of side chains could thus be used for further nitroxide mediated polymerization to prepare more complex macromolecular architectures, that are not easily attainable by other techniques.

Acknowledgments. We thank Mireille Barthe and Clément Crouillebois for SEC analyses, Alexandre Bénard for SEC and MALDI-TOF analyses, and Sullivan Bricaud for NMR analyses. We thank Dr S. Piogé for helpful discussion.

Additional Supporting Information may be found in the online version of this article.

References

- (1) Akeroyd, N.; Klumperman, B. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 1207–1231.
- (2) Chun, F.; Huang, X. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2314–2323.
- (3) Iha, R. K.; Wooley, K. L.; Nyström, A. M.; Burke, D. J.; Kade, M. J.; Hawker C. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5620–5686.
- (4) Verduzco, R.; Li, X.; Pesek, S.L.; Stein, G. E. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2405–2420.
- (5) Pelras, T.; Mahon, C. S.; Müllner, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6982–6994.
- (6) Xie, G.; Martinez, M. R.; Olszewski, M.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski K. *Biomacromolecules* **2019**, *20*, 27–54.
- (7) Lowe, A. B.; Liu, M.; van Hensbergen, J. A.; Burford, R. P. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 391–404.
- (8) Nguyen, H. V.-T.; Gallagher, N. M.; Vohidov, F.; Jiang, Y.; Kawamoto, K.; Zhang, H.; Park, J. V.; Huang, Z.; Ottaviani, M. F.; Rajca, A.; Johnson, J. A. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 472–476.
- (9) Cakir, N.; Yavuzarslan, M.; Durmaz, H.; Hizal, G.; Tunca, U. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 899–907.
- (10) Slugovc, C. in *Handbook of Metathesis*; 2nd Ed., Wiley VCH, Weinheim, **2015**, vol. 3, pp 1–23.
- (11) Kurzhals, S.; Binder, W. H. in *Handbook of Metathesis*; 2nd Ed., Wiley VCH, Weinheim, **2015**, vol. 3, pp 207–227.

- (12) Le, D.; Morandi, G.; Legoupy, S.; Pascual, S.; Montembault, V.; Fontaine, L. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 972–983.
- (13) Durmaz, H.; Dag, A.; Cerit, N.; Sirkecioglu, O.; Hizal, G.; Tunca, U. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 5982–5991.
- (14) Hansen, K.-A., Blinco, J. P. *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 1479–1516.
- (15) Wang, G.; Huang, J. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 277–308.
- (16) Sukegawa, T.; Masuko, I.; Oyaizu, K.; Nishide, H. *Macromolecules* **2014**, *47*, 8611–8617.
- (17) Hay, M. E.; Wong, S. H.; Mukherjee, S.; Boudouris, B. W. *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.* **2017**, *55*, 1516–1525.
- (18) 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*, 19953–19959.
- (19) Gallas, K.; Knall, A.-C.; Scheicher, S. R.; Fasr, D. E.; Saf, R.; Slugovc, C. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 76–81.
- (20) Le, D.; Dilger, M.; Pertici, V.; Diabaté, S.; Gigmes, D.; Weiss, C.; Delaittre, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4725–4731.
- (21) Candan, O. A., Kopan, D.; Durmaz, H.; Hizal, G.; Tunca, U. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1796–1802.
- (22) Tunca, U. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 38–46.
- (23) Atici, L. N.; Demirel, E.; Tunca, U.; Hizal, G.; Durmaz, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 2381–2389.

- (24) Cerit, N.; Cakir, N.; Dag, A.; Sirkecioglu, O.; Durmaz, H.; Hizal, G.; Tunca, U. *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2850–2858.
- (25) Gunay, U. S.; Ozsoy, B.; Durmaz, H.; Hizal, G.; Tunca, U. *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4667–4674.
- (26) Coiai, S.; Passaglia, E.; Cicogna, F. *Polym. Int.* **2019**, *68*, 27–63.
- (27) Teo, Y. C.; Xia, Y. *Macromolecules* **2019**, *52*, 81–87.
- (28) Le, D.; Montembault, V.; Soutif, J.-C.; Rutnakornpituk, M.; Fontaine, L. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5611–5617.
- (29) Eissa, A. ; Khosravi, E. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 964–976.
- (30) Love, J. A.; Morgan, J. P.; Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4035–4037.
- (31) Piogé, S.; Fontaine, L.; Gaillard, C.; Nicol, E.; Pascual, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4262–4272.
- (32) Nicolas, C.; Fontaine, L. Montembault, V. *Polym. Chem.* in revision.
- (33) Charles, L. *Mass Spectrom. Rev.* **2014**, *33*, 523–543.
- (34) Miller, A. F.; Richards, R. W.; Webster, J. R. P. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8361–8369.
- (35) Lecomte, P.; Mecerreyes, D.; Dubois, P; Demonceau, A.; Noels, A.; Jérôme, R. *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 631–638.
- (36) Theodosopoulos, G. V.; Zisis, C. ; Charalambidis, G. ; Nikolaou, V. ; Coutsolelos, A. G. ; Pitsikalis, M. *Polym.* **2017**, *9*, 145-165.

- (37) Sun, H.; Yu, D. M.; Shi, S.; Yuan, Q.; Fujinami, S.; Sun, X.; Wang, D.; Russel, T. P. *Macromolecules*. **2019**, *52*, 592-600.
- (38) Telhen, J. L.; Chen, X. C.; Inceoglu, S.; Balsara N. P. *Macromolecules* **2017**, *50*, 4827–4839.
- (39) N' Guyen, D. A.; Leroux, F.; Montembault, V.; Pascual, S.; Fontaine, L. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1730-1738.

Electronic Supporting Information

for

Precise syntheses of polynorbornene-*g*- poly(ethylene oxide) through the combination of ROMP and nitroxide radical coupling reactions

Clémence Nicolas, Wenhao Zhang, Émilie Choppé, Laurent Fontaine, Véronique Montembault**

Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) - UMR 6283 CNRS, Le Mans
Université, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

* Address correspondence to:

Laurent Fontaine: laurent.fontaine@univ-lemans.fr; Véronique Montembault:
veronique.montembault@univ-lemans.fr

Keywords: polynorbornene-*g*-poly(ethylene oxide), grafted copolymer, ring-opening metathesis polymerization, nitroxide radical coupling, grafting-through, grating-onto

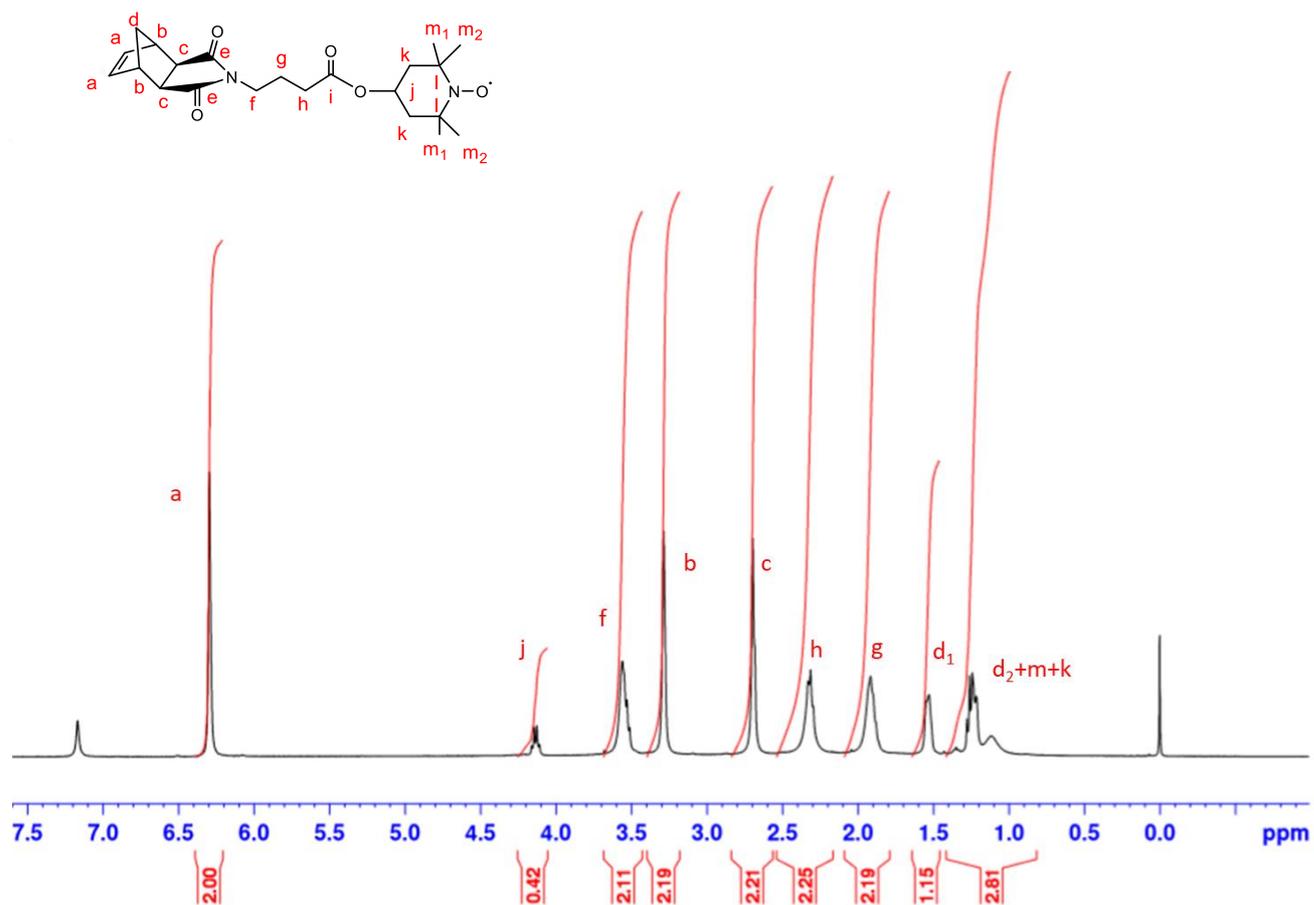


Figure S1. ¹H NMR spectrum (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) of **1**.

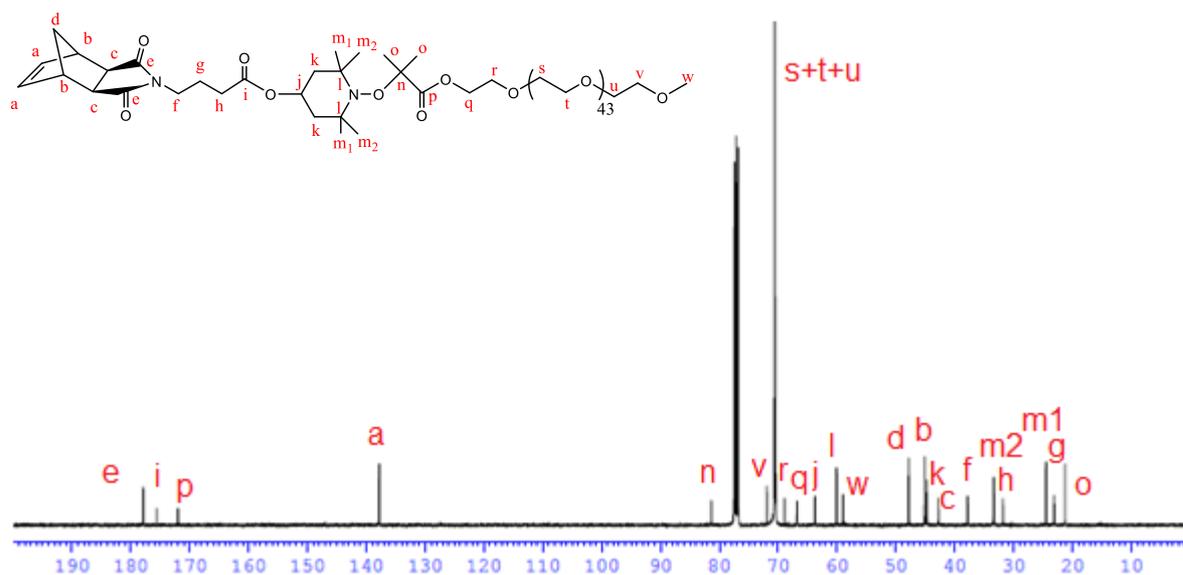


Figure S2. ¹³C NMR spectrum (100 MHz, CDCl₃, 25 °C) of M1.

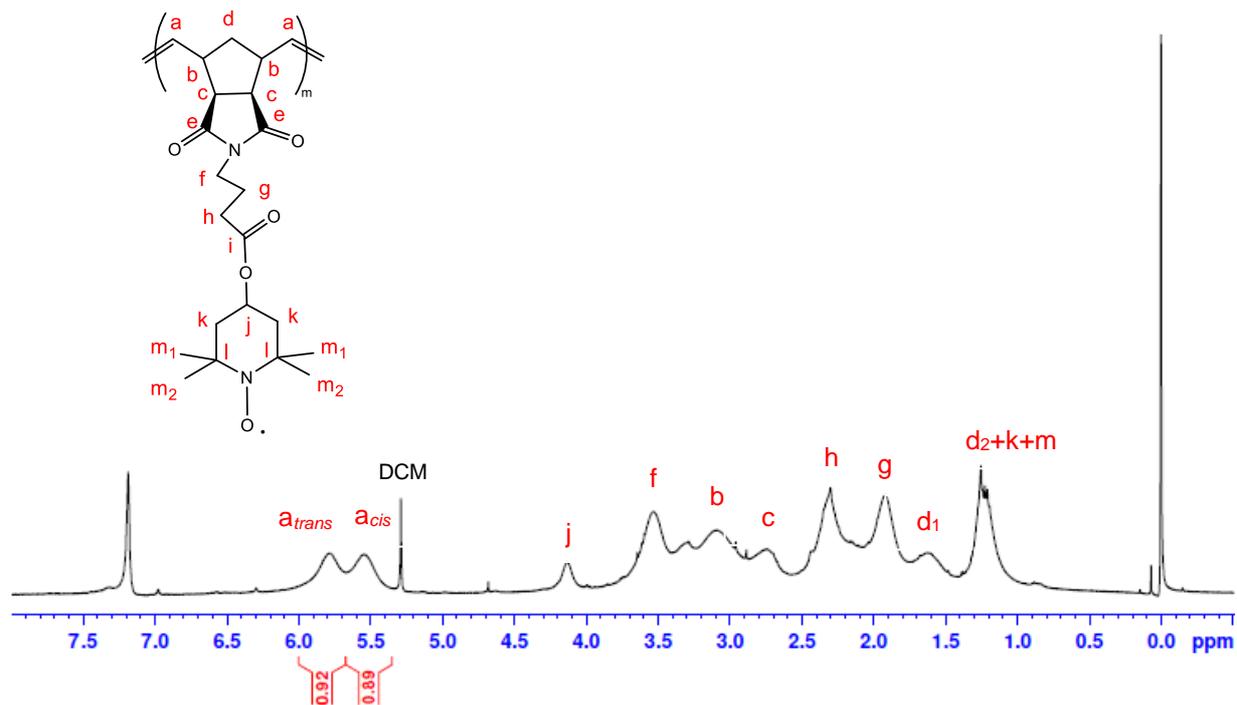


Figure S3. ¹H NMR spectrum (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) of **P1** (run 1, Table 1).

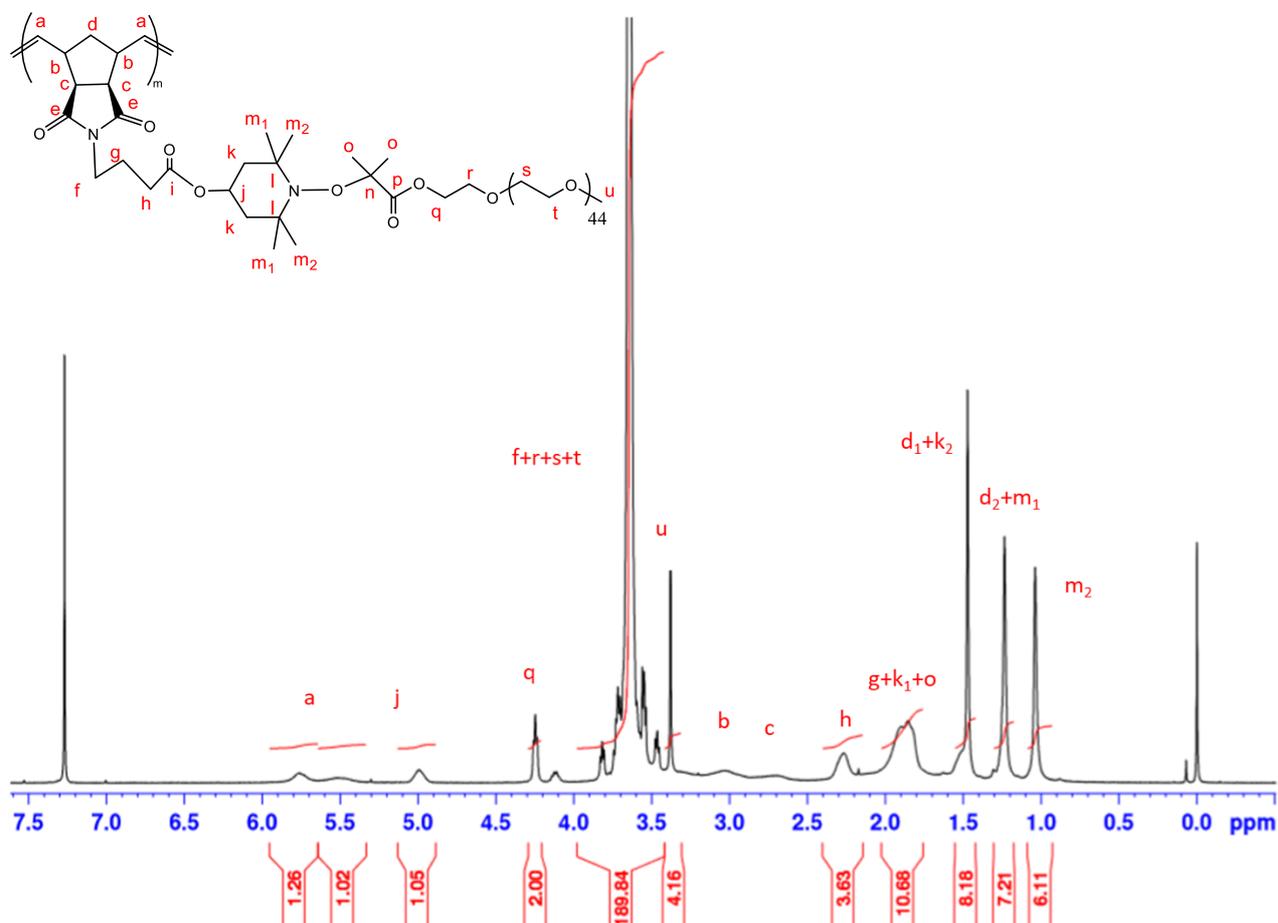


Figure S4. ¹H NMR spectrum of PNB-*g*-PEO(onto); solvent: CDCl₃.

