

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉLABORATION DE MATÉRIAUX FONCTIONNELS À PARTIR DE
POLYOLÉFINES PAR UN SYSTÈME CATALYTIQUE

THÈSE
PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN CHIMIE

PAR
JEAN-CHRISTOPHE DAIGLE

AVRIL 2013

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Jérôme Claverie, qui m'a permis de parfaire mon art de la chimie à travers un merveilleux projet. Jérôme a su éveiller en moi le sens de la recherche par un simple projet d'un été, qui a finalement abouti à un doctorat. Il m'a permis d'être créatif, a toujours été à l'écoute de mes questions et a pris le temps d'y répondre de façon claire et constructive.

Je tiens aussi à remercier tous les collaborateurs sur cette thèse. Merci à Laurence Piché pour ses développements incroyables en catalyse qui m'ont donné les outils pour faire ces matériaux, mais surtout pour son soutien au laboratoire pendant 3 ans. Je remercie Alexandre A. Arnold pour la transmission de son savoir en RMN et son aide avec mes expériences. Les projets faits avec Ana C. Tavares de l'INRS-EMT et Françoise Winnik de l'Université de Montréal ont été très enrichissants et je les remercie de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Je veux aussi remercier Sylvain Canesi et Jacques Rodrigue pour leurs nombreux conseils en chimie organique. Ils m'ont été d'une aide précieuse.

Je ne peux pas oublier Robert Caron, la personne qui a éveillé en moi le goût de la chimie par son enseignement lors de mon école secondaire. Merci.

Finalement, je veux remercier ma famille qui a toujours été là pour m'épauler pendant toutes mes années d'études universitaires : mon père et ma mère qui m'ont donné le goût du savoir et mon frère qui a fait germer en moi l'idée de faire un doctorat pendant une soirée et qui n'a jamais cessé de croire que je pouvais le faire. Merci à Amélie qui a tout simplement été là quand j'en avais besoin.

Si j'oublie des gens, je suis sûr qu'ils sauront me le pardonner.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	v
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES	xii
RÉSUMÉ	xv
CHAPITRE I	
INTRODUCTION	1
1.1 Généralités	1
1.2 Différents types de polyéthylènes commerciaux	2
1.3 Homopolymérisation de l'éthylène par voie catalytique	5
1.3.1 Catalyseurs Ziegler-Natta et Phillips	5
1.3.2 Catalyseurs métallocènes et à géométrie contraignante	7
1.4 Polymères fonctionnels à base de polyoléfines au niveau industriel	8
1.4.1 Polymère de type éthylène-propylène-monomère diène (EPDM)	9
1.4.2 Copolymère éthylène-acide (méth)acrylique (EAA)	10
1.4.3 Copolymères générés par extrusion réactive	13
1.5 Stratégies de préparations de polyéthylènes fonctionnels par des voies catalytiques	15
1.5.1 Élaboration de polyoléfines avec des monomères polaires en utilisant des catalyseurs Ziegler-Natta	15
1.5.2 Élaboration de polyoléfines avec des monomères polaires en utilisant des catalyseurs métallocènes ou hémi-métallocènes	19
1.5.3 Catalyseurs à base de diimine pour la copolymérisation de l'éthylène avec des monomères polaires	23
1.5.4 Catalyseurs à base de salicylaldimine pour l'homopolymérisation et la copolymérisation de l'éthylène avec des monomères polaires	27
1.5.5 Catalyseurs de phosphine sulfonate de palladium pour la copolymérisation catalytique de l'éthylène avec des monomères polaires	31
1.5.6 Polymérisation de diènes par métathèse pour la formation de copolymères de précision	39

CHAPITRE II	
ARTICLE SCIENTIFIQUE (LETTRE) : « PROBING THE REGIOCHEMISTRY OF	
ACRYLATE CATALYTIC INSERTION POLYMERIZATION VIA	
CYCLOCOPOLYMERIZATION OF ALLYL ACRYLATE AND ETHYLENE »46	
2.1 Abstract.....	47
2.2 Introduction	47
2.3 Results and discussion.....	50
2.4 Conclusion.....	57
2.5 Notes and references.....	58
CHAPITRE III	
ARTICLE SCIENTIFIQUE (COMMUNICATION) : « PREPARATION OF FUNCTIONAL	
POLYETHYLENES BY CATALYTIC COPOLYMERIZATION »60	
3.1 Abstract.....	61
3.2 Introduction	61
3.3 Results and discussion.....	62
3.4 Conclusion.....	67
3.5 Notes and references.....	68
CHAPITRE IV	
ARTICLE SCIENTIFIQUE (COMMUNICATION) : « A FUNCTIONAL POLYMER WITH	
CHEMICALLY SWITCHABLE CRYSTALLINITY »70	
4.1 Abstract.....	71
4.2 Introduction	71
4.3 Results and discussion.....	72
4.4 Conclusion.....	77
4.5 Notes and references.....	78
CHAPITRE V	
ARTICLE SCIENTIFIQUE (ARTICLE COMPLET) : « COPOLYMERS OF ETHYLENE AND	
SULFONATED NORBORNENES FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANES »80	
5.1 Abstract.....	81
5.2 Introduction	82
5.3 Experimental.....	84
5.4 Results and discussion.....	88
5.6 Notes and references.....	99

CHAPITRE VI	
CONCLUSION ET PERSPECTIVE	104
6.1 Généralités.....	104
6.2 Perspective concernant la cyclopolymérisation.....	105
6.3 Formation de nouveaux ionomères.....	107
6.4 Modèle pour la cristallisation du polyéthylène.....	108
6.5 Amélioration de la conductivité des membranes.....	109
APPENDICE A	
SUPPORTING INFORMATION FOR « PROBING THE REGIOCHEMISTRY OF ACRYLATE CATALYTIC INSERTION POLYMERIZATION VIA CYCLOCOPOLYMERIZATION OF ALLYL ACRYLATE AND ETHYLENE »	112
APPENDICE B	
SUPPORTING INFORMATION FOR « PREPARATION OF FUNCTIONAL POLYETHYLENE BY CATALYTIC COPOLYMERIZATION »	124
APPENDICE C	
SUPPORTING INFORMATION FOR « A FUNCTIONAL POLYMER WITH CHEMICALLY SWITCHABLE CRYSTALLINITY »	148
APPENDICE D	
SUPPORTING INFORMATION FOR « COPOLYMERS OF ETHYLENE AND SULFONATED NORBORNENES FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANES »	165
APPENDICE E	
CONTRIBUTIONS.....	194
RÉFÉRENCES.....	195

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Mécanisme de Cossee-Arlman avec l'éthylène. X représente un groupement halogéné, R un groupement méthyle ou un hydrogène et le rectangle représente la valence du métal.....	6
1.2 Mécanisme proposé de terminaison du polymère en présence d'hydrogène.....	6
1.3 Quelques exemples de complexes à site simple utilisés comme catalyseur pour la polymérisation d'oléfines.	8
1.4 Structure de EPDM.....	9
1.5 Représentation schématisée d'un ionomère de polyéthylène, c'est à dire d'un polymère réticulé physiquement par la présence d'agrégats d'acide acrylique et de sels bivalents.....	11
1.6 Effet de la neutralisation des fonctions acides du copolymère d'éthylène et d'acide acrylique sur la viscosité à l'état fondu (160 °C).	12
1.7 Effet du taux de cisaillement du copolymère d'éthylène et d'acide acrylique sous sa forme acide et neutre (3,5 %molaire en acide) sur la viscosité à l'état fondu (160 °C).....	12
1.8 Procédé de réticulation Sioplas	14
1.9 Réactions de formation du polyéthylène réticulé par des silanols. Il est possible que les silanol restants réticulent par la suite car le procédé est non-contrôlé.	14
1.10 Polymérisation du propylène avec le vinyle-9-BBN.....	17
1.11 Formation du radical oxyde-BBN en présence du polymère et de l'oxygène.....	18
1.12 Photographie par microscope optique du polymère iPP avec greffons de PMMA. Les zones blanches représentent les zones cristallines (segment de polyoléfines, iPP) et les zones foncées représentent les zones amorphes (greffons de PMMA).	19
1.13 Fonctionnalisation du polymère réactif en alcool primaire ou en époxy.....	20
1.14 Cyclopolymérisation de polyoléfines fonctionnalisées et formation de polymères portant des amines tertiaires.	21
1.15 Catalyseurs à base de Nickel avec des ligands diimines.	23
1.16 Copolymérisation de l'éthylène avec des acrylates en présence du catalyseur Pd-diimine.	24
1.17 Mécanisme de copolymérisation tel que proposé par Johnson et al.	25
1.18 Cyclocopolymérisation à l'aide de catalyseur diimine.....	26

1.19 Famille de catalyseurs avec des ligands de type salicylaldimine tel que publié par R. H. Grubbs.....	27
1.20 Copolymérisation entre l'éthylène et des monomères polaires. R est soit un H ou un groupement polaire.....	29
1.21 Ligand phosphine sulfonate.....	32
1.22 Synthèse du catalyseur phosphine sulfonate de palladium tel que publié par Claverie et Goodall.....	33
1.23 Isomérisation <i>cis-trans</i> du catalyseur lors de l'insertion de l'éthylène et de la croissance de la chaîne.	36
1.24 Catalyseur actif pour la copolymérisation d'acrylate de méthyle et de l'éthylène et l'oligomérisation de l'acrylate de méthyle.....	37
1.25 Polymérisation par ouverture de cycle d'un cyclooctène fonctionnalisé avec un borane.	40
1.26 Cycle catalytique proposé par Wagener et al., pour l'ADMET	41
1.27 Exemple de synthèse globale pour la formation de polymère de précision poly(éthylène-co-acide acrylique).	42
1.28 Image par microscopie électronique des agrégats de poly(éthylène-co- acide acrylique) par polymérisation ADMET. (a), poly(éthylène-co-acide acrylique) de précision, 9,5 %molaire en acide et 56 %molaire neutralisé par ion Zn, (b), poly(éthylène-co-acide acrylique) de précision, 13 %molaire en acide et 82 %molaire neutralisé par ion Zn, (c), poly(éthylène-co-acide acrylique) de précision, 9,5 %molaire en acide et 86 %molaire neutralisé par ion Zn, (d), poly(éthylène-co-acide acrylique) aléatoire, 11 %molaire en acide et 55 %molaire neutralisé par ion Zn	44
2.1 1,2 vs 2,1 insertion of functionalized olefins.....	48
2.2 Overview of the structures which could be obtained upon AIA insertion.....	49
2.3 Pd phosphine sulfonate catalysts.	51
2.4 ¹ H NMR spectrum of a representative sample of poly(ethylene-co-AIA), in C ₂ D ₂ Cl ₄ (TCE) at 85°C. (entry 1, Table 2.1).....	52
2.5 COSY of a representative sample of poly(ethylene-co-AIA), in C ₂ D ₂ Cl ₄ at 85°C. (entry 1, Table 2.1).....	53
2.6 Putative transition state for the insertion of the allyl double bond and formation of A (the newly formed bonds are represented as dash lines).	56
3.1 Catalytic copolymerization of AA, MA and CA with ethylene.	63
3.2 MALDI-TOF MS of copolymers of ethylene E and AA or CA (the numbers corresponding to the polymerization degree). Chains are either initiated by a hydride (h) or a methyl group (c) and are terminated by an unsaturation.....	66