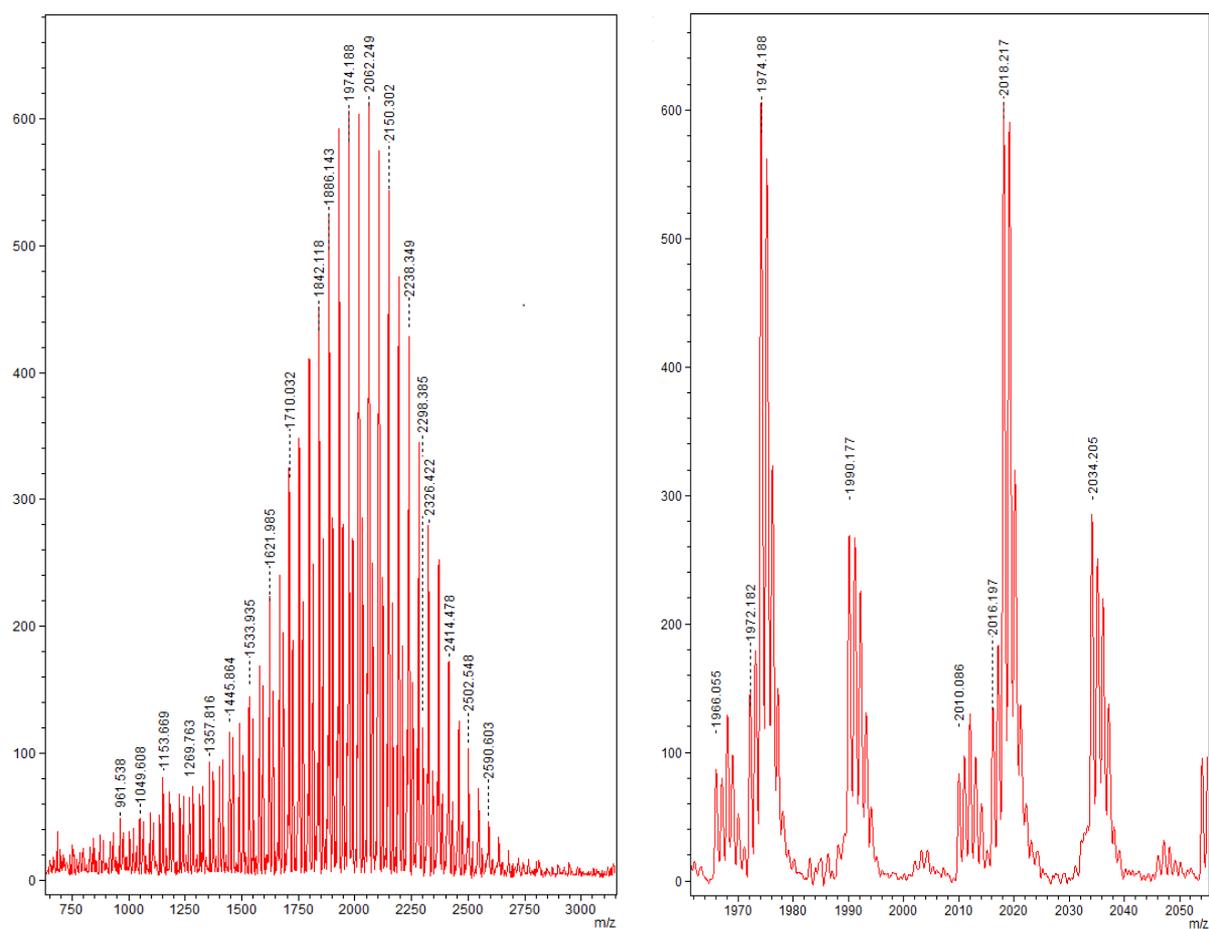


Figure S5. MALDI-TOF mass spectrum of **M1** (matrix: DCTB + sodium trifluoroacetate)

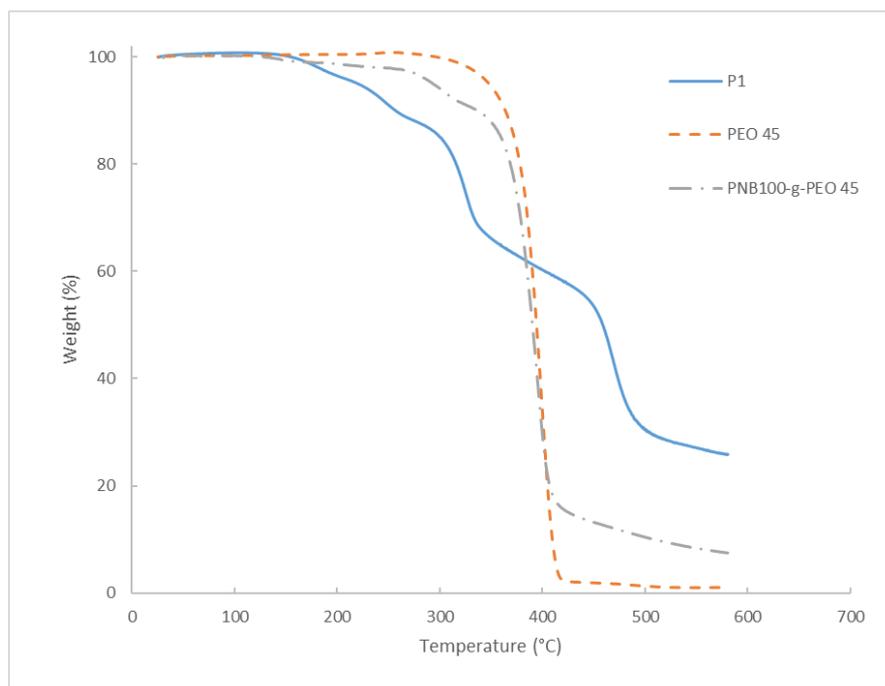


Figure S6. Comparison of TGA curves for (A) **P1** (full line) (Table 3, run 2), (B) **PEO₄₅** (dashed line) (Table 3, run 1) and (dotted dashed line) **PNB_{100-g}-PEO_{45(onto)}** (Table 3, run 3).

Chapitre V

Effacité des monomères porteurs de groupements
antioxydants dans les formulations de
dicyclopentadiène de TELENE SAS

Chapitre V- Efficacité des monomères porteurs de groupements antioxydants dans les formulations de dicyclopentadiène de TELENE SAS

Introduction	182
I/ Copolymérisation des monomères porteurs de groupements antioxydants avec le dicyclopentadiène	183
II/ Incorporation des monomères et oligomères porteurs de groupements antioxydants dans les formulations de polydicyclopentadiène de TELENE SAS	186
II-1. Compositions des formulations	186
II-1-a. Formulations utilisant un amorceur à base de molybdène.....	187
II-1-b. Formulations utilisant un amorceur à base de ruthénium.....	188
II-2. Impact de l'ajout d'un monomère porteur d'un groupement antioxydant aux formulations de TELENE SAS	188
II-2-a. Incorporation des monomères porteurs d'un groupement antioxydant dans la formulation à base de molybdène	189
II-2-b. Incorporation des monomères porteurs de groupements antioxydants dans la formulation à base de ruthénium	194
II-2-c. Incorporation des oligomères dans les formulations de TELENE SAS	195
III/ Étude du vieillissement des échantillons de PDCPD stabilisés	196
III-1. Mise en évidence de la stabilité de films de PDCPD stabilisés par un antioxydant lié de façon covalente	197
III-2. Suivi du vieillissement accéléré de films de PDCPD stabilisés par ATG	198
III-3. Suivi du vieillissement accéléré de films de PDCPD stabilisés par IR-TF	200
IV/ Propriétés mécaniques des échantillons de PDCPD stabilisés	204
IV-1. Caractérisation du PDCPD préparé avec la formulation 18x4 et stabilisé par M2_o avant vieillissement	204
IV-2. Étude de l'évolution des propriétés mécaniques du PDCPD stabilisé par M2_o soumis à un vieillissement accéléré	206
Conclusion	210
Partie expérimentale	211
Références	214
Annexes	216

Introduction

Le polydicyclopentadiène (**PDCPD**) est un matériau thermodurcissable possédant des propriétés intéressantes : il combine une très haute résistance aux chocs à une bonne résistance à la corrosion chimique et possède une température de fléchissement sous charge élevée.¹ Néanmoins, l'utilisation de ce polymère obtenu par polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP pour *ring-opening metathesis polymerization*) est limitée par sa sensibilité à l'oxydation en raison de la présence de doubles liaisons sur son squelette. Afin de pallier ce problème, l'objectif de ce travail a consisté à incorporer des molécules antioxydantes dans les formulations à base de dicyclopentadiène (**DCPD**). Pour s'affranchir des phénomènes de diffusion inhérents à l'incorporation de molécules dans une matrice polymère, des monomères polymérisables par ROMP porteurs de groupements nitroxyde ($M2_N$ & $M2_O$, Schéma V-1) ou de groupements di-*tert*-butylphénol (**MBHT-1** & **MBHT-3**, Schéma V-1) ont été synthétisés, et incorporés selon les deux stratégies suivantes :

- Stratégie 1 : Incorporation des additifs dans le squelette du **PDCPD** par copolymérisation avec le **DCPD**
- Stratégie 2 : Incorporation d'additifs polymères obtenus par ROMP des monomères pré-cités, moins susceptibles de subir de la diffusion, dans les formulations **PDCPD**.

Dans la littérature, des copolymérisations de monomères porteurs de groupement antioxydants avec des comonomères vinyliques²⁻⁴ ou le 5-norbornène-2-yl acétate⁵ ont été décrites. Cependant, si le **DCPD** a montré son aptitude à la copolymérisation avec des dérivés de norbornènes variés (**Chapitre I**), le **DCPD** n'a jamais été copolymérisé avec des comonomères porteurs de groupements antioxydants. En ce qui concerne la deuxième stratégie qui consiste à utiliser des polynorbornènes porteurs de groupements antioxydants, il est à noter qu'en dehors des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse (**Chapitres II et III**), seule l'équipe de Toyota a synthétisé des polynorbornènes porteurs de groupements antioxydants qui ont montré leur aptitude à stabiliser le **PP**.⁶⁻⁹

Parmi les monomères porteurs d'un groupement nitroxyde synthétisés (**Chapitre III**), le choix s'est porté sur les monomères $M2_O$ et $M2_N$, qui présentent non seulement une meilleure réactivité en ROMP, mais sont également solubles dans le **DCPD**. Les monomères **MBHT-1** et **MBHT-3** ont également été sélectionnés pour être copolymérisés avec le **DCPD** car ils ont montré une meilleure efficacité à stabiliser le **PP** (**Chapitre II**). Les additifs polymères obtenus par ROMP de ces monomères avec un degré de polymérisation moyen en nombre (\overline{DP}_n) de 100 s'étant révélés insolubles dans le **DCPD**, des oligomères de \overline{DP}_n de 10 cette fois solubles dans le **DCPD**, ont donc été privilégiés dans les formulations à base de **DCPD** (**PM2_N-10**, **PM2_O-10** & **PMBHT-1-10**, Schéma V-1).

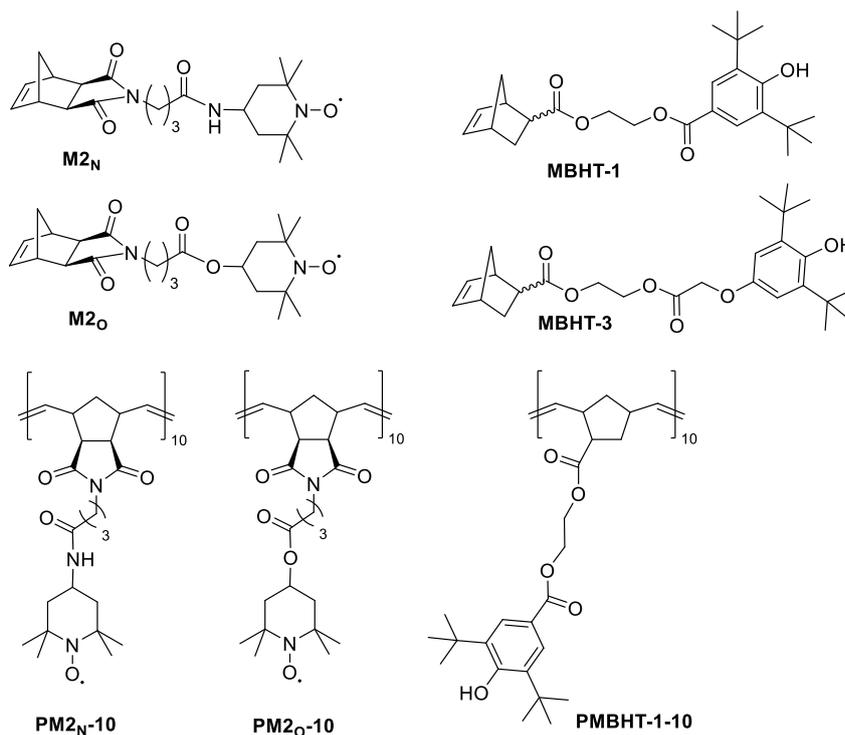


Schéma V-1. Structures des monomères et oligomères incorporés dans les formulations de DCPD de TELENE SAS

Ce chapitre présente l'incorporation des monomères (**M2_N**, **M2_O**, **MBHT-1** & **MBHT-3**, Schéma V-1) et oligomères (**PM2_N-10**, **PM2_O-10** & **PMBHT-1-10**, Schéma V-1) dans les formulations PDCPD industrielles de TELENE SAS. L'impact des additifs monomères sur la polymérisation du DCPD est présentée. L'ensemble des formulations DCPD issues des deux stratégies ont ensuite fait l'objet d'une étude de leur comportement sous vieillissement. Leur aptitude à l'oxydation et leurs propriétés mécaniques ont été comparées avec des formulations DCPD contenant des antioxydants moléculaires nitroxyde et di-*tert*-butylphénol commerciaux.

I/ Copolymérisation des monomères porteurs de groupements antioxydants avec le dicyclopentadiène

Les monomères **M2_N**, **M2_O**, **MBHT-1** & **MBHT-3** ont été copolymérisés avec le DCPD en présence de l'amorceur de Grubbs de première génération (**G1**), communément utilisé pour copolymériser le DCPD (Chapitre I), afin de vérifier leur capacité à être incorporés dans le squelette PDCPD (Schéma V-2). Ces ROMPs ont réalisées par copolymérisation du DCPD commercial et d'un monomère porteur d'un groupement antioxydant avec un rapport molaire 90/10 dans du dichlorométhane (DCM) à 25°C avec une concentration initiale en comonomères $[M]_0$ de 0,1 mol.L⁻¹ et un rapportco monomères sur amorceur $[M]_0/[G1]_0$ de 100.

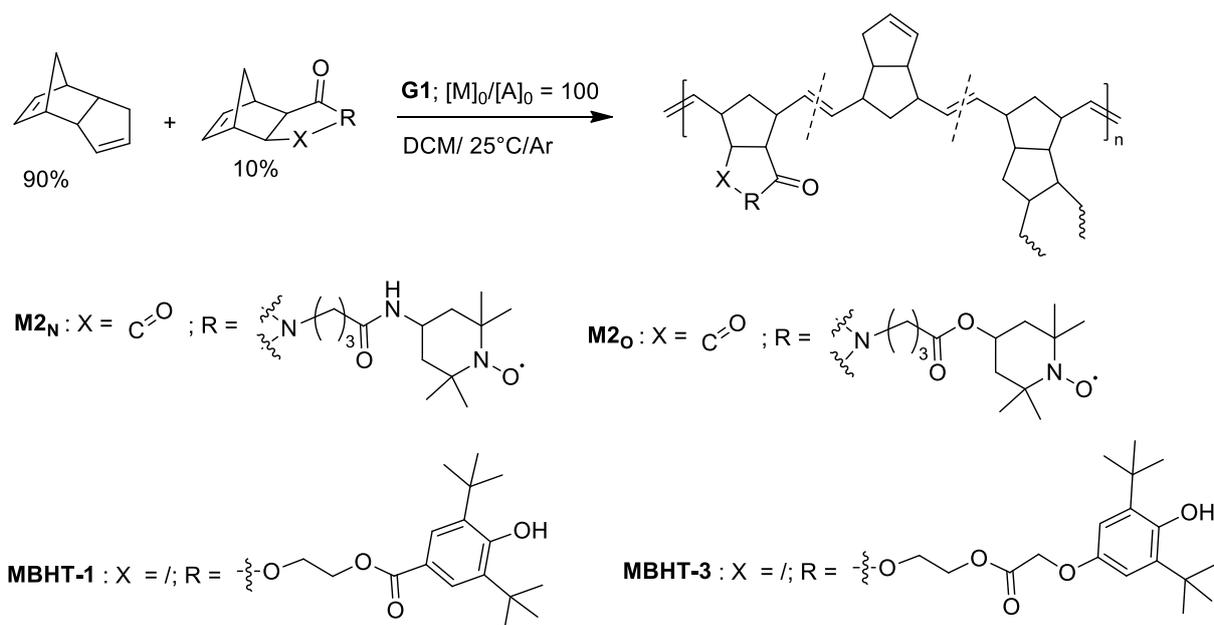


Schéma V-2. Copolymérisation du **DCPD** avec des monomères porteurs de groupements antioxydants

Les conversions des comonomères ont été déterminées à partir de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H). Dans le cas des monomères porteurs de groupements nitroxyde, le diméthyltéréphtalate a été utilisé comme référence interne. La conversion des comonomères **DCPD**, **M2_N** ou **M2_O** a été calculée en comparant l'intégration des signaux des protons aromatiques de la référence interne à 8,00 ppm et, d'une part, l'intégration des signaux des protons vinyliques du cycle norbornène du **DCPD** à 5,90 ppm, et, d'autre part, l'intégration des protons vinyliques de **M2_N** ou **M2_O** à 6,29 ppm. La conversion des comonomères **DCPD**, **MBHT-1** ou **MBHT-3** a été calculée par comparaison des intégrations du signal des protons aromatiques de **MBHT-1** ou **MBHT-3** à 7,91 ppm et 6,78 ppm, respectivement, et des signaux des protons vinyliques du norbornène du **DCPD** à 5,90 ppm et du monomère porteur d'un groupement di-*tert*-butylphénol à 5,90-6,20 ppm pour **MBHT-1** et à 5,90-6,50 ppm pour **MBHT-3**. L'ensemble des résultats sont répertoriés dans le *Tableau V-1*.

Tableau V-1. Copolymérisation des monomères porteurs d'un groupement antioxydant avec le **DCPD** par ROMP en présence de **G1** dans du DCM à 25°C, avec $[M]_0/[A]_0 = 100$ et $[M]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et une durée de réaction de 1h.

Entrée	Monomère	Conv. DCPD (%)	Conv. monomère (%)	Conv. globale (%) ^a
1	M2_N	100 ^b	86 ^c	99
2	M2_O	100 ^b	92 ^c	99
3	MBHT-1	100 ^d	100 ^e	100
4	MBHT-3	100 ^d	100 ^e	100

^a Conv. globale = $[(90 \times \text{conv. DCPD}) + (10 \times \text{conv. monomère})]/100$. ^b déterminée par spectroscopie RMN ¹H par comparaison des intégrations des protons aromatiques de la référence interne diméthyltéréphtalate à 8,00 ppm et des protons vinyliques norbornène du **DCPD** à 5,90 ppm. ^c déterminée par spectroscopie RMN ¹H par comparaison des intégrations des protons aromatiques de la référence interne diméthyltéréphtalate à 8,00 ppm et des protons vinyliques de **M2_N** ou **M2_O** à 6,29 ppm. ^d déterminée par spectroscopie RMN ¹H par comparaison des intégrations des protons aromatiques des monomères (7,91 ppm pour **MBHT-1** et 6,78 ppm pour **MBHT-3**) et des protons vinyliques (5,90-6,20 ppm). ^e déterminée par spectroscopie RMN ¹H par comparaison des intégrations des protons aromatiques des monomères (7,91 ppm pour **MBHT-1** et 6,78 ppm pour **MBHT-3**) et des protons vinyliques du **DCPD** à 5,90 ppm.

Après une heure de réaction, une conversion complète du **DCPD** est observée pour l'ensemble des copolymérisations réalisées (*Entrées 1-4, Tableau V-1*). En fin de réaction, le milieu réactionnel est homogène et le copolymère est récupéré par précipitation dans du méthanol froid. Les copolymères obtenus sont insolubles dans les solvants organiques usuels, en raison de la réticulation issue de la réaction de la double liaison du cyclopentène du motif **DCPD**. Il est à noter que dans les mêmes conditions réactionnelles, l'homopolymérisation du **DCPD** conduit à la formation d'un précipité blanc dans le DCM, correspondant au **PDCPD** réticulé, et ce, dès les premières minutes de la réaction. Cette différence de comportement par rapport aux **PDCPDs** incorporant des unités monomères porteurs de groupements antioxydants peut être attribuée à un taux de réticulation plus faible en raison d'un nombre d'unités cyclopentènes moindre et plus espacées. Ce résultat pourrait être lié à une inhibition des réactions de réticulation pouvant être radicalaires (**Chapitre I**) en raison de la présence de monomères capables de capter des radicaux. Cette hypothèse a été vérifiée en homopolymérisant le **DCPD** en présence de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl (TEMPO) dans les mêmes proportions molaires 90/10 et dans les mêmes conditions que celles utilisées précédemment. Le **PDCPD** formé au cours de la réaction précipite dès les premières minutes dans le milieu réactionnel. La présence d'une espèce capable de capter des radicaux n'inhibe donc pas les réactions de réticulation du **PDCPD**. Ce résultat tend à montrer (1) que la moindre réticulation du **PDCPD** en présence de monomères porteurs de groupements antioxydants est due à une moindre proportion et à un espacement des doubles liaisons du cyclopentène responsables de la réticulation, et (2) que les monomères porteurs de groupements antioxydants sont effectivement insérés dans le squelette **PDCPD**, l'homopolymérisation du **DCPD** d'un côté et du monomère porteur de groupements antioxydants de l'autre devant conduire

à la précipitation du **PDCPD**. L'ensemble des monomères testés ont donc montré leur aptitude à la copolymérisation avec le **DCPD**, ce qui permet d'envisager leur incorporation dans des formulations de TELENE SAS pour préparer des **PDCPDs** possédant dans leur squelette des groupements antioxydants.

II/ Incorporation des monomères et oligomères porteurs de groupements antioxydants dans les formulations dicyclopentadiène de TELENE SAS

Les monomères et oligomères précédemment synthétisés ont été incorporés dans deux formulations de TELENE SAS, l'une utilisant un catalyseur à base de molybdène, l'autre utilisant un catalyseur à base de ruthénium.

II-1. Composition des formulations

Les formulations TELENE SAS sont constituées de deux batches distincts **A** et **B** qui sont mélangés et conduisent à la polymérisation du **DCPD** *via* un processus de *Reaction Injection Molding* (RIM) (Schéma V-3).

Le batch **A** contient :

- ✓ le monomère, appelé **RIM-M** pour *Reaction Injection Molding-Monomer*, qui est un mélange de 90% de **DCPD** et de 10% de tricyclopentadiène (**TCPD**). La présence de **TCPD** permet, d'une part, de diminuer la température de fusion du **DCPD** pour travailler avec une formulation liquide et, d'autre part, d'augmenter le taux de réticulation du **PDCPD** obtenu.¹⁰
- ✓ des additifs, dont la nature est détaillée ci-après pour chaque formulation, et
- ✓ une espèce appelée co-catalyseur.

Le batch **B** contient :

- ✓ une espèce nommée pré-catalyseur incorporée dans du **RIM-M**.
- ✓ des additifs de type élastomère.

Lorsque les batches **A** et **B** sont mélangés, le co-catalyseur réagit avec le pré-catalyseur et l'active en formant *in situ* l'amorceur, appelé, d'après la nomenclature de TELENE SAS, catalyseur, qui va alors amorcer la polymérisation du **DCPD**.

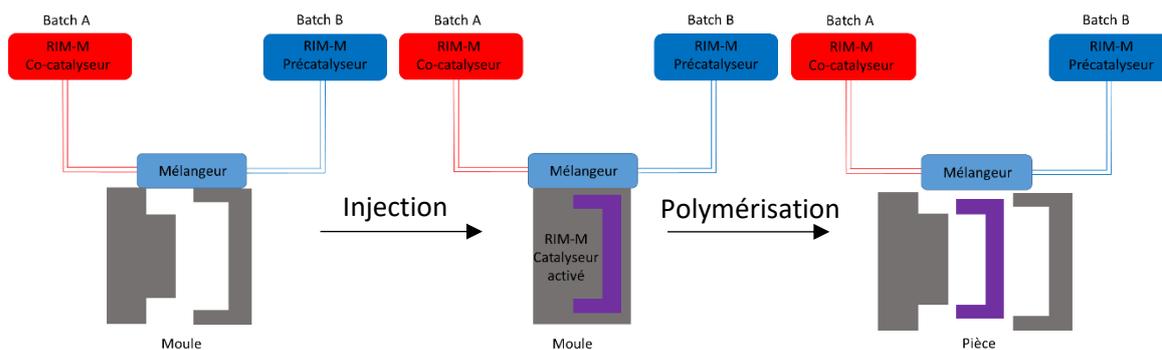


Schéma V-3. RIM-M process*

Les amorceurs issus de la réaction entre le pré-catalyseur et le co-catalyseur sont des composés à base de tungstène, de molybdène ou de ruthénium. Selon la nature de l'amorceur, les additifs ajoutés sont différents. La composition des formulations utilisées dans le cadre de ce travail de thèse sont détaillées ci-après. Les formulations utilisant du tungstène ont été exclues de l'étude en raison de leur tolérance fonctionnelle moindre.¹¹

Deux formulations ont été étudiées :

- ✓ une commercialisée par TELENE SAS à base de molybdène, appelée dans la suite du manuscrit selon la terminologie TELENE SAS, 1660,
- ✓ une non commercialisée à base de ruthénium appelée 18x4 utilisée par TELENE SAS pour des tests en laboratoire.

II-1-a. Formulations utilisant un amorceur à base de molybdène

Le pré-catalyseur présent dans le batch B est un polyoxométallate, tétrakis(tridodécylammonium)octamolybdate ($[(C_{13}H_{27})_3NH]_4[Mo_8O_2]$), qui est activé à l'aide d'un mélange provenant du batch A constitué de chlorure de diéthylaluminium (Et_2AlCl), de propanol et de tétrachlorure de silicium ($SiCl_4$).^{12,13} Et_2AlCl réagit avec le pré-catalyseur à base de molybdène pour former une espèce carbénique apte à amorcer la polymérisation du DCPD (Schéma V-4). Le propanol joue le rôle de retardateur en ralentissant l'amorçage par réaction avec le pré-catalyseur qui est un acide de Lewis. L'ajout de $SiCl_4$ capable de réagir également avec le propanol permet que ce dernier n'inhibe pas complètement la polymérisation.

* Schéma inspiré de la documentation de TELENE SAS

II-1-b. Formulations utilisant un amorceur à base de ruthénium

Les amorceurs à base de ruthénium actuellement utilisés pour synthétiser industriellement du **PDCPD** sont des amorceurs dits latents, constitués de bases de Schiff comme ligand. Les formulations de TELENE SAS utilisent un complexe salicyldimine phénylindénylidène de ruthénium pouvant être activé par un acide qui en protonant l'imine permet la dissociation du ligand (*Schéma V-4*).¹⁴ L'espèce permettant l'activation est de l'acide chlorhydrique (HCl) formé par la réaction entre SiCl_4 et du 4-méthyl-di-*tert*-butyl phénol (BHT) qui sert également d'antioxydant. Le mélange de ces espèces peut s'effectuer en mélangeant un batch **A**, contenant le mélange co-amorceurs, avec un batch **B** contenant le catalyseur non activé. Dans certains cas, le catalyseur est préalablement activé en solution avant de le mélanger au **RIM-M**.

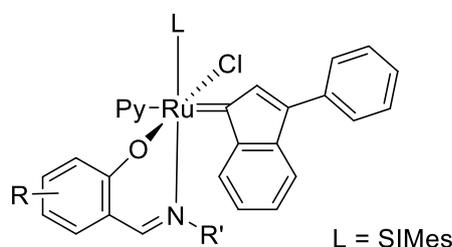


Schéma V-4. Structure d'un complexe salicyldimine phénylindénylidène de ruthénium

Les monomères et les oligomères synthétisés précédemment ont été intégrés soit dans le batch **B** des formulations de TELENE SAS à base de molybdène, soit directement dans du **RIM-M** dans lequel sera simplement ajoutée une solution contenant un catalyseur à base de ruthénium préalablement activé. Dans un premier temps, l'impact éventuel de l'ajout de ce nouveau composé aux formulations sur la cinétique de polymérisation du **RIM-M** a été étudié.

II-2. Impact de l'ajout d'un monomère porteur d'un groupement antioxydant aux formulations de TELENE SAS

La polymérisation du **RIM-M** avec les formulations intégrant les monomères précédemment synthétisés a été effectuée en mélangeant, à l'aide d'un mélangeur statique, 50 g du batch A et 50 g du batch B contenant les comonomères. Sauf indication contraire, les tests sont réalisés avec une concentration en groupements antioxydants de 1,044 mmole/100 g qui correspond à la concentration en BHT habituellement utilisée par TELENE SAS dans la formulation 1660 à base de molybdène.

La polymérisation du **RIM-M** est suivie en observant l'évolution de la température et de la viscosité du milieu réactionnel au cours du temps (*Figure V-1*).

Deux données sont extraites :

- ✓ η_{1000} , qui correspond au temps nécessaire pour atteindre une viscosité $\eta = 1000$ cps. Ce temps est considéré comme marquant le début de la polymérisation. Au-delà de η_{1000} , le suivi de la viscosité n'est plus réalisé.
- ✓ le « *smoke time* » (SMT) qui correspond au temps nécessaire pour atteindre une température de 100°C.

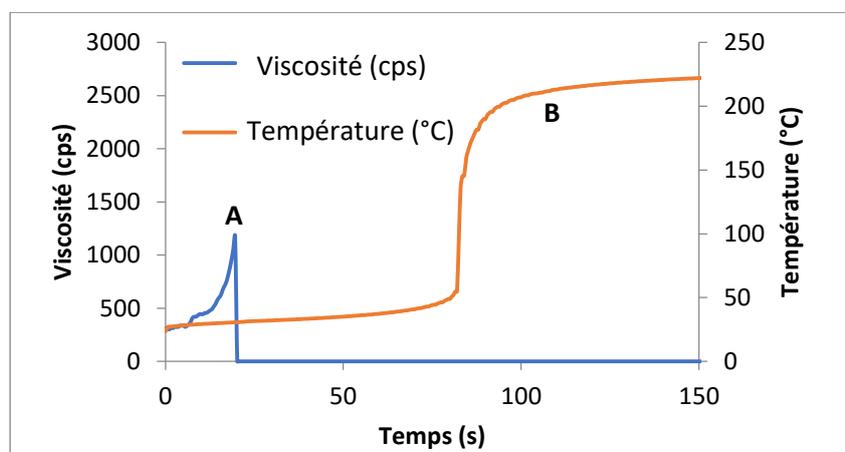


Figure V-1. Suivi de la polymérisation du **RIM-M** avec la formulation 1660 en présence de BHT par mesure (A) de la viscosité et (B) de la température au cours du temps.

II-2-a. Incorporation des monomères porteurs d'un groupement antioxydant dans la formulation à base de molybdène

Les tests ont été réalisés avec la formulation 1660 contenant un amorceur à base de molybdène dans laquelle le BHT, qui est une espèce antioxydante, a été supprimé.

Incorporation des monomères porteurs de groupements nitroxyde

M2_O et **M2_N** présentent des η_{1000} et des SMT supérieurs aux valeurs obtenues avec le BHT (*Entrées 2 & 3 vs 1, Tableau V-2*). Ce résultat indique une inhibition de la polymérisation. Cette inhibition de la polymérisation est probablement due à une réaction se produisant entre les monomères porteurs d'un groupement antioxydant et le co-amorceur Et_2AlCl qui est un acide de Lewis fort.

Tableau V-2. Résultats des tests de réactivité de la polymérisation du **RIM-M** avec la formulation 1660 en présence des monomères porteurs d'un groupement nitroxyde avec une concentration en nitroxydes de 1,044 mmole/100 g.

Entrée	Molécule ajoutée	η_{1000}^a (sec)	SMT ^b (sec)	ΔT_{\max}^c (°C)
1	BHT	22	93	186
2	M2_O	74	396	182
3	M2_N	100	> 450	/ ^d

^a Temps nécessaire pour atteindre 1000 cps. ^b Temps nécessaire pour atteindre 100°C. ^c Différence de température entre le début et la fin de la polymérisation. ^d Non mesurée.

Des tests de réactivité ont ensuite été réalisés avec des concentrations massiques plus faibles en **M2_O** et **M2_N** que celle de 0,42% utilisée précédemment (*Tableau V-3*). Les résultats montrent que, pour pouvoir utiliser les monomères **M2_O** et **M2_N** dans la formulation 1660 sans observer d'inhibition, il est nécessaire d'utiliser une concentration massique de 0,01%, c'est-à-dire de 0,025 mmole/100 g au lieu de 1,044 mmole/100 g (*Entrées 3 et 5, Tableau V-3*). Autrement dit, pour utiliser **M2_O** et **M2_N** comme antioxydant dans la formulation 1660, il serait nécessaire d'évaluer leur capacité à stabiliser le **PDCPD** avec une concentration de 0,01% s'ils montrent préalablement une efficacité à stabiliser le **PDCPD** avec une concentration de 1,044 mmole/100 g.

Tableau V-3. Résultats des tests de réactivité de la polymérisation du **RIM-M** avec la formulation 1660 en présence des monomères porteurs d'un groupement nitroxyde pour différentes concentrations en nitroxyde.

Entrée	Molécule ajoutée	% en masse	$\eta_{\text{groupements AO}}^a$ (mmole/100 g)	η_{1000}^b (s)	SMT ^c (s)	ΔT_{\max}^d (°C)
1	BHT	0,23	1,044	22	93	186
2	M2_N	0,10	0,248	93	418	181
3	M2_N	0,01	0,025	22	95	186
4	M2_O	0,10	0,248	64	307	187
5	M2_O	0,01	0,025	26	94	186

^a AO : antioxydant. ^b Temps nécessaire pour atteindre 1000 cps. ^c Temps nécessaire pour atteindre 100°C. ^d Différence de température entre le début et la fin de la polymérisation.

Des tests de réactivité supplémentaires ont été réalisés en intégrant des molécules modèles afin de déterminer la nature des groupements fonctionnels qui sont susceptibles d'inhiber la polymérisation du **RIM-M** avec la formulation 1660. Les tests, effectués en présence du TEMPO et de l'exo-5-norbornène-2,3-dicarboximidobutane (*Schéma V-5*), qui a été synthétisé au laboratoire,

montrent que ces deux molécules inhibent la polymérisation du **RIM-M** (*Entrées 2 et 3 vs Entrée 1, Tableau V-4*). De plus, la différence de température en le début et la fin de la polymérisation plus faible ΔT obtenue avec le TEMPO est plus faible de 26°C par rapport à la référence ce qui indique un plus faible taux de conversion lors de la polymérisation (*Entrées 2 vs Entrée 1, Tableau V-4*).

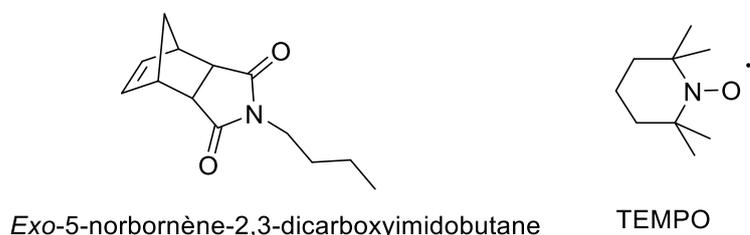


Schéma V-5. Structures du TEMPO et de l'exo-5-norbornène-2,3-dicarboxyimidobutane

Tableau V-4. Résultats des tests de réactivité de la polymérisation du **RIM-M** avec la formulation 1660 en présence de TEMPO et d'exo-5-norbornène-2,3-dicarboxyimidobutane pour une concentration en molécule ajoutée de 1,044 mmol/100 g.

Entrée	Molécule ajoutée	η_{1000}^a (s)	SMT ^b (s)	ΔT_{\max}^c (°C)
1	BHT	22	93	186
2	TEMPO	46	292	160
3	exo-5-norbornène-2,3-dicarboxyimidobutane	36	142	186

^a Temps nécessaire pour atteindre 1000 cps. ^b Temps nécessaire pour atteindre 100°C. ^c Différence de température entre le début et la fin de la polymérisation.

Les molécules contenant un fragment TEMPO ou un groupement imide ne sont donc pas compatibles avec la formulation 1660. Cette inhibition peut être attribuée au co-amorceur Et₂AlCl utilisé dans les formulations de type 1600. En effet, Et₂AlCl est un acide de Lewis connu pour sa capacité à réagir avec les doublets non-liants des fonctions carbonyles, ici du dicarboxyimide. Par ailleurs, la coordination du TEMPO avec l'acide de Lewis AlCl₃ a déjà été décrite dans la littérature.¹⁵ Nous pouvons donc supposer que la fonction nitroxyde du TEMPO est capable de se complexer avec l'atome d'aluminium de Et₂AlCl. La plus faible inhibition observée avec **M2_o** par rapport à **M2_N** (*Entrée 4 vs Entrée 2, Tableau V-3*) semble indiquer que la fonction ester est moins active que la fonction amide vis-à-vis de l'inhibition.