4.1 Preparation of the ethylene-DAAM copolymer and gas-phase cross-linking by hydrazine. Representation of the polymeric material A. before cross-linking, B. after cross-linking and before heating past melting point, C. after cross-linking and heating past melting point.	72
4.2 ¹³ C solid-state NMR (left) and DSC (right) of poly(ethylene-co-DAAM) in states A, B, C and D. Solid-state NMR. Spectra acquired at a spinning frequency of 12.5 kHz with a rotor-synchronized Hahn echo, high-power ¹ H decoupling and 20 s recycle delays. Spectra were fitted using purely Lorentzian lineshapes with fixed linewidths. For B, C and D, the amorphous peak at 27 ppm was too small to be unambiguously detected (nd : not detected). DSC : heating at 10 oC/min and crystallinity calculated by dividing the heat of fusion by the heat of fusion of 100% crystalline PE (294 J/g).42 Cryst.: Crystalline phase, Int.: Interfacial phase, Amorp.: Amorphous phase.	75
5.1 Preparation of the sulfonated PEM (a) Toluene, THF, MsCl, Et ₃ N, reflux, 6 h. (b) Toluene, DMF, potassium thioacetate, 115 °C, 12h, under Ar. (c) film casting from a solution in o-dichlorobenzene : anisole 1:1 w:w at 150 °C. (d) H ₂ O ₂ 1.7 mol/L in H ₂ O:AcOH: ¹ PrOH 12%:36%:52% v:v. 4 days. For the nature of Pd catalyst, see figure 5.2.....	87
5.2 Pd phosphine sulfonate catalysts used in this study	89
5.3 Synthesis of <i>exo</i> -NBE-CH ₂ OH.....	90
5.4 Arrhenius plot for in-plane and through-plane proton conductivity (polymer 5). For the in-plane conductivity, the activation energy was not derived, due to the imprecision encountered for measurements performed below 40 °C (high resistance).	97
6.1 Monomères bi-insaturés A et B.	106
6.2 Formation d'un ionomère carbique avec un ion tétravalent.	107
A.1 ¹ H NMR of poly(E-co- <i>cyclic</i> allyl acrylate and free allyl acrylate) with 1.0 mol% of A1A using catalyst 1. (C ₂ D ₂ Cl ₄ , T = 115 °C).	115
A.2 ¹ H NMR of poly(E-co- <i>cyclic</i> allyl acrylate, free allyl and free acrylate) with 0.5 mol% of A1A using catalyst 2. (C ₂ D ₂ Cl ₄ , T = 115 °C).....	116
A.3 ¹ H NMR of poly(E-co- <i>cyclic</i> allyl acrylate and free allyl acrylate) with 6.4 mol% of A1A using catalyst 1. (C ₂ D ₂ Cl ₄ , T = 115 °C).	117
A.4 ¹³ C NMR of poly(E-co- <i>cyclic</i> allyl acrylate) with 1.0 mol% of A1A using catalyst 1. (C ₂ D ₂ Cl ₄ , T = 90 °C).	119
A.5 ¹³ C NMR of poly(E-co- <i>cyclic</i> allyl acrylate and free allyl acrylate) with 6.4 mol% of A1A using catalyst 1. (C ₂ D ₂ Cl ₄ , T = 90 °C).	120
A.6 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-A1A) with 1.0 mol% of A1A using catalyst 1.	121
A.7 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-A1A) with 6.4 mol% of A1A using catalyst 1.	122
A.8 GPC (HT) of poly(ethylene-co-A1A) with 1.0 %mol of A1A using catalyst 1	123
B.1 ¹ H NMR of poly(ethylene-co-AA) with 5 mol% of AA. (C ₂ D ₂ Cl ₄ , T = 115 °C).	129
B.2 MALDI-TOF MS of copolymers of AA with ethylene 1/2.	130

B.3 MALDI-TOF MS of copolymers of AA with ethylene 2/2.	131
B.4 ¹ H NMR of poly(ethylene-co-MA) with 4 mol% of MA (entry 1 in Table 1). (C ₂ D ₂ Cl ₄ , T = 115 °C).....	136
B.5 ¹³ C NMR of poly(ethylene-co-MA) with 2 mol% of MA (entry 2 in Table 1). (C ₂ D ₂ Cl ₄ , T = 90 °C, 5000 scans).....	137
B.6 ¹³ C NMR of poly(ethylene-co-MA) with 2 mol% of MA, zoom from 22 ppm to 35 ppm. (entry 2 in Table 1). (C ₂ D ₂ Cl ₄ , T = 90 °C, 5000 scans).....	138
B.7 ¹ H NMR of poly(ethylene-co- <i>hydrolyzed</i> -MA) with 9 mol% of MA (entry 3 in Table 1). (C ₂ D ₂ Cl ₄ , T = 115 °C). No MA end-groups were detected (no peaks above 6.0).....	139
B.8 COSY of poly(ethylene-co- <i>hydrolyzed</i> -MA) with 9 mol% of MA. (C ₂ D ₂ Cl ₄ , T = 115 °C).....	140
B.9 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-MA) with 4 mol% of MA.	141
B.10 MALDI-TOF MS of copolymers of MA with ethylene (for illustrative purpose only). No structural information could be obtained from these spectrograms, likely because the MA units are partially hydrolyzed.	142
B.11 ¹ H NMR of poly(ethylene-co-CA) with 7 mol% of CA.	143
B.12 ¹³ C NMR of poly(ethylene-co-CA) with 7 mol% of CA.	144
B.13 ¹³ C NMR of poly(ethylene-co-CA) with 7 mol% of CA, zoom from 29 ppm to 31 ppm.	145
B.14 Maldi TOF of the copolymer of CA and ethylene. Matrix peaks appear below 750 m/z (for attribution, see Figure 1 of the main paper).	146
B.15 Heating catalyst 1b (c = 90 mmol/L) in CDCl ₃ in the presence of 2 equivalents of AA. Bottom spectrum : 1b alone – Central spectrum : 1b + AA – Top : 1b + AA after 8 hours heating at 50°C. Part of the AA has polymerized (insoluble white salt) via a thermally triggered radical mechanism (no inhibitor present). As a result, olefinic resonances (5.5 – 6.5 ppm) have disappeared. All catalysts resonances remain unchanged during this process.	147
C.1 Apparatus for crosslinked DAAM copolymer by hydrazine vapors.....	149
C.2 ¹ H NMR of poly(E-co-DAAM) with 1.7 mol% of DAAM using catalyst 2. (C ₂ D ₂ Cl ₄ , T = 115 °C).....	152
C.3 ¹ H NMR of poly(E-co-DAAM) with 2.8 mol% of DAAM using catalyst 1. (C ₂ D ₂ Cl ₄ , T = 115 °C).....	153
C.4 ¹ H NMR of poly(E-co-DAAM) with 5.6 mol% of DAAM using catalyst 1. (C ₂ D ₂ Cl ₄ , T = 115 °C).....	154
C.5 ¹³ C NMR of poly(E-co-DAAM) with 5.6 mol% of DAAM using catalyst 2. (C ₂ D ₂ Cl ₄ , T = 90 °C).....	155
C.6 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-DAAM) with 1.7 mol% of DAAM using catalyst 2.	156
C.7 GPC (HT) of poly(ethylene-co-DAAM) with 5.5 mol% using catalyst 2.	157

C.8 GPC (HT) of poly(ethylene-co-DAAM) 1.7 mol% using catalyst 2.	158
C.9 GPC (HT) with FTIR detector of poly(ethylene-co-DAAM) 1.7 mol% using catalyst 2.....	159
C.10 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-DAAM crosslinking) with 1.7 mol% of DAAM using catalyst 2.....	160
C.11 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-DAAM crosslinking) with 1.7 mol% of DAAM using catalyst 2 after bubbling with O ₃	161
C.12 Traces of melting temperatures (°C) of various polymers containing different polar monomers (%mol) using Pd based catalysts.....	162
C.13 TGA traces of both polymers before and after crosslinked (1.7 mol%)	163
C.14 DSC spectrum of polymer after ozone treatment. First heating 10 °C/min	164
D.1 Typical Bode plot using to calculate the In plane conductivity.....	175
D.2 Typical Bode plot (left) and Nyquist plot (right) using in this study to calculate the Cross-section conductivity.....	176
D.3 ¹ H NMR of Norbornene-5- <i>exo</i> -methyl alcohol (95% <i>exo</i>) in CDCl ₃	177
D.4 ¹³ C NMR of Norbornene-5- <i>exo</i> -methyl alcohol (90% <i>exo</i>) in CDCl ₃	177
D.5 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-NBE-CH ₂ OH (<i>exo</i>)) with 3.8 mol% (polymer 1) of NBE-CH ₂ OH (<i>exo</i>) using catalyst 1.	178
D.6 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-NBE-mesylate (<i>exo</i>)) with 10 mol% (polymer 3) of NBE-CH ₂ OH (<i>exo</i>) using catalyst 1	179
D.7 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-NBE-thioacetate(<i>exo</i>)-co-NBE) with 22.0 mol% (polymer 4) of NBE-thioacetate (<i>exo</i>) using catalyst 1.....	180
D.8 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-NBE-MeSO ₃ H(<i>exo</i>)-co-NBE) with 22.0 mol% (polymer 4) of NBE-MeSO ₃ H (<i>exo</i>) prepared using catalyst 1.	181
D.9 FTIR (ATR) of powder (red trace) and film (purple trace) of poly(ethylene-co-NBE-MeSO ₃ H(<i>exo</i>)-co-NBE) with 22.0 mol% (polymer 4) of NBE-MeSO ₃ H (<i>exo</i>) using catalyst 1.	182
D.10 ¹ H NMR of poly(ethylene-co-NBE-CH ₂ OH(<i>exo</i>)) with 4 mol% (polymer 1) of NBE-CH ₂ OH in TCE d ₂ at 110 °C.	183
D.11 ¹ H NMR of poly(ethylene-co-NBE-mesylate(<i>exo</i>)) with 4 mol% (polymer 1) of NBE-Mesylate in TCE-d ₂ at 110 °C.	184
D.12 ¹ H NMR of poly(ethylene-co-NBE-MeSO ₃ H(<i>exo</i>)) with 10 mol% (polymer 3) of NBE-MeSO ₃ H in TCE-d ₂ and pyridine-d ₅ (3:1) at 110 °C	185
D.13 2D COSY NMR of poly(ethylene-co-NBE-MeSO ₃ H(<i>exo</i>)) with 10 mol% (polymer 3) of NBE-MeSO ₃ H in TCE-d ₂ and pyridine-d ₅ (3:1) at 110 °C.	186
D.14 ¹ H NMR of poly(ethylene-co-NBE-co-NBE-CH ₂ OH(<i>exo</i>)) with 20 mol% (polymer 6) of NBE-CH ₂ OH in TCE-d ₂ at 90 °C.....	186

D.15 ^1H NMR of poly(ethylene-co-NBE-co-NBE-thioacetate(exo)) with 20 mol% (polymer 6) of NBE-thioacetate at 120 °C in TCE- d_2 and pyridine d_5 (3:1)	187
D.16 ^1H NMR of poly(ethylene-co-NBE-co-NBE- MeSO_3H (exo)) with 15 mol% (polymer 5) of NBE- MeSO_3H at 120 °C in TCE- d_2 and pyridine- d_5 (3:1)	187
D.17 ^{13}C NMR of poly(ethylene-co-NBE-co-NBE- CH_2OH (exo)) with 15 mol% (polymer 5) of NBE- CH_2OH at 90°C in TCE- d_2	188
D.18 ^{13}C NMR of poly(ethylene-co-NBE-co-NBE- MeSO_3H (exo)) with 15 mol% (polymer 5) of NBE- MeSO_3H at 90°C in TCE- d_2 and DMSO- d_6 (3:1) (polymer partially soluble at 90°C).....	189
D.19 GPC (HT) of poly(ethylene-NBE- CH_2OH (exo)) with 10 %mol (polymer 3) of NBE- CH_2OH using catalyst 1	190
D.20 GPC (HT) of poly(ethylene-co-NBE-co-NBE- CH_2OH (exo)) with 15 %mol (polymer 5) of NBE- CH_2OH using catalyst 1	190
D.21 GPC (HT) of poly(ethylene-co-NBE-co-NBE- CH_2OH (exo)) with 31 %mol (polymer 7) of NBE- CH_2OH using catalyst 2	191
D.22 Thermograms of polymer 4. Left, zoom between 200°C and 500°C of hydrated ionomer. Right, hydrated and dried ionomers : the difference of 10% corresponds to the water uptake for this sample.	192
D.23 Arrhenius plot for the through plane conductivity measurement of Nafion 117 (98% RH). Note that the conductivity starts to decrease above 80°C.....	193
D.24 Photo of film formed with polymer 5 after immersion 4 days in the oxidative solution at 25 °C.....	193

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 Récapitulatif des propriétés physiques des principaux PE	4
1.2 Monomères polymérisés par le système de Waymouth et les données expérimentales les plus significatives (Tiré de la ref. 53)	22
1.3 Effets des solvants polaires sur l'activité du procédé et le polyéthylène formé. ⁶⁶	28
1.4 Monomères polaires d'oléfines ou de norbornènes ayant été copolymérisés avec les catalyseurs à base de ligands salicylaldimine ⁶⁸	30
1.5 Une série de substituants aryles ou alkyle localisés sur le phosphore tel que rapporté dans la littérature. Les ligands encadrés ont démontré une habilité pour insérer des monomères polaires.....	34
1.6 Monomères copolymérisés à l'aide des catalyseurs de phosphine sulfonate de palladium rapportés dans la littérature.	38
2.1 Experimental conditions and polymer characteristics for the catalytic copolymerization of ethylene with AIA	51
3.1 Catalytic copolymerization of ethylene with functional monomers (FM)	64
4.1 Experimental conditions and characteristics of the copolymers of ethylene and DAAM ^[a]	73
5.1 Catalytic copolymerization of C ₂ H ₄ with <i>exo</i> -NBE-CH ₂ OH and NBE ^a	91
5.2 Transport properties of polynorbornene based ionomers	95
A.1 Polymerization datas.....	114
D.1 Molar composition of the polymer, average number molecular weight of the polymer as determined by GPC, molecular weight of the average repeat unit (M _{Wave}), degree of polymerization of the polymer (DP) and degree of polymerization (X) for each of the three monomers (NBE _{OH} = <i>exo</i> -NBE-CH ₂ OH). Green: polymers obtained with catalyst 1, orange: polymers obtained with catalyst 2.....	173
D.2 Conductivity (mScm ⁻¹) at 25 °C vs time of immersion in oxidative solution (IPA, H ₂ O ₂ , AcOH) at 65 °C.....	192

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AA	Acide acrylique
AcOH	Acide acétique
ADMET	Métathèse de diène acyclique
Ak	Alkyle
AlA	Acrylate d'allyle
Ar	Aryle
BBN	9-borabicyclononane
BOC	Di- <i>tert</i> -butyl dicarbonate
Bu	Butyle
CA	Anhydride carbique
Cat	Catalyseur
Cp	Cyclopentène
CPD	Cyclopentadiène
Cy	Cyclohexane
DAAM	Diacétone acrylamide
DBA	Bis(dibenzylideneacetone)
DCM	Dichlorométhane
DCPD	Dicyclopentadiène
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité
DMF	Diméthyle formamide
DMSO	Diméthyle sulfoxyde
DSC	Colorimétrie différentielle à balayage
EAA	Copolymère éthylène-acide acrylique
EBTHI	Ethylènebis(tetrahydroindényl)
EPDM	Éthylène-propylène-monomère diène
Et	Éthyle
EtOH	Éthanol
EVSi	Copolymère éthylène-silane de vinyle

FTIR	Infra-rouge à transformé de Fourier
HDPE	Polyéthylène de haute densité
IPA	2-propanol
i-PP	Polypropylène isotactique
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
LAH	Hydruure d'aluminium de lithium
LDPE	Polyéthylène de basse densité
LLDPE	Polyéthylène linéaire de basse densité
Lu	1,3-lutidine
M	Molaire
MA	Acrylate de méthyle
MAn	Anhydride maléique
MAO	Oxyde de méthyle d'aluminium
Me	Méthyle
MeOH	Méthanol
MMA	Métacrylate de méthyle
MsCl	Chlorure de mésylate
NBE	Norbornène
OAc	Acétate
OEt	Éthoxy
OMe	Méthoxy
O <i>i</i> Pr	Isopropoxy
PE	Polyéthylène
Ph	Phényle
PMMA	Poly(métacrylate de méthyle)
Pol	Polymère
PP	Polypropylène
Py	Pyridine
R	Substituant organique
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
ROMP	Polymérisation par métathèse par ouverture de cycle

SHOP	Procédé de Shell pour les oléfines hautes
T	Température
T _g	Température de transition vitreuse
T _m	Point de fusion
<i>t</i> BA	Acrylate de <i>tert</i> -butyle
TBDMS	<i>tert</i> -butyldiméthylsilyle éther
<i>t</i> Bu	<i>Tert</i> -butyle
TCB	Trichlorobenzène
TCE	1,1,2,2-Tétrachloroéthane
TEM	Microscopie électronique à transmission
TFA	Acide trifluoroacétique
TGA	Analyse thermogravimétrique
THF	Tétrahydrofurane
TMEDA	Tétraméthyle éthylène diamine
TMSI	Iodure de triméthyle silane
Tol	Toluène
UHMWPE	Polyéthylène de très haute masse molaire
UQAM	Université du Québec à Montréal
VLDPE	Polyéthylène de très basse densité
VAc	Acétate de vinyle
XLPE	Polyéthylène réticulé

RÉSUMÉ

Il a été démontré auparavant qu'il est possible d'incorporer quelques monomères polaires tels que les acrylates à même la chaîne de polyéthylène à l'aide d'un système catalytique en utilisant des complexes neutres de palladium de type Pd[P[^]O]MeL ayant un ligand phosphine sulfonate bidentate et un groupement labile (pyridine, lutidine). Cependant, ce système n'a jamais été exploité afin de fabriquer des matériaux fonctionnels à base de polyoléfines pour des applications ciblées. Il est présenté ici une série de polyoléfines fonctionnelles ayant été fabriquées avec ce système catalytique.

Le premier objectif de cette thèse est d'étudier la stéréochimie de l'étape d'insertion lors de la polymérisation des monomères de type allyle et acrylate. Pour cela, il a été préparé des cyclopolymères obtenus par copolymérisation de l'éthylène et de l'acrylate d'allyle. La structure du copolymère qui en résulte, analysée par FTIR et RMN 1D et 2D, contient deux types de lactones, la δ -valerolactone et la γ -butyrolactone. Ces cycles apportent la preuve de l'insertion préférentielle 2,1 de l'acrylate et 1,2 de l'allyle.

Le second objectif de cette thèse vise la préparation de polyoléfines fonctionnelles sans faire intervenir une étape de greffage postpolymérisation. Ainsi, pour la première fois, une série de polymères portant des fonctions acides carboxylique ou anhydride a été élaborée par la copolymérisation directe de l'éthylène avec l'acide acrylique, l'anhydride carbique ou l'anhydride maléique. L'acide acrylique a été incorporé dans la chaîne dans une proportion variant entre 1,5 et 6 % molaire, l'anhydride carbique dans une proportion variant entre 7 et 11 % molaire, et l'anhydride maléique entre 2 et 9 % molaire.

Le troisième objectif de cette thèse vise la préparation d'un polyéthylène réticulable de manière réversible et ayant une cristallinité modulable. Pour la première fois, l'éthylène a été copolymérisé avec un monomère acrylamide spécifique portant une fonction cétone. Une fois le polymère isolé, la fonction cétone a été réticulée à l'aide de l'hydrazine pour former une hydrazone. Ce procédé innovateur a pour avantage de pouvoir réticuler le polymère à basse température et sans affecter la cristallinité du polymère. De plus, il est réversible, les hydrazones pouvant être clivées par l'action de l'ozone. Une fois réticulé, le polymère peut être fondu et se trouver piégé dans un état amorphe et insoluble. Cette étude démontre que la cristallinité du polyéthylène peut être alternativement activée ou éliminée par l'action d'un stimulus chimique externe.