Incorporation du monomère **MBHT-1**

Les monomères porteurs d'un groupement BHT (**Chapitre II**) ont été conçus de telle manière à ne pas posséder de fonctions amide ou imide afin d'augmenter leur compatibilité avec les formulations de type 1600. Dans un premier temps, des tests de réactivité ont été réalisés avec le monomère **MBHT-1** pour différentes concentrations massiques (*Tableau V-5*). Pour une même concentration en groupements BHT (1,044 mmole/100 g), **MBHT-1** présente un SMT de 192 s, supérieur à celui obtenu avec le BHT de 95 s (*Entrées 2 vs 1, Tableau V-5*). De plus, la valeur de ΔT plus faible de 19°C par rapport à la référence indique un taux de conversion au cours de la polymérisation plus faible. Néanmoins, ces temps sont inférieurs à ceux observés avec les monomères porteurs de fonction nitroxyde (*Tableau V-2*). Lorsque **MBHT-1** est utilisé avec une concentration massique de 0,01%, l'inhibition diminue de façon importante, la différence de SMT étant limitée à de 10 s par rapport à la référence (*Entrées 4 vs 1, Tableau V-5*).

Tableau V-5. Résultats des tests de réactivité de la polymérisation du **RIM-M** avec la formulation 1660 en présence du monomère **MBHT-1** avec différentes concentrations massiques en BHT.

Entrée	Molécule ajoutée	% en masse	$n_{\text{groupements AO}}^a$ (mmole/100 g)	SMT ^b (s)	ΔT_{max}^c (°C)
1	BHT	0,23	1,044	95	182
2	MBHT-1	0,44	1,044	192	161
3	MBHT-1	0,10	0,225	173	172
4	MBHT-1	0,01	0,023	105	182

^a AO : anti-oxydant. ^b Temps nécessaire pour atteindre 1000 cps. ^c Temps nécessaire pour atteindre 100°C. ^d Différence de température entre le début et la fin de la polymérisation.

Des tests de réactivité supplémentaires ont été réalisés avec le 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate de méthyle et le 5-norbornène-2,3-dicarboxylate de diméthyle (*Schéma V-6*) qui sont des produits commerciaux présentant des fonctions ester directement liées soit au cycle norbornène, soit au cycle aromatique comme celles présentes sur **MBHT-1**. Les tests sont effectués avec une concentration en fonctions ester de 1,044 mmol/100 g.



5-norbornène-2,3-dicarboxylate de diméthyle 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate de méthyle

Schéma V-6. Structures du 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate de méthyle et du 5-norbornène-2,3-dicarboxylate de diméthyle

Les résultats confirment que la fonction ester inhibe moins la polymérisation du **RIM-M** (Entrées 2 et 3 vs 1, Tableau V-6) que les fonctions amide ou imide. Cependant, la présence des deux fonctions ester sur la molécule **MBHT-1** diminue sa compatibilité avec la formulation 1660.

Tableau V-6. Résultats des tests de réactivité de la polymérisation du **RIM-M** avec la formulation 1660 en présence de 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate de méthyle et le 5-norbornène-2,3-dicarboxylate de diméthyle pour une concentration en fonctions ester de 1,044 mmol/100 g.

Entrée	Molécule ajoutée	η_{1000}^a (s)	SMT ^b (s)	ΔT_{\max}^c (°C)
1	BHT	18	86	184
2	3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzoate de méthyle	22	104	180
3	5-norbornène-2,3-dicarboxylate de diméthyle	23	112	182

^a Temps nécessaire pour atteindre 1000 cps. ^b Temps nécessaire pour atteindre 100°C. ^c Différence de température entre le début et la fin de la polymérisation.

Les tests de réactivité réalisés avec la formulation 1660 à base de molybdène ont montré que les monomères porteurs d'un groupement antioxydant, incorporés avec la même concentration en équivalent BHT habituellement utilisée par TELENE SAS, inhibent la polymérisation du **RIM-M**. Cette inhibition est attribuée à la présence de fonctions polaires comme les fonctions ester ou amide susceptibles de réagir avec Et₂AlCl qui est un acide de Lewis fort servant de co-catalyseur. Des tests de réactivité ont ensuite été réalisés avec une formulation à base de ruthénium permettant de s'affranchir des problèmes de réaction entre les monomères porteurs de groupements antioxydants et le co-catalyseur.

II-2-b. Incorporation des monomères porteurs d'un groupement antioxydant dans la formulation à base de ruthénium

La formulation 18x4 utilise un amorceur à base de ruthénium préalablement activé. L'activation est réalisée par de l'HCl formé *in situ* par réaction entre BHT et SiCl₄. Pour les tests de réactivité de la polymérisation du **RIM-M** en présence des monomères précédemment synthétisés, le BHT est retiré de la solution contenant l'amorceur latent, l'HCl étant formé par réaction entre SiCl₄ et des traces d'eau présentes dans la solution. Les échantillons de **PDCPD** préparés avec cet amorceur sont obtenus en l'ajoutant à un mélange de **RIM-M**, l'antioxydant testé et une espèce inhibant la polymérisation pour éviter la polymérisation pendant le temps de préparation de l'échantillon étudié, la polymérisation étant suivie par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Les échantillons, analysés par DSC, subissent deux cycles successifs (Figure V-2) :

- ✓ Cycle 1 : la température est augmentée de 25 °C à 200 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Lors de ce cycle, deux signaux exothermiques sont observés, celui à plus basse température à 80 °C correspondant à la polymérisation du **RIM-M** et le deuxième à 145 °C à la réticulation du **PDCPD**.
- ✓ Cycle 2 : après avoir laissé l'échantillon revenir à une température de 25 °C, l'échantillon est chauffé à nouveau jusqu'à 250 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Ce cycle permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) du **PDCPD** après polymérisation et réticulation.

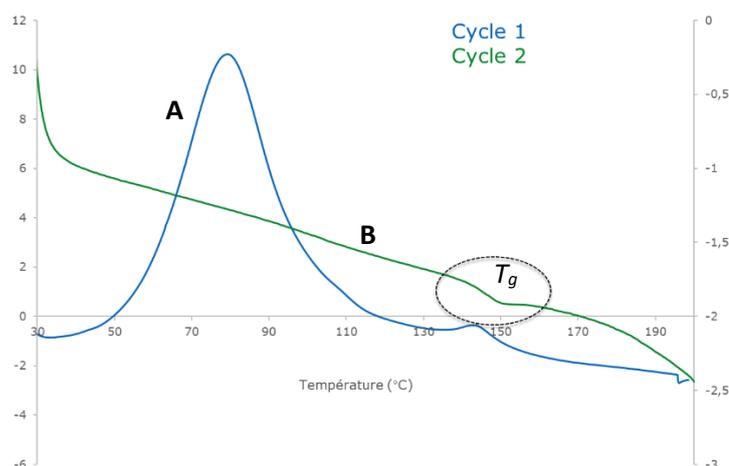


Figure V-2. Thermogrammes obtenus avec une vitesse de chauffage de 10°C/min lors (A) du premier cycle de 25 à 200 °C et (B) après refroidissement du deuxième cycle de 25 à 250 °C.

Les résultats, regroupés dans le *Tableau V-7*, montrent que la présence de **M2_O** et **M2_N** n'a que peu d'influence à la fois sur l'enthalpie de polymérisation ($\Delta H_{\text{polymérisation}}$) du **RIM-M** et la T_g des

matériaux après réticulation (*Entrées 2 & 3 vs entrée 1, Tableau V-7*). Contrairement à la formulation 1660, le catalyseur est déjà activé, ce qui ne nécessite pas de co-catalyseur susceptible de réagir avec les monomères. A l'inverse, la présence de **MBHT-1** et **MBHT-3** diminue $\Delta H_{\text{polymérisation}}$ et augmente la T_g du **PDCPD** obtenu d'environ 20°C indiquant une densité de réticulation plus élevée par rapport à la référence BHT (*Entrées 4 & 5 vs 1, Tableau V-7*).

Tableau V-7. $\Delta H_{\text{polymérisation}}$ et T_g issus du suivi par DSC de la polymérisation du **RIM-M** et de la réticulation du **PDCPD** avec la formulation 18x4 en présence des monomères **M2_N**, **M2_O**, **MBHT-1** et **MBHT-3**.

Entrée	Molécule ajoutée	$\Delta H_{\text{polymérisation}}^a$ (J/g)	T_g^b (°C)
1	BHT	314	148
2	M2_O	301	145
3	M2_N	300	149
4	MBHT-1	217	172
5	MBHT-3	271	172

^a Enthalpie de polymérisation. ^b Température de transition vitreuse

II-2-c. Incorporation des oligomères dans les formulations de TELENE SAS

Les oligomères **PM2_N-10**, **PM2_O-10** et **PMBHT-1-10** possédant un \overline{DP}_n de 10 ont été préparés à partir, respectivement, des monomères **M2_N**, **M2_O** et **MBHT-1** en présence de **G1** avec une concentration $[M]_0$ de 0,1 mol.L⁻¹ (*Schéma V-7*). Au bout de 30 min de réaction, trois équivalents d'éthyl vinyl éther sont ajoutés afin de désactiver l'espèce propageante. L'absence des signaux caractéristiques des protons vinyliques des monomères en RMN ¹H montre qu'une conversion complète a été obtenue dans tous les cas. Les oligomères ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le THF. Les masses molaires moyennes en nombre ($\overline{M}_{n, SEC}$) et dispersités (\mathcal{D}) sont de 5 200 g.mol⁻¹ ($\mathcal{D} = 1,15$), 6 700 g.mol⁻¹ ($\mathcal{D} = 1,24$) et 6 500 g.mol⁻¹ ($\mathcal{D} = 1,31$), pour **PM2_N-10**, **PM2_O-10** et **PMBHT-1-10**, respectivement. Les oligomères n'ont pu être purifiés par précipitation, en raison de leur taille. Ils ont été passés sur une colonne d'alumine afin d'éliminer le ruthénium.

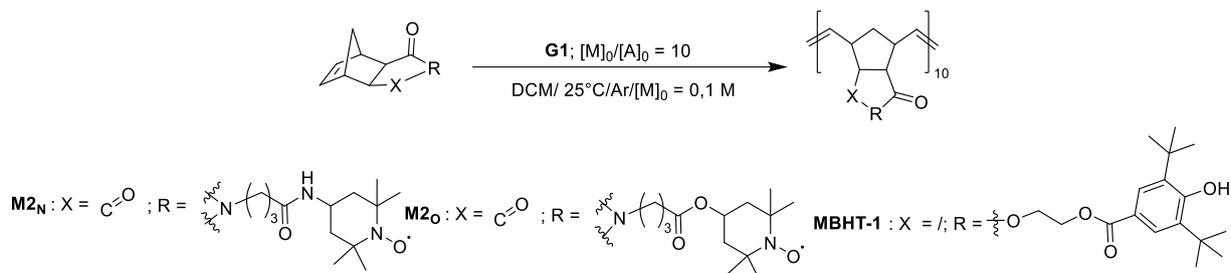


Schéma V-7. Synthèse des oligomères $\text{PM}2_{\text{N-10}}$, $\text{PM}2_{\text{O-10}}$ et PMBHT-1-10

Les oligomères ont ensuite été incorporés dans les formulations 1660 et 18x4. Il a été observé que le **RIM-M** polymérise en présence de ces oligomères et ce, avant que celui ne soit en contact avec le catalyseur. Du **RIM-M** et du **DCPD** ont ensuite été mis en présence de ces oligomères sans ajouter d'amorceur. Dans les deux cas, au bout de quelques minutes, une polymérisation est observée. Ces constatations semblent indiquer qu'il subsisterait du ruthénium issu de la ROMP des monomères, qui pourrait amorcer la polymérisation et la réticulation du **RIM-M**. Les dosages du ruthénium dans les oligomères par analyse élémentaire de **PM_{2N-10}**, **PM_{2O-10}** et **PMBHT-1-10** indiquent un pourcentage massique en ruthénium de 1,27%, 2,65% et 2,60%, respectivement au lieu des 3% présents avant passage sur colonne d'alumine. Bien que le complexe de ruthénium issu de l'arrêt de la ROMP après ajout d'éthyl vinyl éther soit réputé être inactif en métathèse, l'équipe de Grubbs a montré que le complexe de ruthénium $[\text{Ru}]=(\text{PCy}_3)_2(\text{Cl})_2\text{Ru}(\text{=CH-O-CH}_2\text{CH}_3)$ possède une réactivité en métathèse lorsqu'il est en présence d'un monomère possédant une tension de cycle élevée tel que les dérivés du norbornène.¹⁶

La stratégie consistant à incorporer des espèces antioxydantes macromoléculaires s'est révélé limitée par l'usage du catalyseur nécessaire à leur synthèse. Il est donc préférable d'étudier l'efficacité des monomères porteurs de groupements antioxydants directement greffés sur le **PDCPD** pour sélectionner les plus efficaces afin d'envisager ensuite la synthèse et d'optimiser la purification d'antioxydants possédant des masses molaires élevées.

III/ Étude du vieillissement des échantillons de PDCPD stabilisés

L'efficacité des monomères porteurs d'un groupement antioxydant à stabiliser le **PDCPD** a été étudiée par vieillissement accéléré des blocs cylindriques de **PDCPD** précédemment obtenus. Ces tests ont été réalisés sur des films de 10-20 μm d'épaisseur obtenus en découpant des tranches des échantillons de **PDCPD** à l'aide d'un microtome. Leur cinétique d'oxydation a été étudiée par analyse

thermogravimétrique (ATG) et spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF) par suivi de la formation de groupements carbonyle.

L'ATG, effectuée sous atmosphère d'oxygène pur à 120°C, permet de mettre en évidence le vieillissement d'un matériau à base de **PDCPD** par une augmentation de la masse du film au cours du temps, attribuée à l'oxydation des doubles liaisons.^{17,18} Des études antérieures ont permis de quantifier l'augmentation de la masse d'un **PDCPD** commercial, lorsque celui-ci est exposé à une atmosphère uniquement constituée d'oxygène, à 25%.¹⁸

Le processus de vieillissement peut également être mis en évidence par IR-TF par analyse de films placés dans une étuve à 50°C pendant des temps variables par l'apparition d'une bande à 3400 cm^{-1} correspondant à la formation de liaisons hydroxyle O-H ainsi qu'une bande comprise entre 1650 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} correspondant à la formation de liaisons carbonyle C=O (*Figure V-3*). De plus, la concentration en fonctions carbonyle formée peut être calculée en utilisant la loi Beer-Lambert, le coefficient d'extinction molaire $\epsilon_{\text{C=O}}$ de la fonction carbonyle ayant été estimé à 300 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.¹⁸

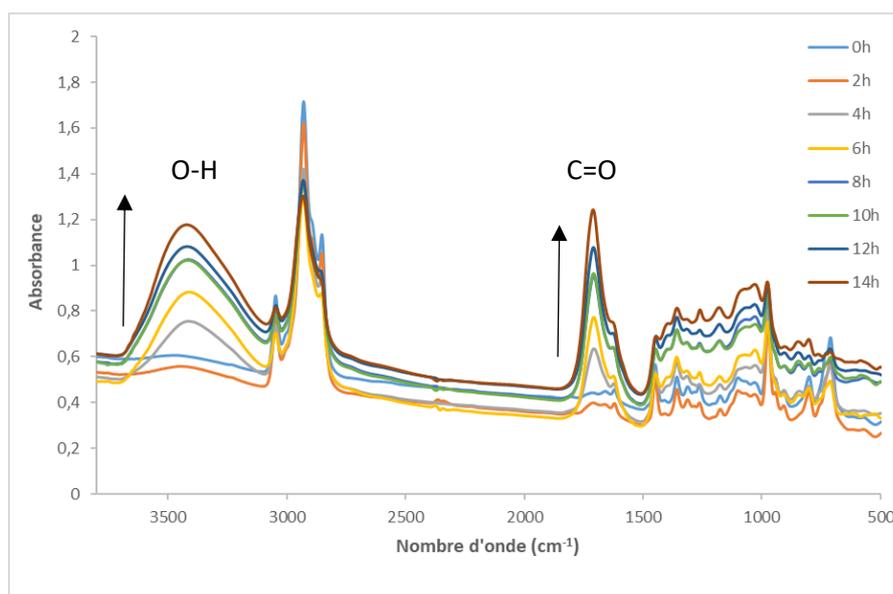


Figure V-3. Évolution des spectres IR-TF issus du vieillissement accéléré d'un **PDCPD** (issu de la formulation 1660) sans antioxydant soumis à une température de 50°C pendant une durée variant de 0 à 25h.

III-1. Mise en évidence de la stabilité de films de **PDCPD** stabilisés par un antioxydant lié de façon covalente

Avant de réaliser l'étude du vieillissement des **PDCPDs** stabilisés par des monomères porteurs d'un groupement antioxydant, la question s'est posée de savoir si ceux-ci ont bien été greffés sur le squelette du **PDCPD** et ne sont donc pas sujet à la diffusion. 70 mg de film de **PDCPD** contenant **M2_o**

ont donc été extraits au DCM à reflux pendant une nuit sous argon. Cette méthode est utilisée pour extraire les additifs des films de **PDCPD**.¹⁸ Le DCM a ensuite été récupéré puis concentré sous pression réduite de façon à obtenir une solution de 0,5 mL. Cette solution est analysée par résonance paramagnétique électronique (RPE). Cette méthode permet de détecter des radicaux et possède une sensibilité de l'ordre du ppm. Aucun radical n'a été détecté dans la solution de DCM ce qui indique que **M2_o** a bien été copolymérisé au cours de la préparation du **PDCPD** stabilisé.

III-2. Suivi du vieillissement accéléré de films de PDCPD stabilisés par ATG

Des films de 20 μm d'épaisseur contenant des monomères porteurs d'un groupement nitroxyde ont subi un vieillissement accéléré par exposition à une atmosphère d'oxygène pur à 120°C par ATG (*Figure V-4*). Selon le type de formulation utilisée, deux comportements différents sont observés. Les films de **PDCD** comportant **M2_N** et **M2_o** préparés à partir de la formulation 1660 ont leur masse qui augmente plus rapidement que celle des échantillons préparés à partir de la formulation 18x4 ((*C*) et (*E*) vs (*B*) et (*D*), *Figure V-4*). De plus, dans le cas des formulations 18x4, un temps d'inhibition est également observé avant que leur masse n'augmente sous l'effet de l'oxydation. Cette absence d'efficacité de **M2_N** et **M2_o** dans la formulation 1660 est en accord avec les résultats précédemment observés où une probable réactivité entre la fonction nitroxyde des monomères avec le co-catalyseur a été mise en évidence (*Chapitre V*). Autrement dit, l'absence d'efficacité des monomères porteurs de groupements antioxydants dans la formulation 1660 s'explique par le fait qu'une fois copolymérisés avec le **DCPD** ceux-ci ne posséderaient plus de groupements antioxydants. Enfin, **M2_o** s'est avéré plus efficace que **M2_N** avec la formulation 18x4 ((*D*) vs (*B*), *Figure V-4*).