Enfin, le dernier aspect de cette thèse illustre l'utilisation de polyéthylène fonctionnalisé pour la réalisation d'une membrane de pile à combustible. Dans cette étude, des films constitués de terpolymères d'éthylène, de norbornène et d'*exo*-norbornène-méthyle acide sulfonique ont été synthétisés et caractérisés. Pour cela, une méthode douce de sulfonation ne requérant aucun solvant toxique ou corrosif a été mise au point. Les terpolymères ayant des taux d'insertion entre 15 et 22 % molaire d'*exo*-norbornène-méthyle acide sulfonique ont pu être utilisés pour fabriquer des films de 70-100 μ m d'épaisseur. Le film contenant 22% molaire en acide sulfonique a une conductivité protonique longitudinale

à 25 °C de 2,0 mS/cm. Avec une cellule transversale de mesure de conductivité, il a été possible de dresser une courbe d'Arrhénius et de calculer ainsi une énergie d'activation pour la conduction protonique de 0,14 eV. Cette valeur indique que la conduction des protons se produit dans une phase de canaux sulfoniques hydratés séparée de la phase polyoléfinique hydrophobe.

MOTS-CLÉS : polyoléfines, catalyse, matériaux fonctionnels, monomère polaire

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Généralités

Le polyéthylène (PE) est le plastique usuel le plus produit industriellement. Environ 55 millions de tonnes ont été produites mondialement en 2003.¹ Le polyéthylène est un polymère thermoplastique semi-cristallin. Il contient une phase amorphe caractérisée par une température de transition vitreuse (T_g) aux environs de -100°C et une zone cristalline caractérisée par un point de fusion (T_m) aux environs de 125°C . Ainsi, à la température ambiante, le polymère est blanc et granuleux.¹ Plusieurs articles du début du XX^e siècle rapportent la production de polymère s'apparentant au polyéthylène. Par exemple, Koch et Carothers ont rapporté la production de PE de très basse masse molaire par la réduction du bromo-décaméthylène par le sodium suivie par la réduction du monoxyde de carbone par l'hydrogène selon le procédé de Fischer-Tropsch.^{2,3} Ce polymère avait plutôt l'apparence d'une cire polymérique. Il faut attendre le milieu des années trente pour enfin avoir une vraie démonstration de la production industrielle du polyéthylène. La compagnie Imperial Chemical Industries a été la première à produire l'éthylène à grande échelle et subséquemment le polyéthylène.⁴ Une grande avancée fut celle de l'invention du catalyseur à base de titane et d'aluminium de Ziegler et Natta dans les années cinquante.^{5,6} Ce procédé sera exploré plus en profondeur dans une des sections subséquentes. Bien que ce polymère soit relativement simple à première vue, les différents procédés inventés au fil du siècle passé ont donné accès à des propriétés physiques et mécaniques tout à fait différentes d'un polymère à l'autre.

Tout d'abord, les différents types de polyéthylène commerciaux seront présentés, suivis d'un bref survol des catalyseurs utilisés industriellement pour homopolymériser de l'éthylène. Par la suite, différents matériaux commerciaux à base de polyéthylène seront présentés afin de

donner un aperçu de la polyvalence de celui-ci. Finalement, la polymérisation et copolymérisation catalytique d'oléfines fonctionnelles sera abordée au moyen d'une revue de la littérature scientifique des différents procédés catalytiques de polymérisation et de copolymérisation permettant la fabrication de matériaux fonctionnels.

1.2 Différents types de polyéthylènes commerciaux

Le terme polyéthylène englobe un large spectre de produits ayant comme unité de base l'éthylène. Une description brève de la plupart de ces produits sera présentée ici afin d'exposer la polyvalence du polyéthylène.⁷

Polyéthylène de basse densité (LDPE)

Ce polymère est produit par réaction radicalaire de l'éthylène à haute pression et haute température. La polymérisation peut être amorcée par l'oxygène ou bien par des peroxydes, respectivement à 140 et 180 °C. Les taux de conversion en éthylène varient entre 20 et 40 %. Le procédé reste peu sécuritaire, mais est encore largement utilisé aujourd'hui. Ce procédé génère plusieurs ramifications le long de la chaîne principale par des réactions de transfert de chaînes. Les ramifications peuvent être de différentes longueurs, mais les principales, de quatre carbones de longueur, résultent d'une réaction de transfert de chaîne intramoléculaire. Les ramifications permettent de briser la cristallinité du polymère et de diminuer sa densité. Plusieurs applications existent pour ce polymère comme la fabrication des sacs en plastique ou la formation de films transparents.

Polyéthylène de haute densité (HDPE)

Le HDPE est un polymère semi-cristallin qui a peu ou aucune ramification. En raison de sa linéarité, il cristallise facilement : son taux de cristallinité est élevé, et comme la phase amorphe est moins dense que la phase cristalline, sa densité est élevée. Il est conçu par un procédé catalytique de type Ziegler-Natta ou avec des catalyseurs à base de chrome. Il sert à fabriquer plusieurs produits plus rigides comme des bouteilles.

Polyéthylène linéaire de basse densité (LLDPE)

Il s'apparente au LDPE, mais contient un nombre contrôlé de ramifications. Celui-ci peut être contrôlé par l'utilisation d'un procédé catalytique de type Ziegler-Natta. Le polymère est formé par la copolymérisation de l'éthylène avec des α -oléfines (propène, 1-butène, 1-hexène, etc.) choisies en fonction de la longueur désirée pour les ramifications. La densité et le point de fusion sont comparables à ceux rapportés pour le LDPE. Étant donné qu'il contient moins de ramifications que le LDPE et que celle-ci peuvent être contrôlée, ceci résulte en un polymère un peu plus cristallin ainsi le point de fusion est plus élevé comparé à celui du LDPE.

Polyéthylène de très haute masse molaire (UHMWPE)

Ce matériau est dit de haute performance, car il est utilisé pour des applications technologiques avancées comme les prothèses de remplacement de hanche. Ses propriétés tribologiques (c'est-à-dire sa capacité à résister aux frottements) en font un matériau de choix dans des applications biomédicales (prothèses) et sportives (spatules de ski).⁸ Il est synthétisé par un procédé catalytique à l'aide des catalyseurs de type Ziegler-Natta ou métallocène. Sa masse molaire est supérieure à 3 millions de grammes par mole et il présente un taux de cristallinité supérieur à 85 %.

Polyéthylène de très basse densité (VLDPE)

Ce polymère contient un haut niveau de ramifications (40-50 ramifications par 1000 carbones), ce qui cause la formation d'un polymère très peu cristallin à complètement amorphe. Celui-ci s'apparente plus à une cire. Le polymère est produit par copolymérisation catalytique de l'éthylène avec des α -oléfines.

Polyéthylène réticulé (XLPE)

Le XLPE est principalement utilisé pour des applications à haute température. Les réticulations ralentissent la dégradation prématurée du matériau à des températures proches du point de fusion. Le polyéthylène réticulé est produit par modification du HDPE à l'aide de peroxyde organique, de composé de type azo, de radiations gamma ou par faisceau d'électrons.⁷ Ces procédés initient la formation de radicaux qui attaquent les liaisons C-H du polymère, et résultent en la formation de radicaux libres portés le long du polymère. La recombinaison de ceux-ci résulte en la formation de liens carbone-carbone (à noter que des réactions de cassure du polymère se produisent simultanément). Dans les deux premiers cas, les réticulations se font à l'état fondu ce qui engendre un blocage de la structure à l'état amorphe tandis que les procédés par radiation permettent une réticulation à l'état solide conservant ainsi la phase cristalline. Une autre avenue met en œuvre le greffage de composé de type vinyle silanol sur la chaîne principale de HDPE à l'état fondu par des initiateurs radicalaires. Par la suite il y a réticulation inter silanol se fait en présence du catalyseur adéquat et de vapeur d'eau. Ce type de matériau est plus flexible que ceux produits par recombinaison radicalaire.⁸

Tableau 1.1 Récapitulatif des propriétés physiques des principaux PE

	LDPE	LLDPE	HDPE
Paramètres physiques			
T _m (°C)	100-115	100-125	125-132
T _g (°C)	-100		
Densité (g/ml)	0,91-0,94	0,90-0,94	0,94-0,97
Cristallinité (%)	30-50	20-55	70-90
Masse molaire (10 ³ (g/mol))	30-50	10-30	50-250

1.3 Homopolymérisation de l'éthylène par voie catalytique

Le développement de la polymérisation catalytique a aidé à façonner l'architecture des polymères de façon plus fine en permettant la conception de structures précises grâce à des catalyseurs spécialement élaborés à cette fin. Cela a permis la création de matériaux ayant des propriétés innovantes tout en conservant la même unité répétitive de base, soit l'éthylène. De plus, la catalyse permet d'optimiser la conversion du monomère en utilisant une quantité infime de catalyseur dans des conditions de réactions « douces ».

1.3.1 Catalyseurs Ziegler-Natta et Phillips

La première percée majeure pour la polymérisation de l'éthylène a été faite par Ziegler et Natta en 1953-54.^{5,6} L'utilisation d'alkyle d'aluminium et de sel de métaux de transition (TiCl_4 et AlEt_3) a permis de polymériser l'éthylène à température ambiante. Le titane sert de site de polymérisation et est préalablement activé par l'aluminium alkyle. La formation d'un lien métal-carbone permet d'amorcer la polymérisation.¹ L'aluminium entraîne aussi la réduction du Ti(IV) , ce qui conduit à la formation d'un solide mal-défini ayant des propriétés catalytiques. Ce procédé historique est cependant peu efficace, car le faible taux de conversion et l'utilisation massive de catalyseur engendrent d'importants coûts de lavage du polymère final. La seconde génération a permis de circonvenir à ces désavantages. En effet, l'utilisation d'un support solide comme la silice et le chlorure de magnésium (SiO_2 et MgCl_2) favorise l'ancrage du catalyseur, augmentant ainsi le taux de conversion.⁹ Ce type de catalyse hétérogène est encore utilisé de nos jours, avec néanmoins des modifications (on parle maintenant de catalyseurs de troisième et quatrième générations). Le mécanisme de cette polymérisation peut être décrit en deux étapes. Premièrement, le monomère vient se lier au site actif du métal (Ti) par une liaison π - π à l'une des orbitales vacantes du métal activant ainsi la liaison double. Deuxièmement, il y a insertion de la liaison carbone-métal de part et d'autre de la double liaison. Ce mécanisme, présenté à la figure 1.1, est connu sous le nom de mécanisme de Cossee-Arlman.^{10,11}

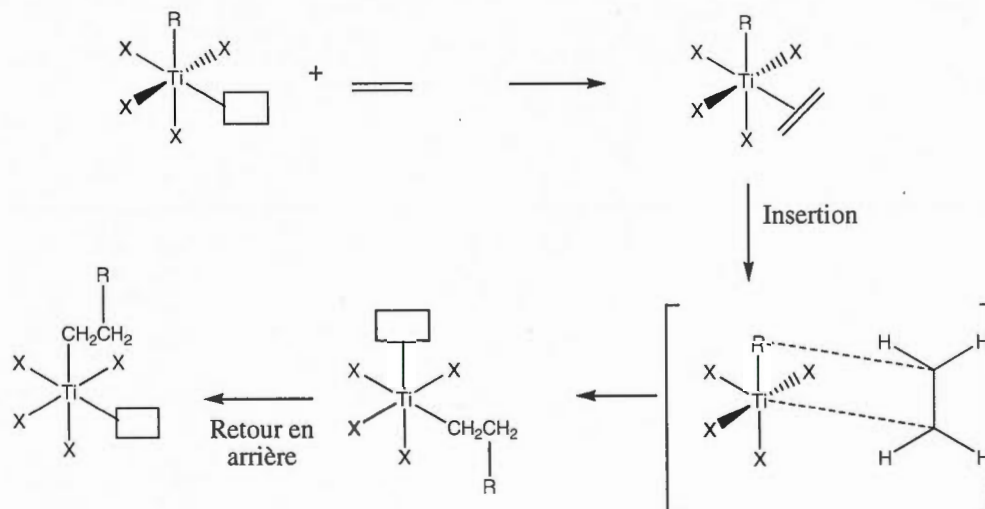


Figure 1.1 Mécanisme de Cossee-Arlman avec l'éthylène. X représente un groupement halogéné, R un groupement méthyle ou un hydrogène et le rectangle représente la valence du métal.

Les catalyseurs Ziegler Natta permettent aussi de copolymériser l'éthylène avec une multitude de α -oléfines afin de générer le LLDPE. L'utilisation d'hydrogène permet de contrôler la taille des chaînes en favorisant la réaction de transfert de chaîne.¹² La figure 1.2 illustre le mécanisme habituellement accepté de transfert avec l'hydrogène.

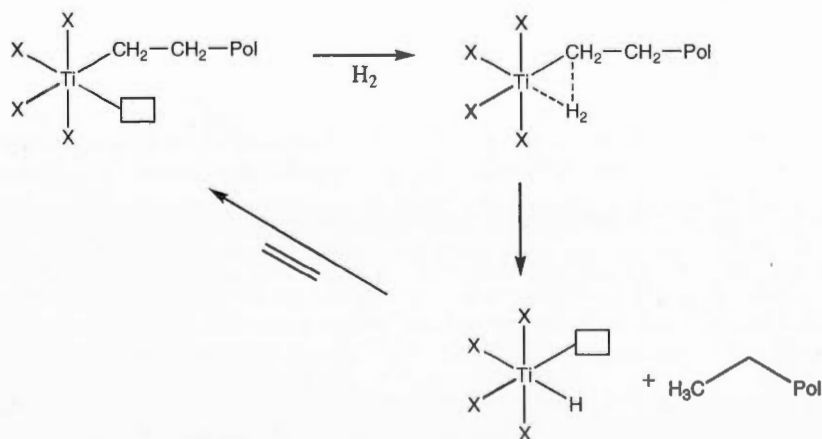


Figure 1.2 Mécanisme proposé de terminaison du polymère en présence d'hydrogène.

Il est ainsi relativement simple de moduler la taille des chaînes et en plus le catalyseur peut servir ainsi à produire un autre cycle catalytique. Cependant, ce système a un désavantage important, car il est facilement désactivé par l'oxygène et les composés polaires. La réaction doit donc être effectuée sous des conditions très strictes (atmosphère inerte, absence de composé polaire, etc.).¹³ La désactivation est due à l'utilisation de sels de métaux de transition de la gauche du tableau périodique qui sont fortement oxophiles et d'acides de Lewis comme cocatalyseur.¹⁴ L'élaboration de polymère ayant des fonctions polaires est ainsi très limitée ou demande des stratégies ingénieuses afin d'outre-passer ces obstacles.

Les catalyseurs de type Phillips à base de chrome imprégné sur silice ou alumine ne nécessitant pas l'utilisation de cocatalyseur ont été développés en 1955.¹⁵⁻¹⁷ Le CrO_3 est imprégné sur la phase solide puis séché. Le solide contient 1-3 % p/p de trioxyde de chrome et doit être activé à 196 °C. Ce système permet la formation de polymère de haute densité.

1.3.2 Catalyseurs métallocènes et à géométrie contraignante

Une dernière génération de catalyseurs métallocènes a permis d'atteindre des activités inégalées (10 à 100 fois supérieures au système Ziegler-Natta traditionnel). Ceci permet aussi d'obtenir un faible indice de polydispersité en ayant un seul site de polymérisation.¹ Quelques exemples de catalyseurs sont présentés à la figure 1.3.

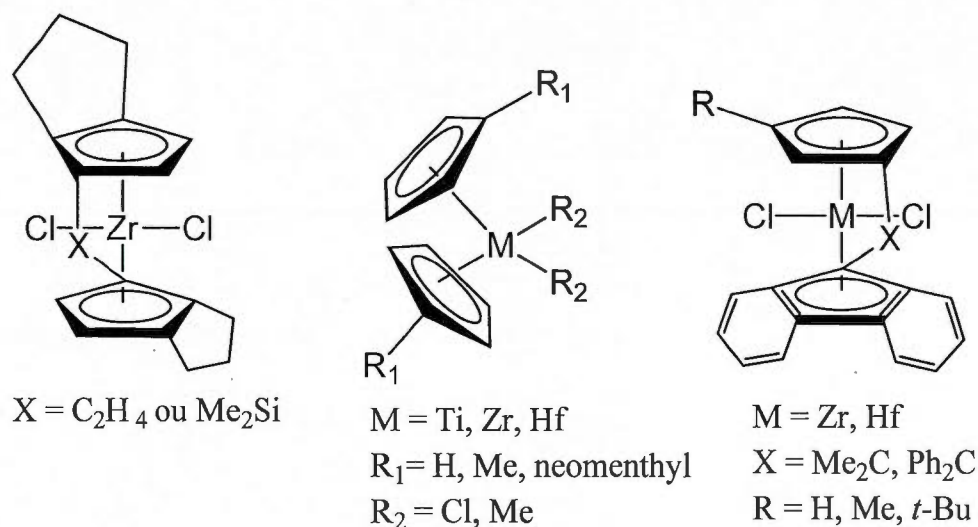


Figure 1.3 Quelques exemples de complexes à site simple utilisés comme catalyseur pour la polymérisation d'oléfines.

Le métal de base est soit le titane, le zirconium ou le hafnium. Ces catalyseurs sont solubles dans la plupart des solvants organiques hydrocarbonés. Les ligands décorant le métal aident à la solubilité. Ces catalyseurs sont les premiers exemples de catalyse homogène utilisant la chimie organométallique afin de former le catalyseur bien défini. Ceci permet de moduler le polymère en fonction du catalyseur. En polymérisation hétérogène, le complexe est fixé sur un support solide, ceci ne permet pas un contrôle des sites de polymérisation.

1.4 Polymères fonctionnels à base de polyoléfines au niveau industriel

Il n'existe pas de définition officielle de matériau fonctionnel, mais on s'accorde à dire qu'il s'agit d'un matériau qui peut remplir une fonction ou une application bien précise parce qu'il contient des fonctions chimiques pouvant être « activées » à un moment voulu par un changement de température, de pH, d'environnement, etc. Ainsi, il existe peu de matériaux industriels qui rendent compte de ces définitions; les ionomères à base d'éthylène et d'acide acrylique et le XLPE qui a été mentionné précédemment en sont quelques

exemples. Tous ces polymères contiennent des groupements pouvant être fonctionnalisés ou ayant été fonctionnalisés.

Ces matériaux sont rarement créés par voie catalytique, car cette technique ne permet pas aisément l'incorporation de fonctionnalités chimiques, ou alors ces dernières sont introduites par post-fonctionnalisation.¹⁸

Les prochaines sections exposeront quelques polymères commerciaux à base de polyoléfines qui pourraient être qualifiés de fonctionnels.

1.4.1 Polymère de type éthylène-propylène-monomère diène (EPDM)

Le terpolymère de type éthylène-propylène-monomère diène est un exemple intéressant de dérivé d'un copolymère non fonctionnel (éthylène-propylène) qui est devenu un élastomère post-fonctionnalisable par la simple introduction d'un troisième monomère réactif.¹⁹ En effet, l'introduction de 3 à 8 % p/p d'un diène, le plus souvent 5-éthylidène-2-norbornène,²⁰ permet une post-fonctionnalisation du polymère en vue de sa réticulation. La figure 1.4 détaille les différents segments du polymère.

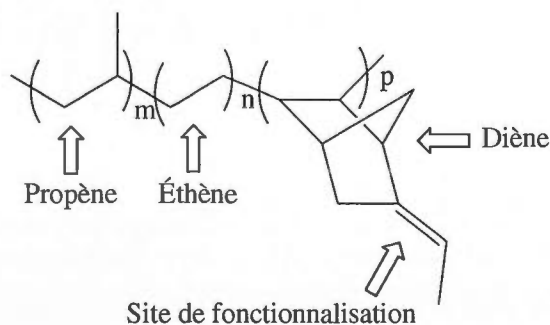


Figure 1.4 Structure de EPDM.