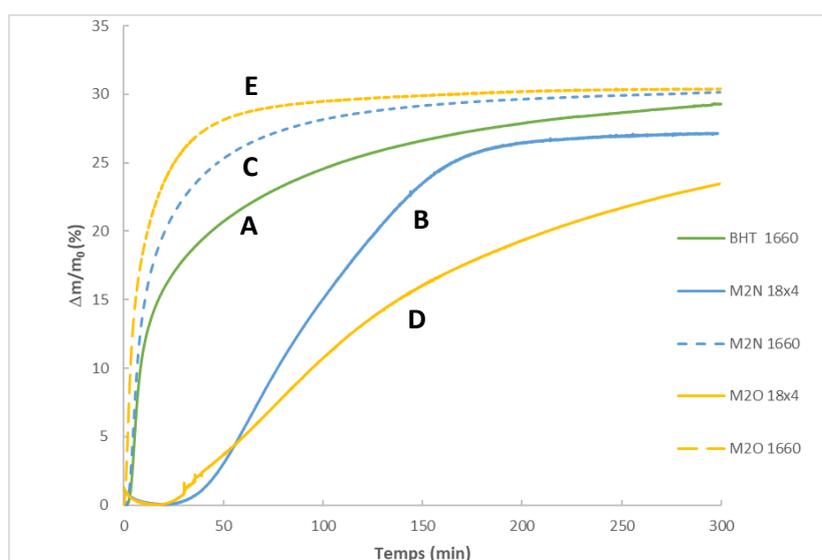


Figure V-4. Suivi par ATG à 120°C sous oxygène de la prise de masse de films de **PDCPD** stabilisés par (A) du **BHT** dans la formulation 1660, (B) **M2_N** dans la formulation 18x4, (C) **M2_N** dans la formulation 1660, (D) **M2_O** dans la formulation 18x4 et (E) **M2_O** dans la formulation 1660.

Le même vieillissement suivi par ATG a été réalisé avec des films contenant du **BHT** ou **MBHT-1** (Figure V-5). Tout comme les HALS, les matériaux contenant des phénols encombrés et préparés à partir de la formulation 1660 s'oxydent aussi vite que le **PDCPD** sans antioxydant ((D)et (E) vs (C), Figure V-5). A l'inverse, le **PDCPD** préparé à partir de la formulation 18x4 et contenant du **BHT** présente une cinétique d'oxydation plus faible par rapport au **PDCPD** sans antioxydant ((A) vs (C), Figure V-5). Cependant, le **PDCPD** 18x4 contenant **MBHT-1** s'oxyde de façon similaire au **PDCPD** sans antioxydant ((B) vs (C), Figure V-5). Afin de vérifier si **MBHT-1** est efficace, des tests de vieillissement réalisés dans des conditions plus douces sont donc nécessaires.

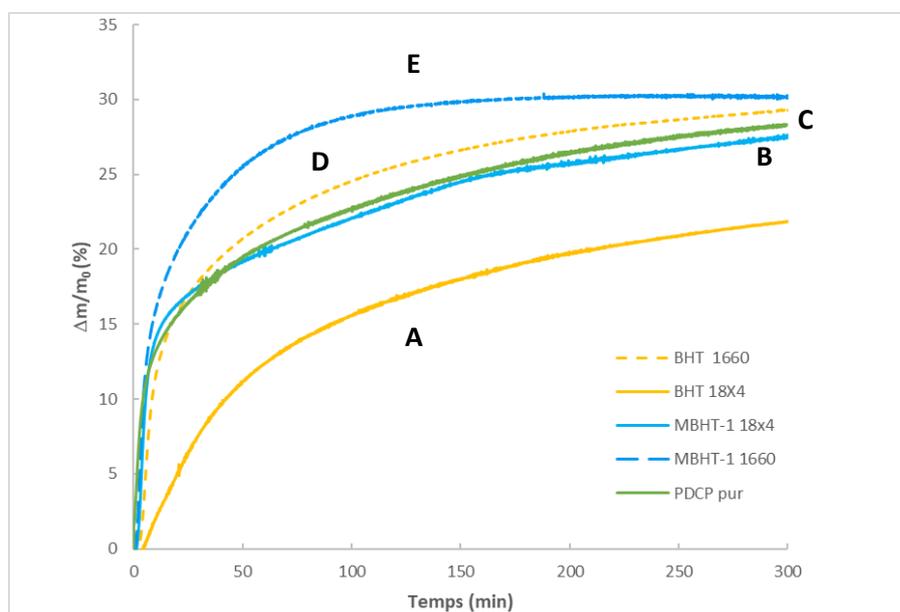


Figure V-5. Suivi par ATG à 120°C sous oxygène de la prise de masse de films de **PDCPD** stabilisés par (A) du **BHT** dans la formulation 18x4, (B) **MBHT-1** dans la formulation 1660, ((D) **BHT** dans la formulation 1660, (E) **MBHT-1** dans la formulation 1660 et (C) **PDCPD** sans antioxydant.

III-3. Suivi du vieillissement accéléré de films de PDCPD stabilisés par IR-TF

Le suivi du vieillissement des films de **PDCPD** stabilisés par les monomères porteurs d'un groupement antioxydant nitroxyde ou *tert*-butylphénol a été réalisé par des analyses IR-TF effectuées sur les films de 20 μm d'épaisseur ayant subi un vieillissement accéléré dans une étuve à 50 °C pendant des temps variables.

L'efficacité du monomère **MBHT-1** comme stabilisant du **PDCPD** a été étudiée. Des films de **PDCPD** en présence de **MBHT-1** préparés en utilisant les formulations 1660 et 18x4 ont subi un vieillissement accéléré sous air à 50°C. L'oxydation des films est suivie par IR-TF et comparée à celle de films contenant du BHT. Le test de vieillissement confirme que les matériaux contenant des phénols encombrés et préparés à partir de la formulation 1660 s'oxydent aussi vite que le **PDCPD** sans antioxydant (*Figure A1 ; Annexe*). Par contre, **MBHT-1** et le BHT permettent de ralentir l'oxydation des films de **PDCPD** réalisés à partir de la formulation 18x4 (*Figure V-6*).

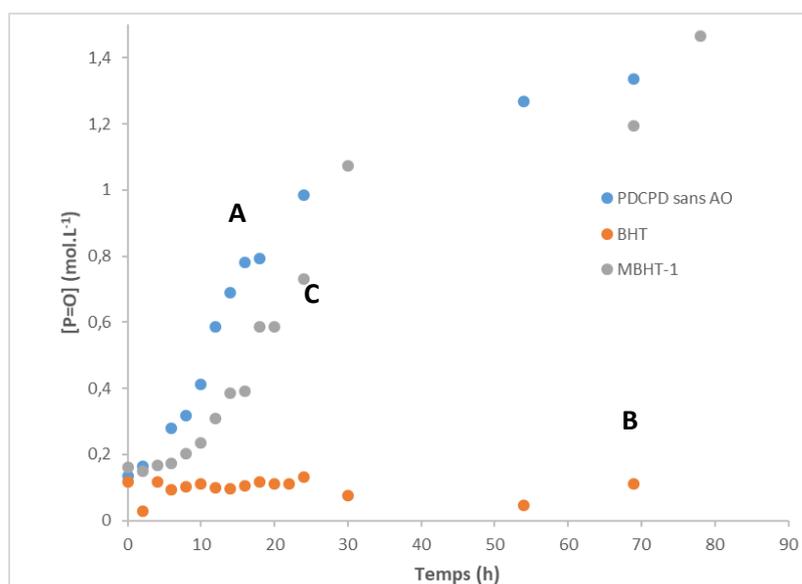


Figure V-6. Évolution de la concentration en fonctions carbonyle en fonction du temps lors du vieillissement sous air à 50 °C de films de **PDCPD** préparés avec la formulation 18x4 (A) sans antioxydant, avec (B) BHT et (C) **MBHT-1**.

Un temps d'inhibition de 8h est observé avant que le **PDCPD** préparé avec **MBHT-1** ne s'oxyde avec la même vitesse que du **PDCPD** non stabilisé. Le temps d'inhibition correspond au temps nécessaire pour que les fonctions phénol de **MBHT-1** soient consommées par des radicaux. Cette évolution de l'oxydation au cours du temps est caractéristique de matériaux stabilisés par des phénols encombrés qui sont des espèces dites sacrificielles. Cependant, **MBHT-1** est beaucoup moins efficace que le **BHT** pour stabiliser les films 18x4. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus lors de l'étude

de stabilisation du PP avec **MBHT-1** et le BHT (**Chapitre II**). Néanmoins, si sur le court terme et sur des films d'épaisseur limitée à 20 μm , **MBHT-1** est moins efficace que le BHT, **MBHT-1** qui est lié de façon covalente au **PDCPD** pourrait se révéler plus efficace sur des pièces plus épaisses où le phénomène de diffusion peut intervenir. Cependant, cela nécessiterait d'étudier le vieillissement d'échantillons pendant des durées incompatibles avec la durée de la thèse.

Des films contenant des monomères porteurs d'un groupement nitroxyde ont subi un vieillissement accéléré par exposition à l'air à 50°C dans une étuve puis ont été analysés par IR-TF. Les résultats confirment une vitesse d'oxydation accélérée pour les formulations 1660 à base de molybdène (*Figure A2 ; Annexe*). La cinétique d'oxydation de films obtenus avec la formulation 18x4 à base de ruthénium et contenant les monomères porteurs de groupements nitroxyde a été étudiée et comparée avec celle de films où le monomère porteur de groupements nitroxyde a été remplacé par du TEMPO ou du TINUVIN 123 (*Schéma V-8*) qui est un HALS commercial (*Figure V-6*).

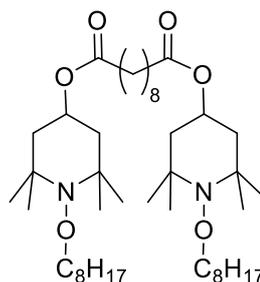


Schéma V-8. Structure du TINUVIN 123

La cinétique d'oxydation des films contenant des antioxydants est plus lente que celle du **PDCPD** sans antioxydant (*B, C, D et E vs A, Figure V-7*), confirmant l'efficacité des antioxydants pour stabiliser le **PDCPD**. Les antioxydants TEMPO, **M2_N** et **M2_O** possédant une fonction nitroxyde se sont également révélés plus efficaces que le TINUVIN 123 (*B, C et D vs E, Figure V-7*). Il semblerait donc que les HALS activés sous forme de nitroxydes soient plus efficaces que les HALS non activés. En effet, avant de pouvoir capter des radicaux tout en se régénérant d'après le mécanisme décrit par le cycle de Denisov, les HALS doivent pouvoir être activés en étant transformés en nitroxydes. Les HALS sous forme de nitroxydes sont donc déjà activés et peuvent jouer directement leur rôle d'antioxydant. L'efficacité des antioxydants peut être classée par ordre croissant : **M2_N** < TEMPO < **M2_O**. **M2_O** s'est avéré l'antioxydant le plus performant avec une oxydation du **PDCPD** qui ne débute qu'au bout de 500 h. Ce résultat confirme ceux obtenus par ATG qui montrent que la présence d'une fonction amide sur le monomère diminue l'efficacité de l'antioxydant.

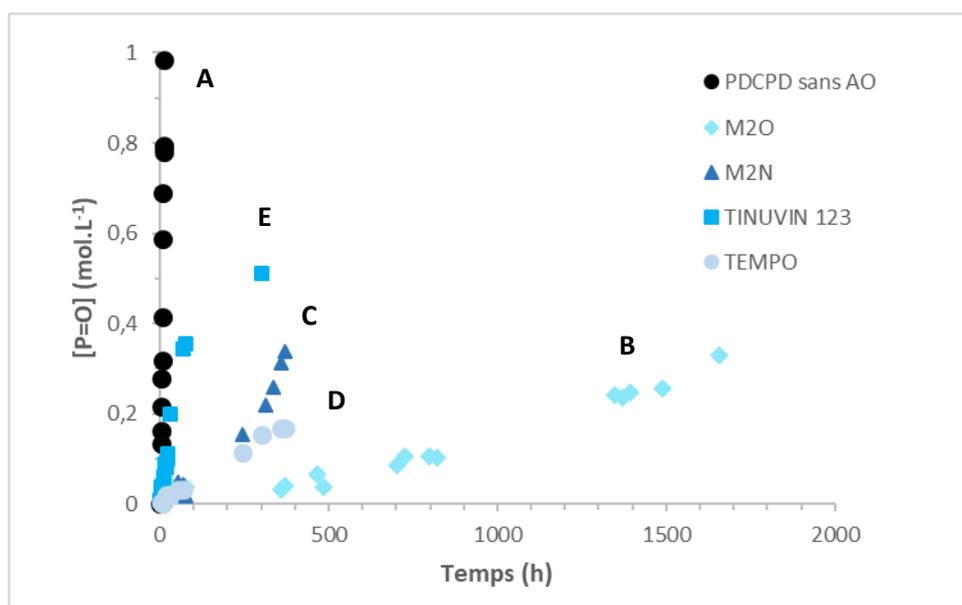


Figure V-6. Évolution de la concentration en fonctions carbonyle en fonction du temps lors du vieillissement sous air à 50°C de films de **PDCPD** préparés avec la formulation 18x4 (A) sans antioxydant et avec l'antioxydant (B) **M2_O**, (C) **M2_N**, (D) **TEMPO** et (E) **TINUVIN 123**.

Le suivi du vieillissement par IR-TF réalisé à 90°C a confirmé que la cinétique d'oxydation du **PDCPD** stabilisé par des fonctions nitroxyde est moins rapide que celle des films stabilisés par des antioxydants classiques comme le **TINUVIN 123** ou le **BHT** ((D) et (E) vs (A), (B), et (C), Figure V-8). Il est à noter que l'on observe peu de différence de comportement à cette température entre l'efficacité du **TEMPO** libre dans le **PDCPD** et **M2_O** lié de façon covalente au **PDCPD**. La mise en évidence de l'éventuelle perte d'efficacité des films à base de **TEMPO** suite à des phénomènes de migration nécessiterait de faire des suivis cinétiques sur les films vieillis à l'air libre pendant des durées incompatibles avec la durée de la thèse.

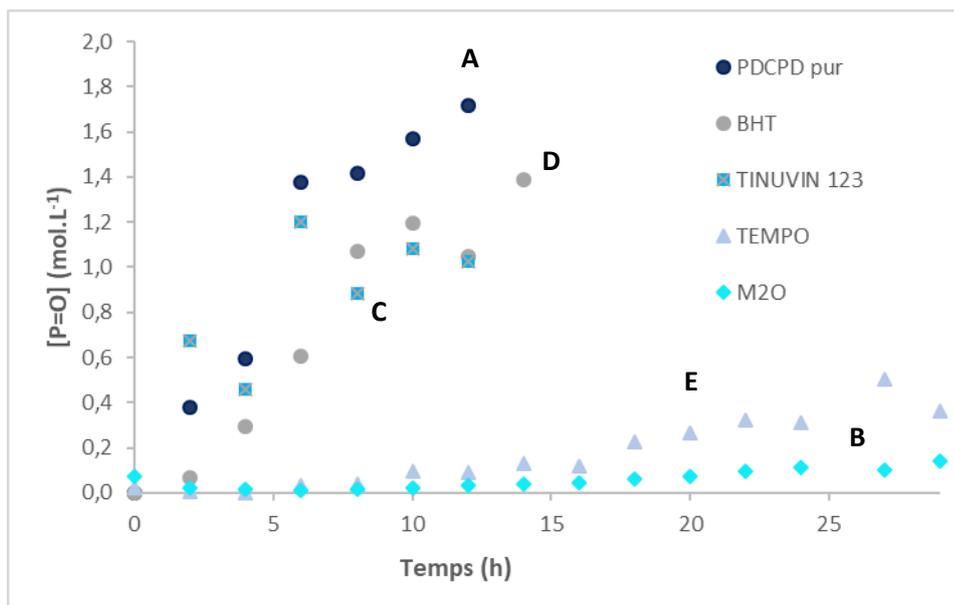


Figure V-8. Évolution de la concentration en fonctions carbonyle en fonction du temps lors du vieillissement sous air à 90°C de films de **PDCPD** préparés avec la formulation 18x4 (A) sans antioxydant et avec l'antioxydant (B) **M2_o**, (C) **BHT**, (D) **TEMPO** et (E) **TINUVIN 123**.

Des tests de vieillissement complémentaires à 120°C sous air sont réalisés avec du **PDCPD** (18x4) contenant **M2_o** et sont suivis par ATG (Figure A3 ; Annexe) et par IR-TF (Figure A4, Annexe). Bien qu'une augmentation de la cinétique d'oxydation soit observée par rapport aux films vieillis à 50°C et à 90°C (Figure A4, Annexe), le suivi par ATG montre qu'à 120°C, **M2_o** est toujours plus efficace que le **TEMPO** pour stabiliser le **PDCPD**.

L'ensemble des tests de vieillissement ont démontré l'intérêt d'utiliser des HALS activés nitroxydes par rapport à des phénols encombrés comme le **BHT** ou à des HALS classiques comme le **TINUVIN 123**. En effet, les antioxydants porteurs d'une fonction nitroxyde présentent une capacité à stabiliser le **PDCPD** nettement supérieure à celle des autres espèces incorporées. Parmi les antioxydants testés, le monomère **M2_o** présente l'efficacité la plus importante. Forts de ces résultats, le dépôt d'un brevet est envisagé par l'entreprise **TELENE SAS**. L'évolution des propriétés mécaniques du **PDCPD** stabilisé par **M2_o** en fonction du temps ont ensuite donc été réalisés.

IV/ Propriétés mécaniques des échantillons de PDCPD stabilisés

L'étude des propriétés mécaniques du **PDCPD** stabilisé par **M2_o** et préparé avec la formulation 18x4 a été réalisée par la Docteure Adelina David à l'IFREMER dans le cadre d'un contrat postdoctoral financé par l'ANR VRPOM. Les résultats obtenus sont comparés avec du **PDCPD** contenant du BHT et préparé avec la formulation à base de ruthénium 18XX préalablement caractérisé à l'IFREMER.

Les essais mécaniques (analyse mécanique dynamique ou DMA, traction et fissuration) ont été réalisés sur des films de 60 μm d'épaisseur soumis à un vieillissement accéléré sous air à 60°C.

IV-1. Caractérisation du PDCPD préparé avec la formulation 18x4 et stabilisé par M2_o avant vieillissement

Avant d'être soumis à un vieillissement accéléré, le **PDCPD** stabilisé par **M2_o** est analysé par DMA (*Figure V-9*). Le matériau issu de la copolymérisation avec **M2_o** possède une T_g de 147°C et un module au niveau du plateau caoutchoutique de 5 MPa. La valeur de la T_g est comparable à celle mesurée par DSC (145°C) lors du test de réactivité (*Entrée 2, Tableau V-7*). Cependant, lorsque le BHT est utilisé la valeur de la T_g est de 165°C et le module au plateau caoutchoutique est de 19 MPa, alors que la valeur déterminée lors du test de réactivité du BHT dans la formulation 18x4 est de 148°C. Cette différence montre qu'un taux de réticulation plus important est obtenu lorsque la formulation 18xx est utilisée. Par ailleurs, il est constaté que, sur le plateau vitreux, la valeur initiale du module de conservation est identique quel que soit l'antioxydant utilisé.

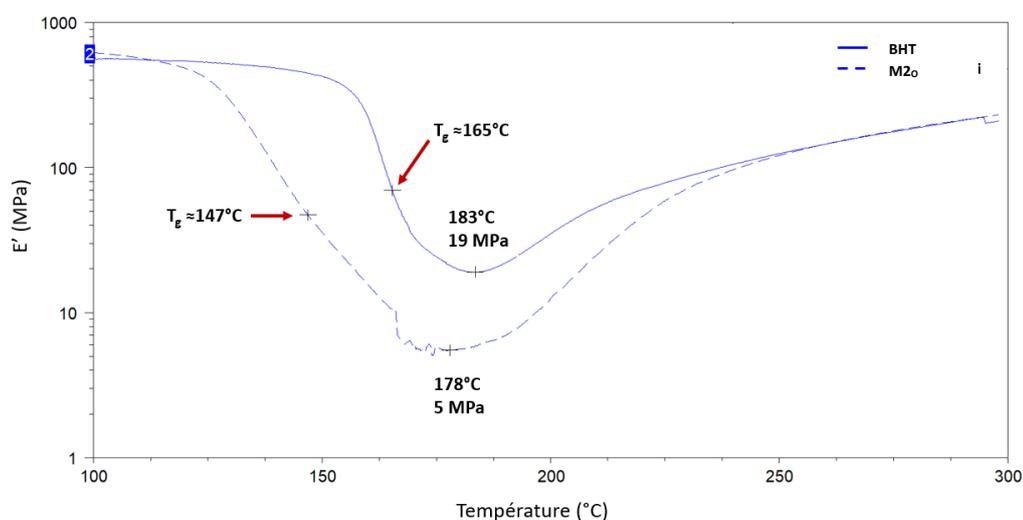


Figure V-9. Courbes DMA réalisées à 1 Hz et une vitesse de chauffage de 3°C/min sous N₂ sur les films de **PDCPD** stabilisés par (A) le BHT (trait plein) et (B) **M2_o** (tirets).

Des tests de fissuration sur films minces, préalablement entaillés, ont été réalisés selon la méthode *Essential Work of Fracture* (EWF) qui permet de caractériser la résistance à la rupture, notamment la rupture ductile, des films polymères. Ces tests ont été réalisés sur des films minces possédant une géométrie *Double Edge Notched Tension* (DENT) qui permet une propagation symétrique de la fissure de chaque côté du ligament (*Schéma V-10*). Lors de la propagation d'une fissure, l'énergie totale de rupture W_f correspond à la somme du travail essentiel de rupture dissipé dans la zone interne du processus de rupture W_e et du travail non essentiel dissipé dans la zone plastique externe W_p .

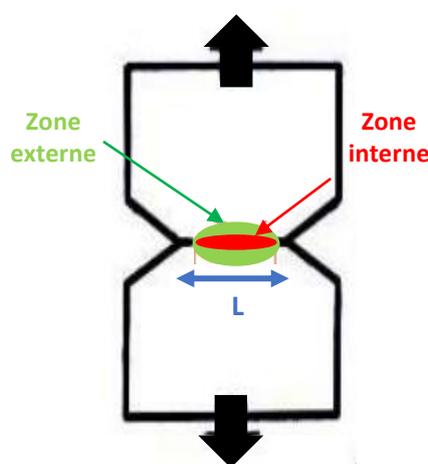


Schéma V-10. Géométrie DENT utilisée pour les essais EWF

Dans le cas de films, les tests sont réalisés en condition de contrainte plane et l'énergie totale de rupture W_f et l'énergie totale spécifique de rupture w_f s'expriment en fonction de la longueur de ligament L de la façon suivante (*Equations V-1 & V-2*) :

$$W_f = (w_e \times L \times e) + (\beta w_p \times L^2 \times e) \quad \text{Equation V-1}$$

$$w_f = w_e + \beta w_p \times L \quad \text{Equation V-2}$$

avec e = épaisseur de l'échantillon ; w_p = travail non essentiel spécifique de rupture ; w_e = travail essentiel spécifique de rupture ; L = longueur de ligament ; β = constante dépendant de la géométrie de l'échantillon

Des essais de fissuration de type EWF sur le **PDCPD** stabilisé par **M2_o** non vieilli ont été réalisés (*Figure V-10*). Quelle que soit la longueur du ligament, les valeurs de EWF sont nettement inférieures lors de l'utilisation de **M2_o** par rapport à celles obtenues avec le **PDCPD** stabilisé par du BHT. Les valeurs du travail essentiel de rupture dans la zone interne du processus de rupture w_e (ordonnée à l'origine),

et du travail non essentiel de rupture dissipé dans la zone plastique externe βw_p (coefficient directeur) sont plus faibles avec l'utilisation de **M2_o** (A vs B, Figure V-10). Par conséquent, il est donc plus aisé de propager une fissure lorsque le matériau est copolymérisé avec **M2_o** par rapport au **PDCPD** stabilisé avec le BHT, ce qui est cohérent avec la différence du taux de réticulation observée précédemment lors de la mesure de la T_g par DMA. La longueur de ligament a également nettement moins d'influence avec l'utilisation de l'antioxydant **M2_o** qu'avec l'antioxydant BHT.

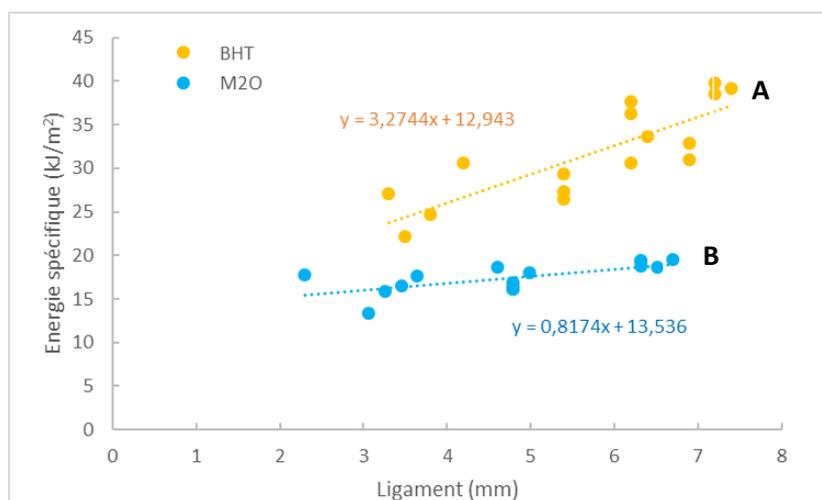


Figure V-10. EWF des films de géométrie DENT non vieillis stabilisés par (A) le BHT et (B) **M2_o**.

Il apparaît donc qu'avant vieillissement, les **PDCPDs** stabilisés par BHT et **M2_o** possèdent des propriétés mécaniques différentes liées à leur taux de réticulation. Cependant, cette différence de propriétés à l'état initial n'impacte pas l'étude présentée ci-dessous qui consiste à évaluer l'influence de la nature de l'antioxydant utilisé sur l'évolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement.

IV-2. Étude de l'évolution des propriétés mécaniques du **PDCPD** stabilisé par **M2_o** soumis à un vieillissement accéléré

Les films des **PDCPDs** stabilisés par BHT et **M2_o** ont subi un vieillissement accéléré sous air à 60°C suivi par IR-TF. Les résultats confirment ceux obtenus lors des vieillissements effectués précédemment (**Chapitre V, partie III**) puisque le matériau stabilisé par **M2_o** ne commence à s'oxyder qu'au bout de 216h au lieu de 20h pour celui stabilisé par BHT. Des tests ont ensuite été réalisés pour déterminer l'impact de la cinétique d'oxydation sur l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux stabilisés.

Des tests de traction ont été effectués sur des films ayant subi un vieillissement sous air à 60°C pendant une durée allant de 0 à 408h ou 17 jours (Figure V-11). Le matériau présente à l'état initial un

comportement ductile avec une déformation à la rupture de l'ordre 13 ± 5 % et une contrainte maximale d'environ 23 ± 2 MPa. Au cours de l'oxydation, on observe une diminution de l'allongement à la rupture ainsi qu'une augmentation de la raideur et de la contrainte. Ces observations sont caractéristiques du vieillissement du **PDCPD** et s'expliquent par l'augmentation de la densité de réseau attribuée à du couplage radicalaire entre les radicaux générés lors de son oxydation.¹⁹

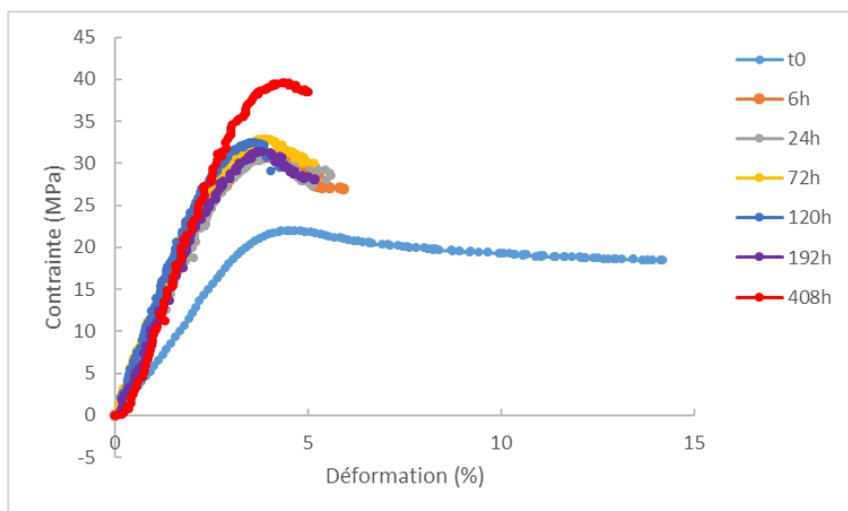


Figure V-11. Courbes de traction d'un film de **PDCPD** stabilisé par **M2o** soumis à un vieillissement sous air à 60°C au cours du temps (0 – 408h).

Lorsque les contraintes maximales obtenues au cours du temps sont comparées au **PDCPD** stabilisé par BHT, la même tendance est observée indépendamment du choix de l'antioxydant excepté à 400 h (*Figure V-12*). Toutefois, à 400h une forte diminution de la contrainte maximale est observée avec le film de **PDCPD** stabilisé par BHT traduisant la fragilisation due à un taux d'oxydation important. Le matériau stabilisé par **M2o** qui possède une cinétique d'oxydation du **PDCPD** plus faible nécessite un temps de vieillissement plus long pour parvenir à fragiliser le matériau autant que celui contenant le BHT.

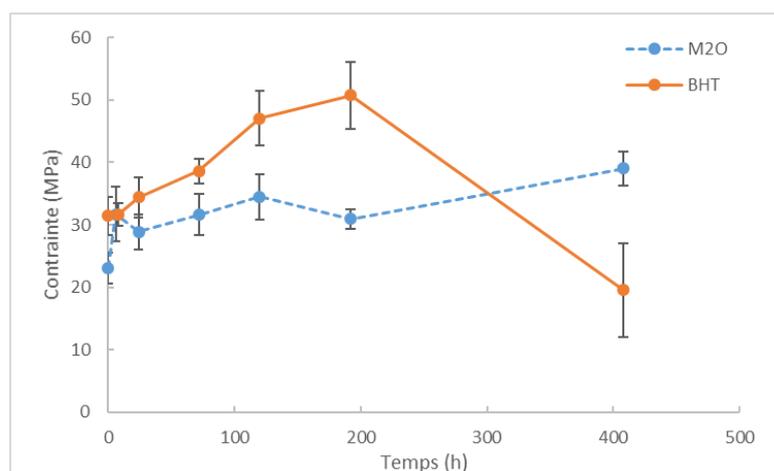


Figure V-12. Évolution de la contrainte maximale en fonction du temps de vieillissement à 60°C.

Des tests de fissuration ont également été réalisés sur les films soumis à un vieillissement sous air à 60°C pendant 120 h. Les valeurs du travail essentiel de rupture dans la zone interne du processus de rupture w_e (ordonnée à l'origine) et du travail non essentiel de rupture dissipé dans la zone plastique externe βw_p (coefficient directeur) restent stables au cours du temps lorsque le **PDCPD** est stabilisé par **M2_o** par rapport au BHT (*Figure V-13A vs B*). A l'inverse, le **PDCPD** stabilisé par BHT présente une diminution de βw_p au cours du temps de 3,58 kJ.m⁻².mm⁻¹ à 0,16 kJ.m⁻².mm⁻¹ montrant, qu'au cours du vieillissement, les fissurations de propagent plus aisément au sein du matériau (*Figure V-13B*).

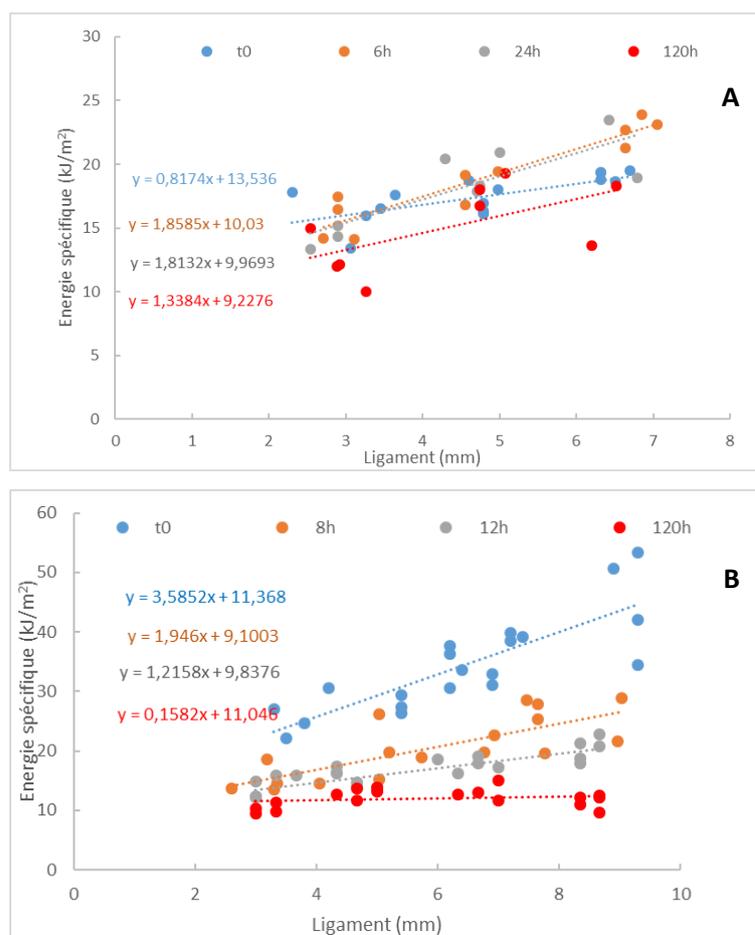


Figure V-13. Tests EWF sur un film de **PDCPD** soumis à un vieillissement sous air à 60°C stabilisé par (A) **M2o** (18x4) et (B) **BHT** (18xx).

Les tests mécaniques ont donc montré dans un premier temps, que le **PDCPD** stabilisé par **M2o** et celui stabilisé par le **BHT** présentent à l'état initial des propriétés différentes dues à des taux de réticulation différents, le matériau stabilisé par **M2o** étant plus ductile.

L'étude de l'évolution des propriétés mécaniques des films soumis à un vieillissement sous air à 60 °C montre que les propriétés du **PDCPD** contenant **M2o** sont plus stables et peu altérées par rapport au **PDCPD** stabilisé par du **BHT**. Cette observation met en évidence l'impact du taux d'oxydation sur les propriétés mécaniques du **PDCPD**.

Conclusion

Des monomères porteurs de groupements nitroxyde et di-*tert*-butylphénol et leurs oligomères de $\overline{DP}_n = 10$ obtenus par ROMP ont été incorporés dans deux formulations de TELENE SAS utilisant un système d'amorçage à base soit de ruthénium, soit de molybdène, afin de préparer des matériaux **PDCPD** stabilisés.

L'incorporation des oligomères dans le batch contenant le **RIM-M** a mis en évidence une polymérisation instantanée et ce, avant même d'ajouter le catalyseur, qu'il soit à base de molybdène ou de ruthénium, en raison de la présence résiduelle de dérivés de l'amorceur dans les oligomères.

Les monomères porteurs d'un groupement antioxydant incorporés dans les formulations à base de molybdène réagissent avec le co-catalyseur qui est un acide de Lewis, ce qui ralentit la polymérisation du **DCPD** mais les rend également inefficaces à stabiliser les matériaux obtenus. A l'inverse, lorsque les antioxydants sont incorporés dans la formulation 18x4, où l'amorceur à base de ruthénium est préalablement activé, une stabilisation du **PDCPD** est constatée. Les tests de vieillissement ont mis en évidence une efficacité nettement supérieure des antioxydants porteurs d'une fonction nitroxyde par rapport aux phénols encombrés comme le BHT ou les HALS commerciaux comme le TINUVIN 123. Parmi les antioxydants testés, le monomère **M2_o** présente une efficacité remarquablement élevée avec une inhibition à l'oxydation de 500 h sous air et à 50 °C. L'ensemble des résultats a conduit l'entreprise TELNE SAS à envisager le dépôt d'un brevet. Des tests mécaniques ont été réalisés sur le **PDCPD** stabilisé par **M2_o**. Le matériau obtenu possède des propriétés mécaniques plus stables par rapport à des matériaux classiques comme le **PDPCD** stabilisé avec du BHT.

Partie expérimentale

Méthodes d'analyse

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC-400 à 400,16 MHz pour les analyses RMN ^1H . Les déplacements chimiques (δ) sont indiqués en parties par million (ppm) et les constantes de couplage en hertz (Hz) par rapport aux solvants deutérés. Les valeurs des masses molaires moyenne en nombre (\overline{M}_n), des masses molaires moyenne en poids (\overline{M}_w) et de dispersité ($D = \overline{M}_w / \overline{M}_n$) ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) avec comme éluant le tétrahydrofurane (THF) à l'aide d'un appareil équipé d'un échantillonneur automatique Waters 2707, d'une colonne de protection (Waters, Styragel, colonne de protection de 20 μm , 30 x 4,6 mm) suivie de deux colonnes (Waters, 2 Styragel THF HR2 + HR4, 300 x 7,8 mm) et d'un détecteur Waters RI-2414. L'instrument fonctionne avec un débit de 1,0 mL.min $^{-1}$ à 35 °C et a été étalonné avec des étalons de polystyrène linéaire (PS) d'une masse molaire comprise entre 580 g.mol $^{-1}$ et 483 000 g.mol $^{-1}$. Les tests de réactivité avec la formulation 1660 ont été suivis à l'aide d'un viscosimètre Brookfield. Les tests de réactivité avec la formulation 18x4 ont été suivis par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec un appareil TA 2000. Les films de **PDCPD** sont obtenus à l'aide d'un microtome Reichert-Jung et sont conservés au maximum une semaine au réfrigérateur avant utilisation. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (IR-TF) par transmission ont été réalisés avec un système Nicolet avatar 370 DTGS. Les spectres ont été obtenus à des intervalles de temps réguliers entre 4000-500 cm $^{-1}$ à une résolution de 4 cm $^{-1}$ (640 balayages) et analysés à l'aide du logiciel OMNIC Spectra. Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide de l'appareil TA Instrument Q500. Les analyses élémentaires permettant le dosage du ruthénium ont été réalisées par l'entreprise Créalins. Les spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE) ont été enregistrés à l'aide du spectromètre RPE Bruker EMX. La récupération des données est effectuée *via* le logiciel Bruker Winsimfonia.