Habituellement, ce polymère est fabriqué par polymérisation catalytique en utilisant des catalyseurs de type métallocène ou avec un catalyseur Ziegler-Natta à base de vanadium. Le

choix du vanadium, moins actif que le titane et zirconium, étant rendu nécessaire afin d'empêcher la polymérisation de la double liaison interne, ce qui mènerait à la réticulation du polymère dans le réacteur de polymérisation.²¹

Dans la littérature scientifique, il se retrouve une profusion de publications exploitant la possibilité de post-fonctionnaliser ce polymère. À l'échelle industrielle, le polymère est utilisé pour une réaction de vulcanisation dans l'optique de remplacer le caoutchouc naturel.²² L'insaturation permet la formation de pont disulfure entre les chaînes de polymère. La compagnie ExxonMobile a rapporté la formation d'un ionomère obtenu en utilisant la liaison double comme point d'ancrage d'une fonction sulfonate suivie d'une neutralisation avec du stéarate de zinc.^{23,24} Plusieurs articles rapportent aussi l'utilisation de la liaison double afin de greffer un monomère polaire (AM, MMA) par chimie radicalaire sur le polymère à l'état fondu.^{19,25} Par exemple, Du Pont De Nemours en 1974 et 1977 a développé un procédé pour greffer par voie radicalaire une unité anhydride maléique (0,5-5 %mol).^{26,27}

1.4.2 Copolymère éthylène-acide (méth)acrylique (EAA)

Ce type de copolymère est connu depuis le début des années soixante²⁸ mais sa commercialisation remonte à 1964 par Dupont de Nemours.²⁹ Le polymère est produit par réaction radicalaire avec un amorceur peroxyde sous haute pression d'éthylène (30,000 psi) et haute température (250-280°C). La conversion acrylique est faible, soit entre 15 et 20 mol%, et le copolymère contient habituellement entre 2 et 20 mol d'unités acryliques.⁷ L'incorporation des unités polaires permet d'augmenter la résistance à un stress mécanique extérieur ainsi que l'adhésion sur des surfaces métalliques. Il faut noter qu'une large famille de copolymères éthylène-acrylate (acrylate de méthyle principalement) est produite industriellement sous le nom de ElvaloyTM ou de LotrylTM. La nature radicalaire du procédé explique la formation de ramifications, comme dans le cas du LDPE, avec pour conséquence un faible point de fusion du polymère et un point de ramollissement proche de la température ambiante. L'introduction des fonctions polaires permet de moduler la décroissance du point de fusion, mais ne permet pas de conserver, à un niveau élevé d'insertion, une cristallinité résiduelle.³⁰⁻³²

Dans le copolymère d'éthylène et d'acide méthacrylique, il y a formation de faibles ponts hydrogènes si le polymère n'est pas neutralisé.³³ La neutralisation des fonctions acides par des ions métalliques bivalents⁷ augmente les propriétés mécaniques du matériau comme la dureté tout en permettant une meilleure flexion des chaînes lors d'un choc extérieur. Il a été démontré que les cations se distribuent entre les chaînes afin de neutraliser deux acides carboxyliques le plus souvent portés par deux chaînes différentes, et ainsi agissant comme des points de réticulation.³⁴ Il y a ségrégation de phase entre la partie hydrocarbonée et les zones contenant les carboxylates métalliques.

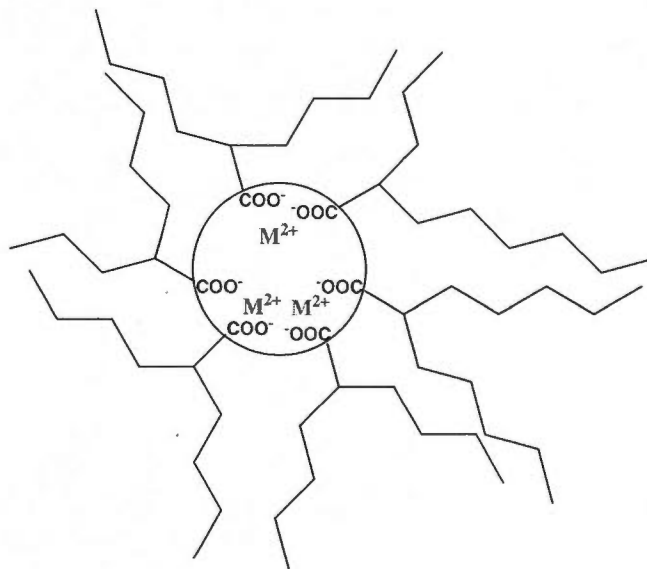


Figure 1.5 Représentation schématisée d'un ionomère de polyéthylène, c'est à dire d'un polymère réticulé physiquement par la présence d'aggrégats d'acide acrylique et de sels bivalents.

Un tel matériau est appelé ionomère (Figure 1.5). Les réticulations physiques sont stables et permanentes à température ambiante, mais elles peuvent disparaître à haute température, sous l'effet de la migration des cations. La figure 1.6 montre l'augmentation importante de la viscosité due à la formation de réticulations ioniques, un effet beaucoup plus marqué que celui causé par la formation de ponts hydrogènes. La figure 1.7 montre cependant que la

viscosité diminue très rapidement avec le taux de cisaillement, ce qui s'explique par le bris des liaisons ioniques par une force mécanique externe.⁷

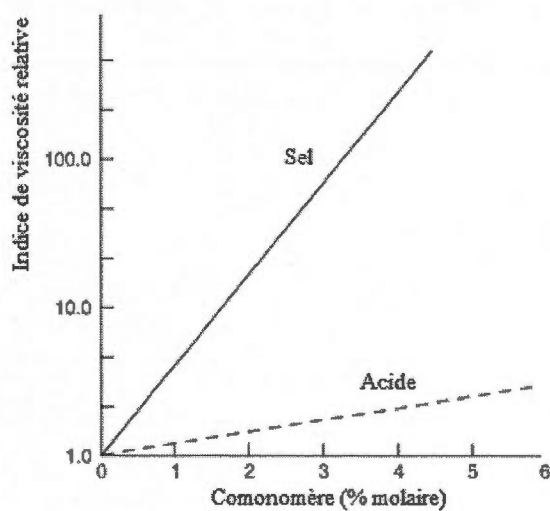


Figure 1.6 Effet de la neutralisation des fonctions acides du copolymère d'éthylène et d'acide acrylique (3,5% molaire en acide) sur la viscosité à l'état fondu (160 °C). (Modifié et tiré de la ref. 7)

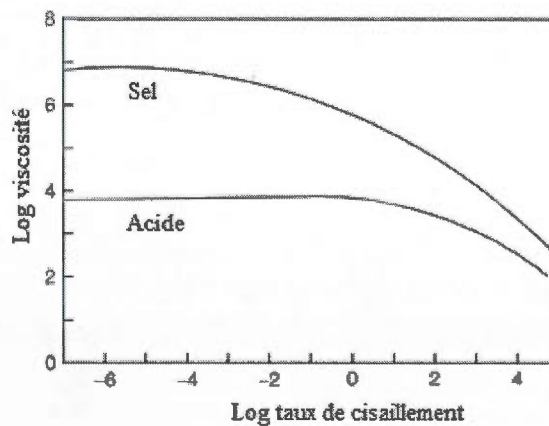


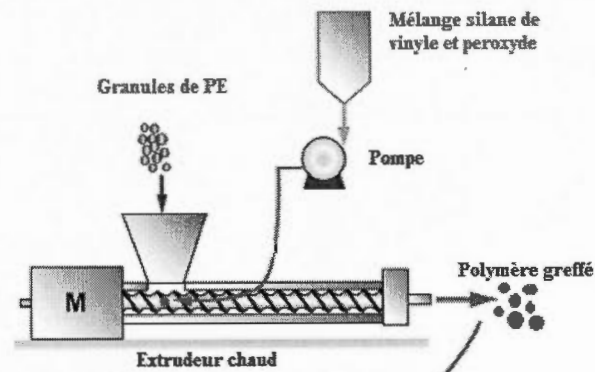
Figure 1.7 Effet du taux de cisaillement du copolymère d'éthylène et d'acide acrylique sous sa forme acide et neutre (3,5 % molaire en acide) sur la viscosité à l'état fondu (160 °C). (Modifié et tiré de la ref. 7)

1.4.3 Copolymères générés par extrusion réactive

Il existe un très grand nombre de polymères commerciaux qui sont préparés par extrusion réactive d'une polyoléfine. Dans tous les cas, la polyoléfine est extrudée à haute température en présence d'un amorceur radicalaire et d'un monomère. Des exemples très classiques de tels polymères sont les polyoléfines modifiées avec de l'anhydride maléique, avec des acrylates ou du vinyle silane. Lors de l'extrusion, le greffage de chaînes oligomériques se produit, mais de nombreuses autres réactions parasites se produisent aussi (scission des chaînes, réticulations, oxydations, etc.). Les polymères modifiés par extrusion réactive ont des propriétés très différentes de leurs parents. Par exemple, l'incorporation à la chaîne polymérique de fonctions polaires oxygénées (alcool, éther, acide, etc.) augmente l'adhérence du polyéthylène à une surface.³⁵ Industriellement, on peut aussi modifier la surface d'une polyoléfine et la rendre plus hydrophile par un traitement ``corona`` qui se traduit par une diminution importante de l'angle de contact de l'eau.³⁶

Dow Chemicals a développé en 1970 le procédé SioplasTM. Celui-ci commence par le greffage d'un trialkoxy vinyle silane par voie radicalaire à l'aide de peroxyde sur la chaîne de PE.³⁷ Par la suite, le catalyseur (dilaurate de dibutyle étain) est mélangé au PE lors de l'extrusion à haute température (190 °C- 220 °C) dans un milieu humide.³⁸ Cette extrusion permet de condenser les fonctions silanols et ainsi de réticuler le polymère. Ce procédé a comme atout de permettre l'entreposage du polymère silané non réticulé pour une longue période de temps. Le procédé MonosilTM repose sur le même principe, mais se fait en une seule étape lors de l'extrusion.³⁹ Ces techniques de réticulation ont l'avantage de former des liens plus flexibles que dans le cas d'un polyéthylène réticulé par voie traditionnelle.⁷ Les figures 1.8 et 1.9 exposent respectivement l'appareillage utilisé et la réaction de condensation ainsi que la réaction de réticulation.

Etape 1: Greffage sur le PE



Etape 2: Réaction de réticulations

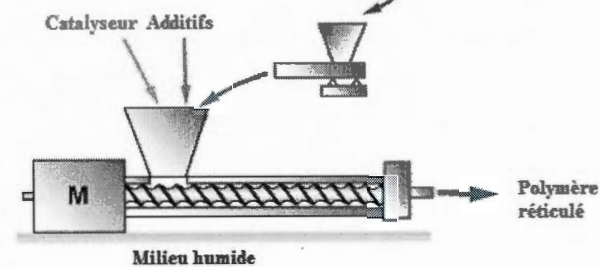


Figure 1.8 Procédé de réticulation Sioplas.⁴⁰ (Modifié de la ref. 40)

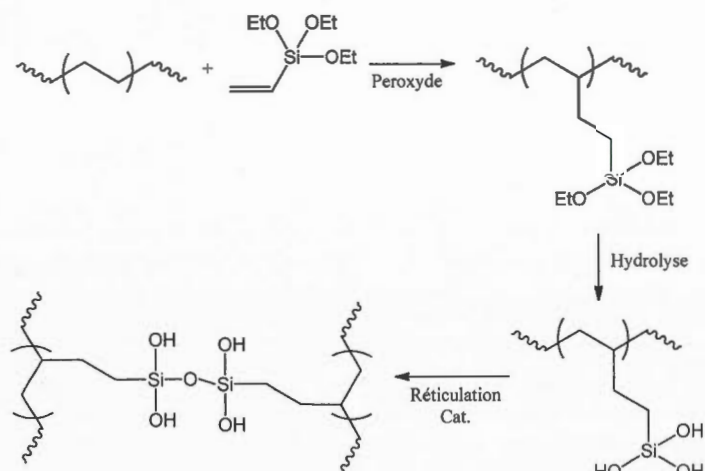


Figure 1.9 Réactions de formation du polyéthylène réticulé par des silanols. Il est possible que les silanol restants réticulent par la suite car le procédé est non-contrôlé.

1.5 Stratégies de préparations de polyéthylènes fonctionnels par des voies catalytiques

L'incorporation de monomères polaires dans une polyoléfine a fait l'objet de moult recherches depuis les années soixante. Comme mentionné précédemment, l'introduction d'un composé polaire peut avoir des avantages notables sur les propriétés physiques du polymère. En ce moment, les techniques industrielles utilisées sont plutôt coûteuses et ne permettent pas un contrôle optimal de la structure du polymère. Cette section expose les différentes stratégies publiées afin de copolymériser des monomères polaires avec l'éthylène par voie catalytique.

1.5.1 Élaboration de polyoléfines avec des monomères polaires en utilisant des catalyseurs Ziegler-Natta

Plusieurs essais ont été réalisés afin de polymériser des monomères polaires en utilisant les catalyseurs à base d'éléments des groupes 4 à 6. L'intolérance de ces systèmes pour les nucléophiles a obligé les chimistes à développer diverses stratégies ingénieuses afin de limiter l'impact de ceux-ci sur le rendement de polymérisation. Voici quelques-unes de ces stratégies⁴¹ :

- Isoler le groupement polaire par l'allongement de la chaîne alkyle entre la liaison double et celui-ci. Cette stratégie permet la coordination de la liaison double en limitant l'interaction indésirable de la fonction polaire lors de cette étape.
- Encombrer stériquement la fonction polaire afin de limiter la possibilité de coordination au site catalytique.
- Diminuer la densité électronique de la fonction polaire par l'ajout d'un groupement électroattracteur.
- Diminuer l'interaction du catalyseur avec les hétéroatomes par un choix judicieux de ligands pour le catalyseur.
- Diminuer la réactivité du catalyseur par une précomplexation avec un composé donneur.

- Utiliser un solvant polaire afin de favoriser une faible précoordination du catalyseur et faciliter l'insertion des monomères.
- Favoriser l'interaction du monomère polaire avec un acide de Lewis similaire à celui utilisé pour l'activation du catalyseur.

L'utilisation d'espaceur de type méthyle a été une stratégie fortement utilisée afin d'accomplir les polymérisations, plusieurs auteurs ont rapporté la formation de poly(éthylène-co-1-undécenol) ou de poly(éthylène-co-1-undécenyl acétate).⁴² Clark et Powell ont étudié la copolymérisation de l'éthylène et d'alpha oléfines halogénées par un système Ziegler-Natta.^{43,44} Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des oléfines halogénées comptant 11 carbones avec un taux d'incorporation de 0,07 mol%. En 1965, Bacskai a copolymérisé des monomères halogénés et de propylène en utilisant la pyridine, la triéthyle amine ou le THF comme base de Lewis en quantité catalytique pour complexer le trialkyle d'aluminium et ainsi diminuer l'interaction avec l'halogène du monomère. Cette stratégie a fortement amélioré les rendements. De plus, l'halogène (brome ou chlore) était distancé de la fonction vinyle par 3 à 9 CH₂. Une incorporation de 0,05 mol% a été atteinte. Overberger et Davidson ont rapporté la copolymérisation de l'éthylène avec des oléfines fluorées. Le trifluoropentène et le trifluorobutène ont été copolymérisés.⁴⁵ Dans le cas des composés aminés, la polymérisation d'amines primaires et secondaires s'est avérée impossible, mais des amines tertiaires très encombrées (au moyen de longues chaînes alcanes ou sous forme de silazane) ont été polymérisés.⁴⁶ Des travaux de Carlini ont démontré que la copolymérisation avec la 4-vinyle pyridine a été effectuée avec succès.⁴⁷ Dans tous ces travaux assez anciens, l'activité catalytique est énormément diminuée et les taux d'insertion des composés polaires restent faibles, même lorsque des quantités très importantes de cocatalyseur à base d'aluminium sont utilisés. D'autre part, la possibilité qu'une polymérisation radicalaire se soit produite n'est jamais écartée. Les microstructures des polymères ne sont pas étudiées de manière systématique et les expériences de contrôle (par exemple la polymérisation en présence d'inhibiteur radicalaire) ne sont pas faites. Aussi, on peut légitimement se demander si la copolymérisation de l'éthylène avec l'oléfine polaire a vraiment été réalisée.

Plus récemment, le groupe de Chung, a démontré qu'il était possible de copolymériser l'éthylène avec des oléfines portant des groupements boranes, qui peuvent être facilement transformés en alcools.^{48,49} Ainsi, le composé alkyl-9-BBN (BBN = 9-borabicyclononane) peut être intégré à une chaîne de polypropylène par polymérisation catalytique par des catalyseurs de type Ziegler Natta à base de titane (Figure 1.10).

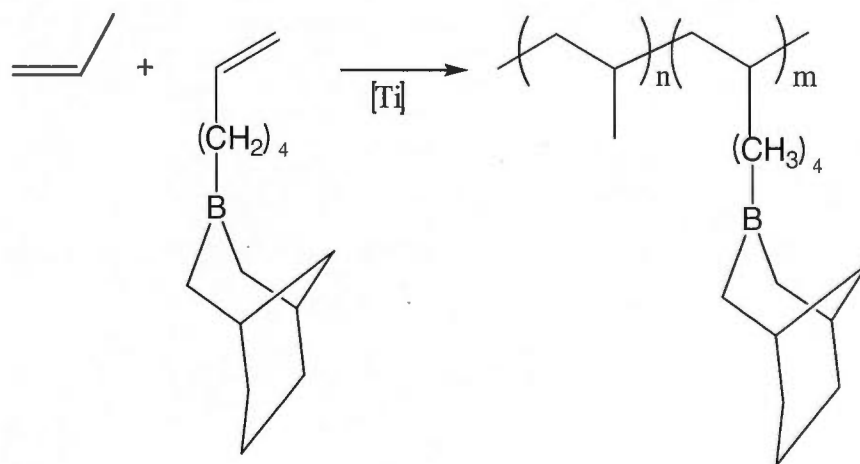


Figure 1.10 Polymérisation du propylène avec le vinyle-9-BBN.

Le catalyseur est stable en présence de ce composé à cause de l'encombrement stérique sur le borane limitant les interactions avec celui-ci, et aussi parce que le borane est un acide de Lewis (et non une base de Lewis comme tous les monomères polaires). Cependant, la synthèse préalable du monomère contenant le 9-BBN est limitante et le polymère ne contient que 0,5 mol% en unité borane. Une fois le borane inséré dans la chaîne de polymère, il peut être activé, par exemple, par une réaction d'hydroboration ou par réaction avec l'oxygène moléculaire, ce qui permet de générer deux radicaux, un radical contenant le borane inactif (B-O) en chimie radicalaire et un macroradical qui peut amorcer la polymérisation radicalaire du MMA (Figure 1.11).

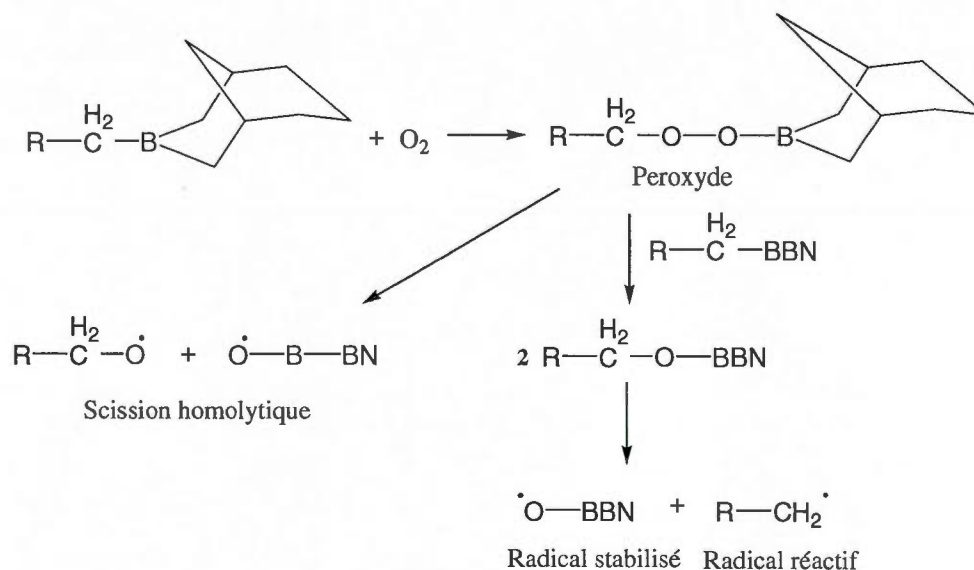


Figure 1.11 Formation du radical oxyde-BBN en présence du polymère et de l'oxygène.
(Modifié de la ref. 48)

Ainsi, la génération de radicaux le long de la chaîne de polypropylène permet un greffage efficace du PMMA. Peu d'homopolymères de MMA ont été observés : les auteurs attribuent ceci à la très faible réactivité du radical stabilisé BBN-O[•]. Néanmoins, une caractérisation adéquate n'a pu être effectuée à cause de la faible solubilité dans les solvants conventionnels. Le point de fusion des polymères formés (segment PP) diminue légèrement et ce segment permet de garder la cristallinité caractéristique de celui-ci. Le polymère i-PP avec greffons de PMMA a été étudié par microscopie optique qui montre des domaines amorphes très riches en PMMA mélangés dans des zones cristallines (Figure 1.12). La même stratégie a aussi été appliquée pour le greffage de l'anhydride maléique à une chaîne de polypropylène.⁵⁰

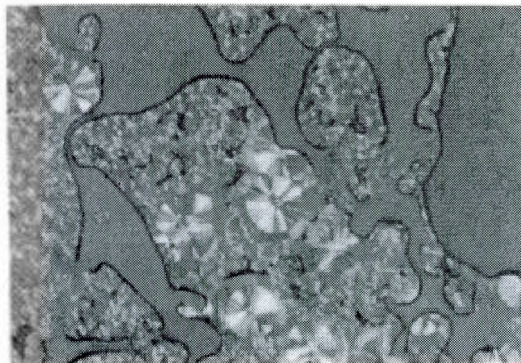


Figure 1.12 Photographie par microscope optique du polymère iPP avec greffons de PMMA. Les zones blanches représentent les zones cristallines (segment de polyoléfines, iPP) et les zones foncées représentent les zones amorphes (greffons de PMMA). (Tiré de la ref. 49)

1.5.2 Élaboration de polyoléfines avec des monomères polaires en utilisant des catalyseurs métallocènes ou hémi-métallocènes

Marathe et Sivaram ont intégré à la chaîne éthylénique un norbornène pouvant être fonctionnalisé par une liaison double à l'aide d'un catalyseur métallocène.⁵¹ Ce catalyseur a été choisi afin de polymériser l'éthylène et le norbornène, mais pas les α -oléfines, permettant ainsi de ne pas convertir les liaisons doubles primaires du monomère.