Produits

Tous les produits, sauf indication contraire, proviennent de chez Sigma Aldrich. L'acide chlorhydrique (HCl, 37%), l'alumine neutre, l'amorceur de Grubbs de première génération (**G1**, 97%), l'anhydride *cis*-5-norbornène-*exo*-2,3-dicarboxylique (95%), le bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl) sébacate (TINUVIN 123), la *n*-butylamine (99%), le chlorure de sodium (NaCl, Fisher Chemical), le dicyclopentadiène (**DCPD**, avec du BHT comme stabilisant), le diméthyltéréphtalate (99%), le di-*tert*-butylphénol (BHT, 99%), le toluène (99,9%), le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl (TEMPO, 98%), l'éthyl vinyl éther (99%, Acros) et le sulfate de magnésium (MgSO $_4$, Fisher Chemical) sont utilisés sans purification préalable. L'eau pure est obtenue à l'aide d'un système de purification par osmose inverse et possède une conductivité de 18,2 M Ω .cm $^{-1}$ à 25 °C. Les formulations 1660, 18x4 et le **RIM-M** ont

été fournis par TELENE SAS. La synthèse des monomères **M2_N**, **M2_O**, **MBHT-1** et **MBHT-3** est décrite dans les **Chapitres 2 et 4**. Le dichlorométhane (DCM, grade technique), le méthanol (grade technique) et la triéthylamine (TEA, 99%) sont distillés avant utilisation.

Procédure générale de copolymérisation du DCPD avec des monomères porteurs de groupements antioxydants

Dans un Schlenk A muni d'un barreau aimanté, sont introduits le **DCPD** ($7,7 \cdot 10^{-4}$ mol) et le monomère **M2_N**, **M2_O** ou **MBHT-1** ($8,6 \cdot 10^{-5}$ mol en groupements antioxydants). Lorsque la copolymérisation est réalisée avec des monomères porteurs d'un groupement nitroxyde, 20 mg de diméthyltéréphthalate sont ajoutés. Dans un second Schlenk B, 20 mg de **G1** sont pesés. Les deux Schlenks A et B sont bouchés par un septum et sont ensuite dégazés par des cycles vide/argon. 7,5 mL de DCM anhydre préalablement dégazé sont ajoutés *via* une seringue dans le Schlenk A et 3 mL dans le Schlenk B. Le Schlenk A est plongé dans un bain d'huile thermostaté à 25°C. Un prélèvement de 0,5 mL de solution est effectué *via* une seringue pour réaliser une analyse RMN ¹H du milieu réactionnel à t = 0 puis 1 mL de la solution de **G1** du Schlenk B est injecté dans le Schlenk A (soit $8 \cdot 10^{-6}$ mol de **G1**). La réaction est arrêtée au bout d'une heure en ajoutant un excès d'éthyl vinyl éther. Le solvant est éliminé sous pression réduite et un prélèvement est réalisé afin de déterminer la conversion des comonomères par RMN ¹H. Le produit est précipité dans du méthanol froid. La poudre blanchâtre obtenue est séchée sous vide jusqu'à poids constant.

Synthèse d'oligomères porteurs de groupements antioxydants de $\overline{DP}_n = 10$

Dans un Schlenk A de 50 mL muni d'un barreau aimanté est introduit **M2_O**, **M2_N** ou **MBHT-1** ($2,4 \cdot 10^{-3}$ mol). Le Schlenk est bouché par un septum puis est dégazé par des cycles vide-argon. 14 mL de DCM préalablement dégazés par des cycles vide-congélation-décongélation sont ajoutés dans le Schlenk A *via* une seringue. Le Schlenk A est plongé dans un bain d'huile thermostaté à 25°C. Parallèlement, **G1** (0,2173 g, $2,64 \cdot 10^{-4}$ mol) est introduit dans un Schlenk B, qui est ensuite dégazé par des cycles vide-argon. 11 mL de DCM dégazé y est ensuite ajouté *via* une seringue. 10 mL (soit $2,4 \cdot 10^{-4}$ mol de **G1**) de la solution du Schlenk B sont injectés dans le Schlenk A. Le mélange réactionnel est agité pendant 30 min. La réaction est arrêtée par ajout d'un large excès d'éthyl vinyl éther (1 mL). Le mélange est agité pendant 15 min puis le solvant est éliminé sous pression réduite. Un prélèvement est effectué afin de déterminer la conversion par RMN ¹H. Le produit est solubilisé dans un minimum de DCM puis la solution obtenue est passée sur une colonne contenant 200 g d'alumine neutre. Le solvant est éliminé sous pression réduite et le produit obtenu est ensuite séché pendant une nuit jusqu'à poids constant.

PM2_N-10. Solide marron. Conversion = 100 %, $\overline{M}_{n,SEC} = 5\ 200$ g.mol⁻¹ et $\mathcal{D} = 1,15$.

PM2_O-10. Solide marron. Conversion = 100 %, $\overline{M}_{n,SEC} = 6\ 700$ g.mol⁻¹ et $\mathcal{D} = 1,24$.

PMBHT-1-10. Solide marron. Conversion = 100 %, $\overline{M}_{n,SEC} = 6\ 500$ g.mol⁻¹ et $\mathcal{D} = 1,31$.

Synthèse de l'exo 5-norbornène-2,3-dicarboximidobutane

Dans un ballon de 25 mL équipé d'un barreau aimanté et surmonté d'un réfrigérant, l'anhydride *cis*-5-norbornène-*exo*-2,3-dicarboxylique (0,8002 g ; 4,9 mmoles) et la *n*-butylamine (0,3579 g ; 4,9 mmoles) sont dissous dans du toluène sec (15 mL). La TEA (0,1 mL ; 0,7 mmoles) est ajoutée sous argon à la seringue à température ambiante. Le mélange est agité et porté à reflux pendant trois jours. Le solvant est éliminé sous pression réduite. Le produit brut est dilué dans du DCM (30 mL) et lavé par une solution d'HCl 0,1N, de l'eau désionisée et une solution de NaCl saturée. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée et le solvant est éliminé sous pression réduite pour obtenir un solide blanc (1,0106 g ; 94,4%), qui est ensuite séché sous vide jusqu'à poids constant.

RMN ¹H (400,16 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6,28 (t, *J* = 2 Hz, 2H, CH=CH), 3,47 (t, *J* = 8 Hz, 2H, N-CH₂), 3,27 (s, 2H, =CH-CH), 2,67 (s, 2H, =CH-CH-CH), 1,70-1,40 (m, 3H, N-CH₂-CH₂, =CH-CH-CHH), 1,40-1,10 (m, 3H, CH₂-CH₃, =CH-CHH), 0,92 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H, CH₃).

Test de réactivité avec la formulation 1660 avec le BHT ; le TEMPO ; MBHT-1 ; MBHT-3 ; M_{2N} ; M_{2o} ; PM_{2N}-10 ; PM_{2o}-10 ; PMBHT1-10 et le TINUVIN 123.

50 g du batch A et 50 g du batch dans lequel est incorporé la quantité souhaitée de l'espèce testée sont introduits dans des cartouches bicomposants et mis sous azote. Celles-ci sont plongées dans un bain d'eau à 30°C pendant une heure. Les deux batches sont ensuite injectés par le biais d'un mélangeur statique dans un bécher à l'aide d'un pistolet à cartouche. La viscosité et la température du contenu du bécher sont suivis au cours du temps.

Test de réactivité avec la formulation 18x4 avec le BHT ; le TEMPO ; MBHT-1 ; MBHT-3 ; M_{2N} ; M_{2o} ; PM_{2N}-10 ; PM_{2o}-10 ; PMBHT1-10 et le TINUVIN 123.

Une solution de **RIM-M** contenant la quantité souhaitée de l'espèce testée est préparée. Pour 10 mL de cette solution, est ajouté 0,015 g d'une solution contenant le retardant puis 0,1 g de la solution contenant le catalyseur. Immédiatement, 8 mg du mélange sont prélevés pour être analysés rapidement par DSC selon la procédure suivante : une isotherme à 25°C est appliquée pendant 5 min, puis l'échantillon et la référence ont chauffés à 200°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min avant d'être refroidis jusqu'à 25°C avec une vitesse de refroidissement de 10°C/min. Un chauffage jusqu'à 250°C avec une vitesse de 10°C/min est ensuite réalisé.

Purification et extraction des films de PDCPD

Les films de **PDCPD** à purifier sont introduits dans un ballon équipé d'un réfrigérant contenant du DCM (3 films/100 mL). Le mélange est porté à reflux pendant une nuit sous argon. L'essentiel du DCM est ensuite versé dans un bécher tandis que le reste contenant les films est versé dans une boîte de Petri. Les films sont récupérés à l'aide d'une pince en prenant soin qu'ils ne se replient pas en séchant.

Références

1. Chen, J.; Burns, F. P.; Moffitt, M. G. & Wulff, J. E. Thermally Crosslinked Functionalized Polydicyclopentadiene with a High Tg and Tunable Surface Energy. *ACS Omega* **1**, 532–540 (2016).
2. Stehling, U. M.; Malmström, E. E.; Waymouth, R. M. & Hawker, C. J. Synthesis of Poly(olefin) Graft Copolymers by a Combination of Metallocene and “Living” Free Radical Polymerization Techniques. *Macromolecules* **31**, 4396–4398 (1998).
3. Eteläaho, P.; Järvelä, P.; Stenlund, B.; Wilén, C.-E. & Nicolas, R. Phenol-modified polypropylenes as adhesion promoters in glass fiber–reinforced polypropylene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **84**, 1203–1213 (2002).
4. Pan, J.-Q.; Liu, N. C. & Lau, W. W. Y. Preparation and properties of new antioxidants with higher MW. *Polym. Degrad. Stab.* **62**, 165–170 (1998).
5. Lambeth, R. H. & Baranoski, M. H. Oxidative Stabilization of Poly(norbornene) Polymers Prepared by Ring Opening Metathesis Polymerization. *J. Macromol. Sci., Part A* **51**, 962–965 (2014).
6. Xue, B.; Ogata, K. & Toyota, A. Synthesis of novel bi-functional copolymer bearing sterically hindered phenol and hindered amine groups via ring-opening metathesis polymerization. *Chinese J. Polym. Sci.* **26**, 525–531 (2008).
7. Xue, B.; Ogata, K. & Toyota, A. Synthesis of polymeric antioxidants based on ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and their antioxidant ability for preventing polypropylene (PP) from thermal oxidation degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 347–352 (2008).
8. Xue, B.; Ogata, K. & Toyota, A. Synthesis, Characterization and Radical Scavenging Ability of 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenoxy-Functionalized Polynorbornenes Synthesized Using Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Des. Monomers and Polym.* **12**, 69–81 (2009).
9. Xue, B.; Ogata, K. & Toyota, A. Synthesis and radical scavenging ability of new polymers from sterically hindered phenol functionalized norbornene monomers via ROMP. *Polymer*. **48**, 5005-5015 (2007).

10. Khosravi, E. Well-Defined Crosslinked Materials Via Resin Transfer Moulding (RTM)-ROMP. in *Ring Opening Metathesis Polymerisation and Related Chemistry: State of the Art and Visions for the New Century* 105–115 (Springer Netherlands, 2002).
11. Park, J.-M.; Choi, J-Y; Kwon, D. J.; Wong, Z- J., Shin, P. S.; Lee, Wo-II, Jeong, G-S & DeVries, K. L Improved interfacial adhesion and manufacturing method of MGF/P-DCPD composites using W, Mo, or Ru type catalysts in air condition. 20th International Conference on Composite Materials, (Copenhagen, 2015)
12. Ledoux, N. Ruthenium olefin metathesis catalysts: tuning of the ligand environment. (Ghent University, Thesis, 2007).
13. Delaude, L. & Noels, A. F. Metathesis. in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (American Chemical Society, 2005).
14. Drozdak, R.; Nishioka, N.; Recher, G. & Verpoort, F. Latent Olefin Metathesis Catalysts for Polymerization of DCPD. *Macromol. Symp.* **293**, 1–4 (2010).
15. Scepaniak, J. J.; Wright, A. M.; Lewis, R. A.; Wu, G. & Hayton, T. W. Tuning the Reactivity of TEMPO by Coordination to a Lewis Acid: Isolation and Reactivity of $MCl_3(\eta^1\text{-TEMPO})$ (M = Fe, Al). *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 19350–19353 (2012).
16. Louie, J. & Grubbs, R.H. Metathesis of Electron-Rich Olefins: Structure and Reactivity of Electron-Rich Carbene Complexes *Organometallics* **21**, 2153-2164 (2002)
17. Coquillat, M.; Verdu, J.; Colin, X.; Audouin, L.; Nevière. L. Thermal oxidation of polybutadiene. Part 1: Effect of temperature, oxygen pressure and sample thickness on the thermal oxidation of hydroxyl-terminated polybutadiene. *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 1326-1333 (2007)
18. Richaud, E.; Le Gac, P. Y. & Verdu, J. Thermooxidative aging of polydicyclopentadiene in glassy state. *Polym. Degrad. Stab.* **102**, 95–104 (2014).
19. Le Gac, P.-Y.; Choqueuse, D.; Paris, M.; Recher, G.; Zimmer, D.; Melot, D. Durability of polydicyclopentadiene under high temperature, high pressure and seawater (offshore oil production conditions). *Polym. Degrad. Stab.* **98**, 809–817 (2013).

Annexes

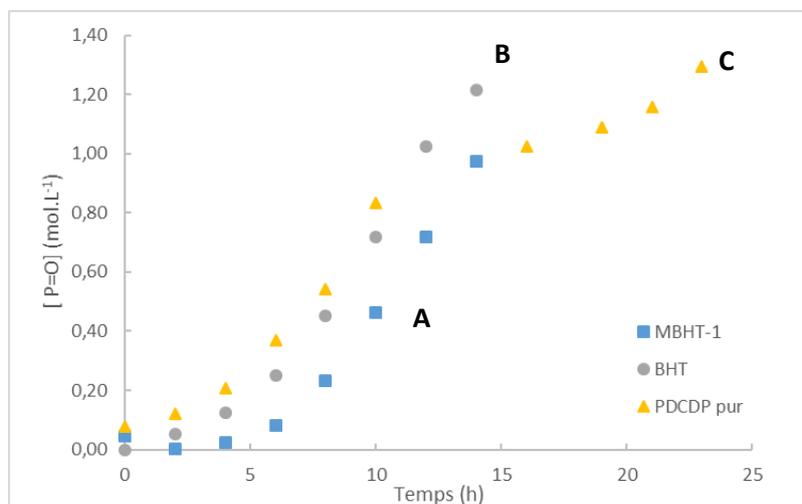


Figure A1. Évolution de la concentration en fonctions carbonyle en fonction du temps lors du vieillissement sous air à 50°C de films de **PDCPD** préparés avec la formulation 1660 avec (A) **MBHT-1**, (B) **BHT** et (C) **pur**.

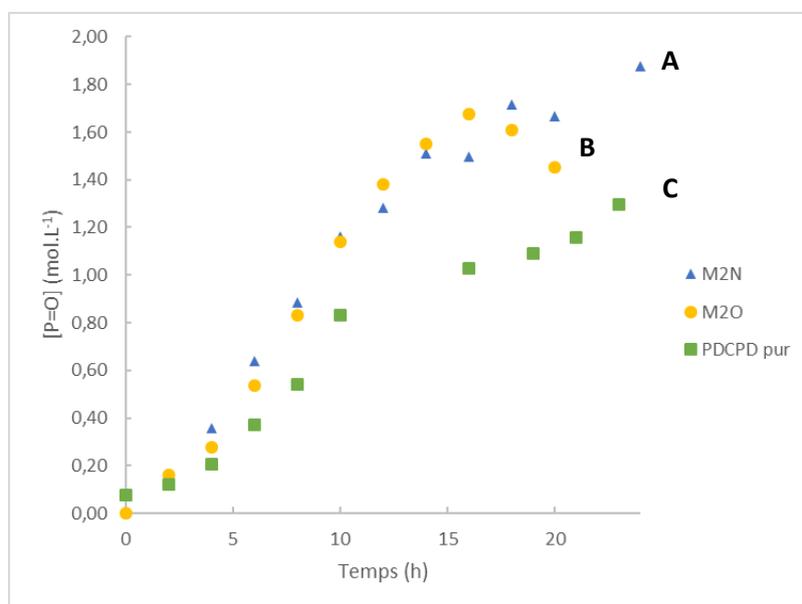


Figure A2. Évolution de la concentration en fonctions carbonyle en fonction du temps lors du vieillissement sous air à 50°C de films de **PDCPD** préparés avec la formulation 1660 avec (A) **M2_N**, (B) **M2_O** et (C) **pur**.

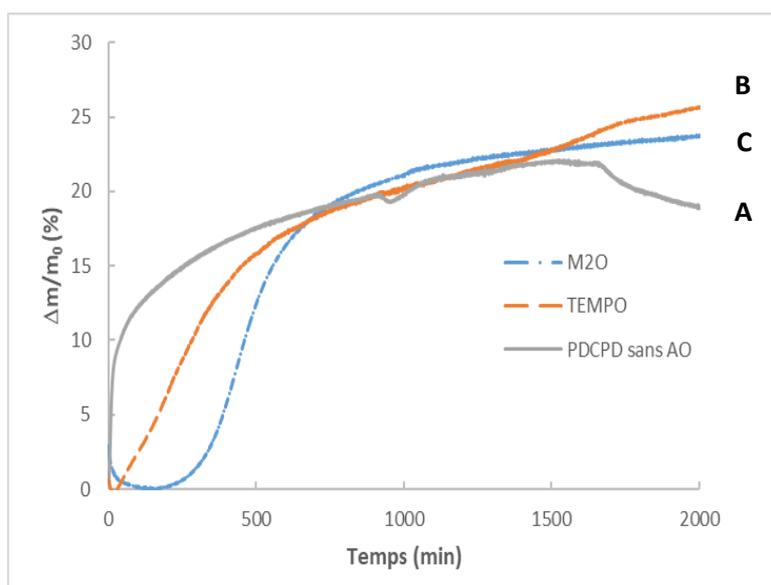


Figure A3. Suivi par ATG sous air à 120°C de la prise de masse de films de **PDCPD** obtenus avec la formulation 18x4 (A) sans antioxydant et stabilisés par (B) du TEMPO et (C) **M2o**.

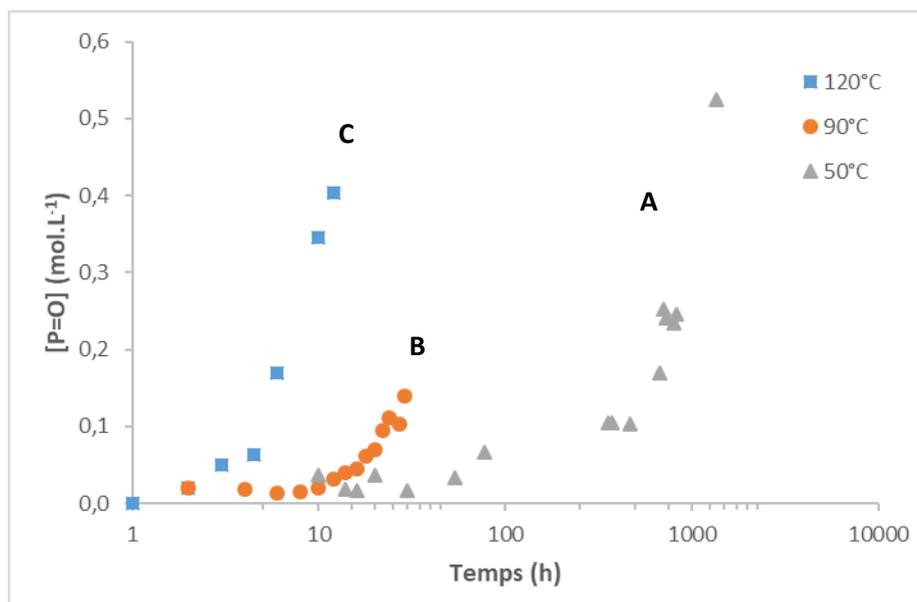


Figure A4. Évolution de la concentration en fonctions carbonyle en fonction du temps lors du vieillissement sous air de films de **PDCPD** incorporant **M2o** préparés avec la formulation 18x4 à (A) 50 °C, (B) 90 °C et (C) 120 °C.

Conclusion générale

Ce travail de thèse entre dans le cadre d'un projet ANR visant à améliorer la stabilité du polydicyclopentadiène (**PDCPD** ROMP des monomères MBHT-1, MBHT-2 et MBHT-3 porteurs du phénol encombré di-*tert*-butylphénol dont l'utilisation, malgré ses caractéristiques techniques et économiques, est limitée par la sensibilité à l'oxydation. Au cours de cette thèse, deux stratégies ont été développées. Ces deux stratégies sont basées sur l'incorporation de systèmes antioxydants dans des formulations industrielles de dicyclopentadiène (**DCPD**) visant à limiter les phénomènes de diffusion. La première stratégie consiste à copolymériser des monomères porteurs d'un groupement antioxydant directement avec le **DCPD** par polymérisation par ouverture de cycle (ROMP pour *Ring-Opening Metathesis Polymerization*) afin de greffer les groupements antioxydants sur la matrice polymère. La deuxième stratégie vise à synthétiser, à partir de ces monomères, des additifs polymères moins sujets aux phénomènes de diffusion en raison de leur forte masse molaire et pouvant être incorporés dans des formulations industrielles à base de **DCPD**. Afin de mener à bien ce projet, deux gammes de monomères dérivés du norbornène, dont la structure générale est présentée dans le *Schéma 1*, ont été synthétisées. Le groupement norbornène a été retenu lors de l'élaboration des monomères car il s'agit de l'entité polymérisable du **DCPD**. Celui-ci est relié à des groupements antioxydants par une chaîne alkyle de longueur variable jouant le rôle d'espaceur (*Schéma 1*). La première série de monomères est composée de dérivés du norbornène porteurs du groupement di-*tert*-butylphénol couramment utilisé pour stabiliser les matériaux polymères. La deuxième série est constituée de dérivés du norbornène fonctionnalisés par un groupement 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl (TEMPO) qui est la forme activée du groupement antioxydant 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine. L'homo- et la copolymérisation de ces monomères ont été réalisées en utilisant des amorceurs de Grubbs connus pour leur tolérance fonctionnelle élevée. L'impact de la nature des groupements d'ancrage et/ou de la longueur de l'espaceur sur la réactivité des monomères puis sur leur efficacité comme antioxydants a été étudié.

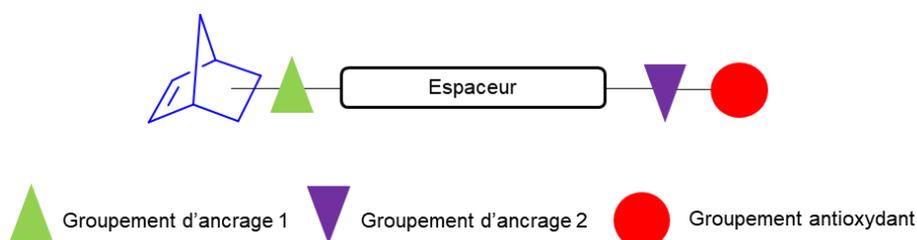


Schéma 1. Structure générale des monomères porteurs d'un groupement antioxydant

Dans un premier temps, trois monomères norbornène porteurs d'un phénol encombré di-*tert*-butylphénol, **MBHT-1**, **MBHT-2** et **MBHT-3** ont été préparés parmi lesquels deux composés non décrits dans la littérature (**MBHT-1** et **MBHT-3**) (*Schéma 2*). Ces monomères ont été choisis car ils sont facilement accessibles et permettent d'étudier à la fois l'impact de la longueur de chaîne entre le

groupement antioxydant et le cycle norbornène ainsi que l'influence de la nature du groupement d'ancrage de type ester sur leur réactivité en ROMP.

Leur polymérisation par ROMP en présence de l'amorceur de Grubbs de 3^{ème} génération (**G3'**) avec des rapports de concentrations molaires initiales en monomère et amorceur $[M]_0/[A]_0$ variant de 100 à 1000 a été étudiée. Des polymères bien définis ont été obtenus à partir du monomère **MBHT-1** ($1,09 \leq \bar{D} \leq 1,51$). Lors de la polymérisation de **MBHT-2** et **MBHT-3**, des réactions de métathèse acycliques ont été mises en évidence en fin de réaction. Ces réactions sont à l'origine de recombinaisons de chaînes macromoléculaires entre elles et empêchent d'obtenir des polymères bien définis. La cinétique des ROMPs de ces monomères avec un rapport $[M]_0/[A]_0$ de 100 a mis en évidence une cinétique d'ordre 1, c'est-à-dire une concentration en centres actifs constante. Les constantes apparentes de propagation (k_p^{app}), calculées pour chaque monomère indiquent que **MBHT-3** est le plus réactif. Ce comportement a été attribué à une diminution de la densité électronique du groupement carbonyle le plus proche du phénol, ce qui défavorise la complexation avec l'atome de ruthénium de **G3'**. Les polynorbornènes porteurs de phénols encombrés obtenus ont ensuite été incorporés dans du polypropylène (PP) afin de tester leur efficacité en tant qu'antioxydants. Les résultats montrent une augmentation de la stabilité des formulations à base de PP par rapport au PP pur, ce qui a permis d'envisager leur utilisation dans des formulations à base de **DCPD**.

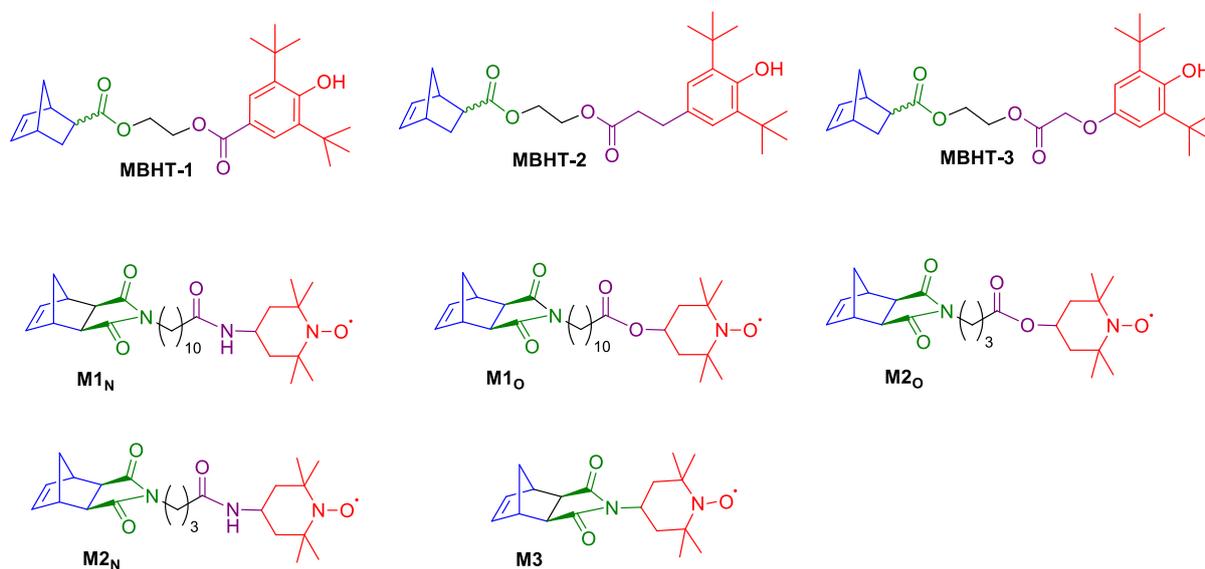


Schéma 2. Structures des monomères porteurs du groupement 2,6-di-tert-butylphénol **MBHT-1**, **MBHT-2** et **MBHT-3** et des monomères porteurs du groupement TEMPO **M1_N**, **M1_O**, **M2_O**, **M2_N** et **M3**.

La synthèse et la polymérisation par ROMP des monomères dérivés du norbornène porteurs du groupement nitroxyde dérivé du TEMPO ont ensuite été réalisées (*Schéma 2*). Les monomères synthétisés **M1_N**, **M1_O**, **M2_N**, **M2_O** et **M3**, non décrits dans la littérature à l'exception de **M2_N**, possèdent un groupement d'ancrage de type dicarboximide relié à une chaîne alkyle de taille variable elle-même connectée au groupement antioxydant soit par une fonction amide soit par une fonction ester. Les monomères **M1_N**, **M1_O**, **M2_N**, **M2_O** et **M3** ont été polymérisés avec des rapports $[M]_0/[A]_0$ variant de 100 à 1000 en présence de l'amorceur **G3'**. Des polymères bien définis ont été obtenus avec des dispersités inférieures à 1,16 pour un rapport $[M]_0/[A]_0$ de 100. La cinétique de polymérisation de ces monomères réalisée dans ces conditions est d'ordre 1. Les k_p^{app} , calculées pour chaque monomère, indiquent que le monomère **M2_O** est le plus réactif en raison d'une longueur de chaîne plus courte et d'un groupement d'ancrage ester moins apte à la coordination avec le ruthénium qu'une fonction amide. Des polymères préparés avec un rapport $[M]_0/[A]_0$ allant jusqu'à 1 000 ont ensuite été obtenus avec succès, tout en conservant une structure bien définie ($\mathcal{D} < 1,3$). Les polynorbornènes porteurs de groupements nitroxyde ont également été incorporés dans du PP et ont montré une aptitude supérieure à la stabilisation en comparaison du TEMPO seul.

En parallèle des travaux de thèse présentés ci-dessus, l'aptitude du groupement nitroxyde du monomère **M2_O** à réagir avec les dérivés bromés par couplage radicalaire a été mise à profit dans une démarche d'ingénierie macromoléculaire. La synthèse de copolymères greffés polynorbornène-*g*-poly(oxyde d'éthylène) en combinant des réactions de ROMP et de NRC (*Nitroxyde Radical Coupling*) a été réalisée. Une étude préliminaire des propriétés thermiques et d'auto-assemblage en milieu aqueux des copolymères obtenus a été effectuée.

Les monomères porteurs d'un groupement di-*tert*-butylphénol ou nitroxyde et leurs oligomères de $\overline{DP}_n = 10$ obtenus par ROMP ont été incorporés dans des formulations à base de **DCPD** utilisées par l'entreprise TELENE SAS. L'objectif était de préparer des matériaux **PDCPD** stabilisés à partir de formulations utilisant des amorceurs soit à base de ruthénium (formulation 18x4), soit à base de molybdène (formulation 1660). L'incorporation des oligomères dans du **DCPD** a mis en évidence une polymérisation instantanée et ce, avant même d'ajouter le catalyseur, qu'il soit à base de molybdène ou de ruthénium, en raison de la présence résiduelle d'amorceur dans les oligomères. En effet, lors de la synthèse des oligomères, l'espèce propageante à base de ruthénium a été classiquement désactivée par de l'éthyl vinyl éther. Cependant, il s'est avéré que le complexe ruthénium obtenu après désactivation, pourtant réputé inactif, possède une réactivité en métathèse en présence du **DCPD** qui présente une tension de cycle élevée.

Les monomères porteurs d'un groupement antioxydant incorporés dans les formulations utilisant un amorceur à base de molybdène réagissent avec le co-catalyseur nécessaire au démarrage de polymérisation qui est un acide de Lewis, ce qui ralentit la polymérisation du **DCPD** mais les rend également inefficaces à stabiliser les matériaux obtenus. A l'inverse, lorsque les antioxydants sont incorporés dans la formulation 18x4, où l'amorceur à base de ruthénium est préalablement activé, une stabilisation du **PDCDP** est constatée. Parmi les antioxydants testés, ceux possédant un groupement nitroxyde montrent une capacité particulièrement élevée par rapport aux antioxydants commerciaux TINUVIN 123 et 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol (BHT) à stabiliser les matériaux **PDCDP**. Le monomère **M2_o** (Schéma 3) présente l'efficacité la plus importante. Ainsi, lorsque **M2_o** est utilisé, le **PDCDP** présente une inhibition à l'oxydation de 500 h sous air et à 50 °C. L'étude de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du vieillissement du **PDCDP** en présence de **M2_o** a été réalisée.¹ Les tests mécaniques ont montré que le matériau possède des propriétés mécaniques plus stables dans le temps par rapport à des matériaux classiques comme du **PDCPD** stabilisé avec du BHT. L'efficacité exceptionnelle de **M2_o** comme antioxydant le **PDCPD** a conduit l'entreprise TELENE SAS à envisager le dépôt d'un brevet.

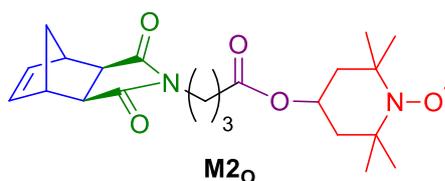


Schéma 3. Structure du monomère **M2_o**

Si la stratégie consistant à copolymériser des comonomères à propriétés antioxydantes avec le **DCPD** a prouvé son efficacité pour stabiliser le **PDCPD** en particulier avec **M2_o**, en revanche la stratégie consistant à incorporer des oligonorbornènes se heurte à deux limitations. D'une part, la présence de ruthénium résiduel dans ces oligomères déclenche prématurément la polymérisation du **DCPD**. D'autre part, la nature insaturée des oligomères en fait par nature des espèces plus susceptibles à l'oxydation et pourrait diminuer leur efficacité en tant que stabilisant, en particulier dans le cas des dérivés du di-*tert*-butyl phénol qui sont des antioxydants sacrificiels. L'hydrogénation de ces oligomères, *via* des réactions utilisant le ruthénium, permettrait à la fois d'augmenter l'efficacité des oligomères antioxydants et à la fois de détruire les traces de ruthénium résiduelles.

¹ Cette étude a été réalisée par la post-doctorante Adelina David à l'IFREMER de Brest.

Suite aux résultats obtenus avec les monomères porteurs d'un groupement nitroxyde lors des tests de vieillissement réalisés, il serait intéressant d'évaluer l'homogénéité des groupements actifs au sein des matériaux polymères.

A plus long terme, pour les monomères antioxydants ayant fait la preuve leur efficacité au sein de films polymères, il serait particulièrement intéressant d'étudier leur efficacité sur des pièces plus massives afin de prendre en compte des phénomènes de diffusion, tant de ceux-ci que de l'oxygène.

Enfin, pour des applications dans des conditions extrêmes comme le milieu marin, la synthèse de nouveaux monomères à base de nitroxyde incorporant des groupements d'ancrage éther, plus résistants à l'hydrolyse que la fonction ester présente sur le monomère **M2_o**, pourrait être considérée. Toutefois, dans l'objectif d'un développement industriel, l'enjeu serait alors de mettre au point une méthode de synthèse efficace, à l'image de celle développée pour les monomères mis en œuvre au cours de cette thèse.

Titre : Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse de monomères antioxydants en vue de l'amélioration des propriétés de matériaux à base de polydicyclopentadiène

Mots clés : Polydicyclopentadiène, ROMP, antioxydants, monomères porteurs d'un groupement nitroxyde, monomères porteurs d'un groupement di-*tert*-butylphénol, tests de vieillissement.

Résumé : Le polydicyclopentadiène (**PDCPD**) est un matériau polymère thermodurcissable possédant des propriétés particulièrement intéressantes : il combine une très haute résistance aux chocs, une bonne résistance à la corrosion chimique et possède une température de fléchissement sous charge élevée. Ces caractéristiques permettent d'envisager son utilisation dans des conditions extrêmes comme joint de pipeline pour l'extraction du pétrole offshore. Malgré ses avantages, l'essor de son utilisation est limité par sa sensibilité à l'oxydation en raison de la présence de doubles liaisons sur son squelette. L'ajout d'additifs qui limitent la dégradation du **PDCPD** en inhibant son oxydation est donc nécessaire. Cependant, les additifs classiques sont sujets à la diffusion au sein du matériau à cause de leur faible masse molaire, ce qui limite leur efficacité sur le long terme.

Pour pallier ce problème, deux stratégies ont été étudiées : (1) le greffage d'additifs à propriétés antioxydantes sur le squelette du **PDCPD** par polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP) du dicyclopentadiène (**DCPD**) avec des comonomères norbornène porteurs de groupements antioxydants ; (2) la ROMP de ces monomères pour synthétiser des additifs de masses molaires élevées moins susceptibles de subir de la diffusion au sein du matériau. Les nouveaux matériaux obtenus à partir de formulations industrielles à base de **PDCPD** et des monomères et polymères synthétisés ont montré une stabilité supérieure par rapport aux formulations à base d'additifs commerciaux, validant ainsi la pertinence des stratégies mises en œuvre lors de ce travail de thèse.

Title: Ring-opening metathesis polymerization of antioxidant-functionalized monomers to improve aging properties of polydicyclopentadiene materials

Keywords: Polydicyclopentadiene, ROMP, antioxidants, nitroxide-containing norbornene monomers, hindered phenol-containing norbornene monomers, aging tests.

Abstract: Polydicyclopentadiene (**PDCPD**) is a thermoset polymer material with particularly interesting properties: it combines high impact resistance, good resistance to chemical corrosion and high heat deflection temperature. These features allow to consider its use in extreme conditions as a pipeline joint for the extraction of offshore oil. However, its use is limited by its oxidation sensibility because of the presence of double bonds in its backbone. Adding additives to **PDCPD** materials is needed to limit the **PDCPD** degradation by inhibition of oxidation. However, conventional additives undergo diffusion that decreases their long-term efficacy because of their low molar mass.

To address this issue, two strategies were studied: (1) the grafting of additives with antioxidant properties within the backbone by ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of dicyclopentadiene (**DCPD**) with norbornenyl antioxidant-functionalized comonomers; (2) ROMP of these monomers to prepare additives with higher molar masses, which are less likely to undergo diffusion. The original materials obtained from industrial formulations based on **PDCPD** and the synthesized monomers and polymers have shown a better stability than the formulations based on commercially available additives, confirming the relevance of the strategies implemented in this thesis work.