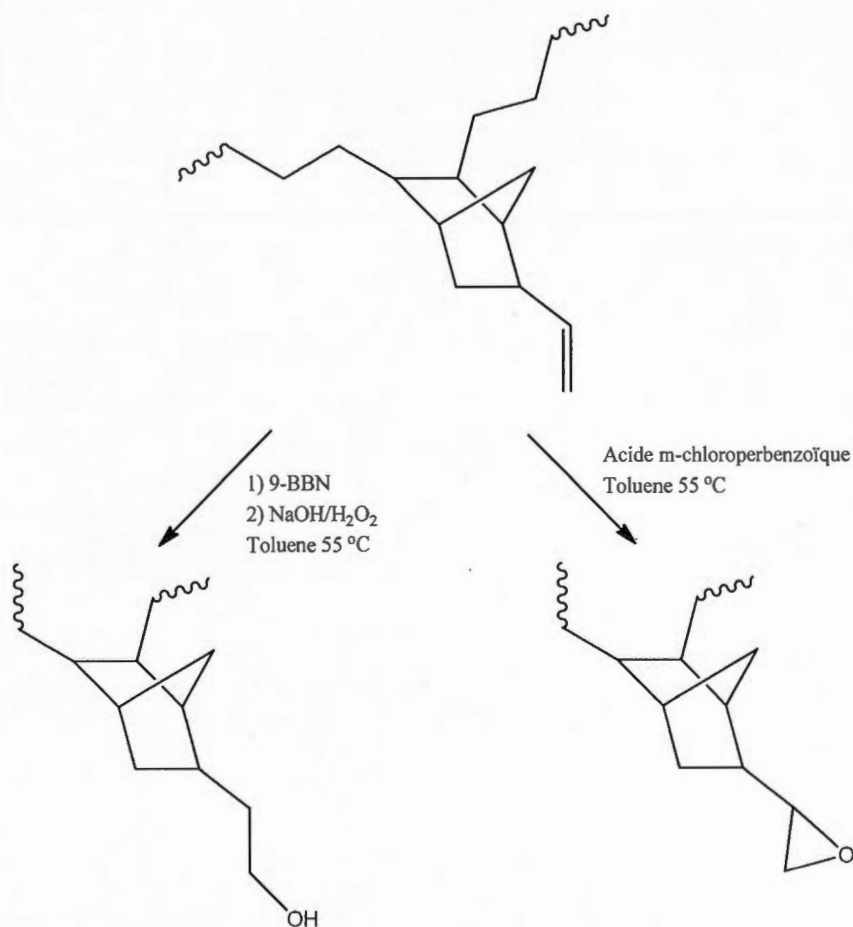


Figure 1.13 Fonctionnalisation du polymère réactif en alcool primaire ou en époxy. (Modifié de la ref. 51)

La liaison double pendante a été modifiée en fonctionnalité alcool, ou en époxy (Figure 1.13). Dans les deux cas, plusieurs réactions pourraient par la suite y être appliquées, car les deux groupements fonctionnels sont hautement réactifs. Étant donné que le norbornène est complètement apolaire, les taux d'insertion sont relativement élevés (entre 6-14 mol%) et les activités catalytiques restent aussi importantes. Les polymères postfonctionnalisés montrent un point de fusion de 88 °C pour un niveau d'insertion d'environ 10 mol%.

A la différence des catalyseurs Ziegler-Natta, il a été démontré que certains catalyseurs métallocènes peuvent être utilisés avec des solvants polaires comme l'anisole sans perte

considérable d'activité pour la polymérisation de l'éthylène.⁵² De même, le groupe de Waymouth a utilisé un catalyseur métallocène pour promouvoir la polymérisation et la cyclopolymérisation de composés siloxanes et la polymérisation d'amines tertiaires avec des taux de conversion et des activités catalytiques acceptables. Waymouth a ainsi démontré la possibilité de faire l'homopolymérisation de polyoléfines fonctionnelles. Après la polymérisation, un simple traitement en milieu acide est nécessaire afin de transformer la fonction siloxane en alcool (Figure 1.14).⁵³

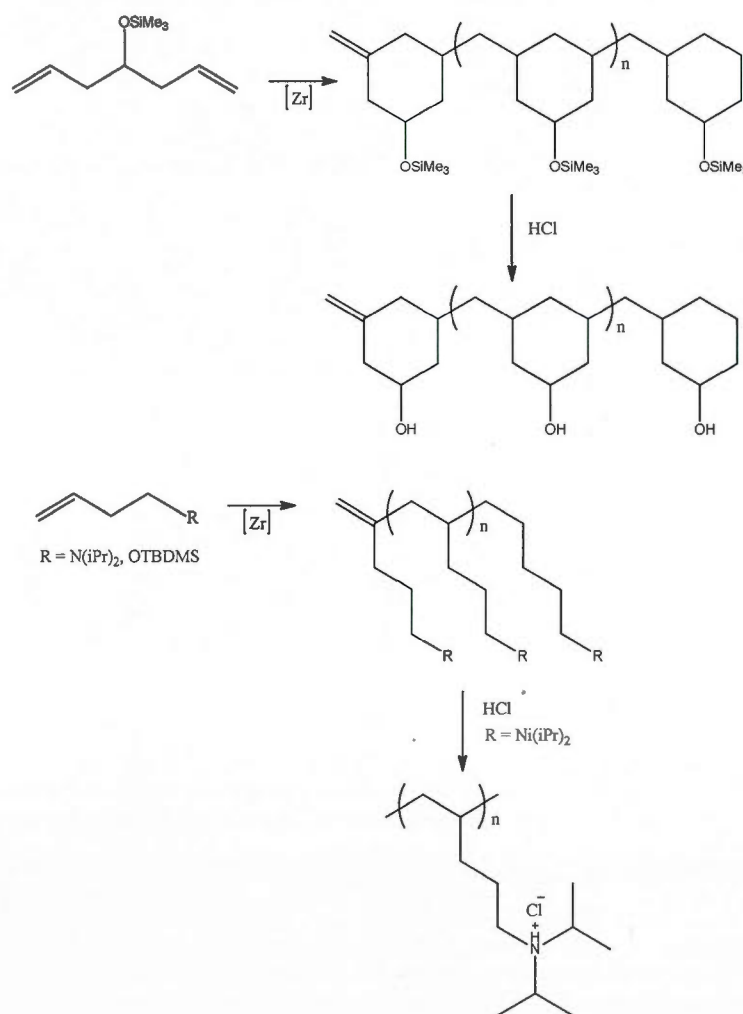
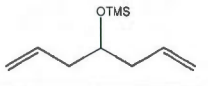
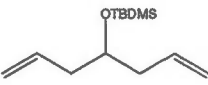
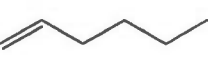
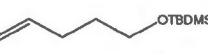
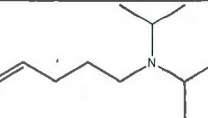


Figure 1.14 Cyclopolymérisation de polyoléfines fonctionnalisées et formation de polymères portant des amines tertiaires. (Modifié de la ref. 53)

Les conversions varient de 40-98% dépendamment du type de catalyseur et du monomère. Le tableau 1.2 résume les principaux résultats obtenus par le groupe de Waymouth avec des catalyseurs métallocènes.

Tableau 1.2 Monomères polymérisés par le système de Waymouth et les données expérimentales les plus significatives (Tiré de la ref. 53)

Monomère (Mo)	Catalyseur (Cat)	Conversion max. (%)	Activité max. (mmolMo/mmolCat)	M _n max. (g/mol)
	Cp* ₂ ZrMe ₂	98	280	8 100
	(EBTHI)ZrMe ₂	81	97	2 900
	Cp* ₂ ZrMe ₂	72	351	11 000
	Cp* ₂ ZrMe ₂	77	187	10 000
	(EBTHI)ZrMe ₂	75	91	8 800

En utilisant la même stratégie, Stehling et al. ont copolymérisé un monomère portant un groupement alkoxyamine (amorceur de polymérisation radicalaire contrôlé) et éloigné de la liaison double par un nombre important de CH₂. Le catalyseur de type métallocène employé dans ce travail mène à la formation de polymère hautement linéaire. Ainsi, il est possible de greffer une chaîne de polymère directement sur la chaîne de polyoléfine. Par exemple, des greffons de poly(styrène), poly(acrylate de butyle) et de poly(butadiène) ont été ajoutés à la chaîne principale.⁵⁴ Malheureusement, aucune application pratique ou évaluation mécanique et physico-chimique n'ont été rapportées.

1.5.3 Catalyseurs à base de diimine pour la copolymérisation de l'éthylène avec des monomères polaires

Le ligand diimine a été déjà étudié par Van et al.⁵⁵ en 1982, mais de réels progrès sont venus du groupe de Brookhart en 1995 avec la découverte de complexes cationiques de nickel et palladium portant un ligand diimine encombré.⁵⁶ Cette famille de complexes (Figure 1.15) permet la formation de polyéthylène linéaire à très ramifié. Le degré de ramification dépend du choix du métal (Pd > Ni), de l'encombrement stérique des groupements aryles et des conditions expérimentales (température et pression d'éthylène).

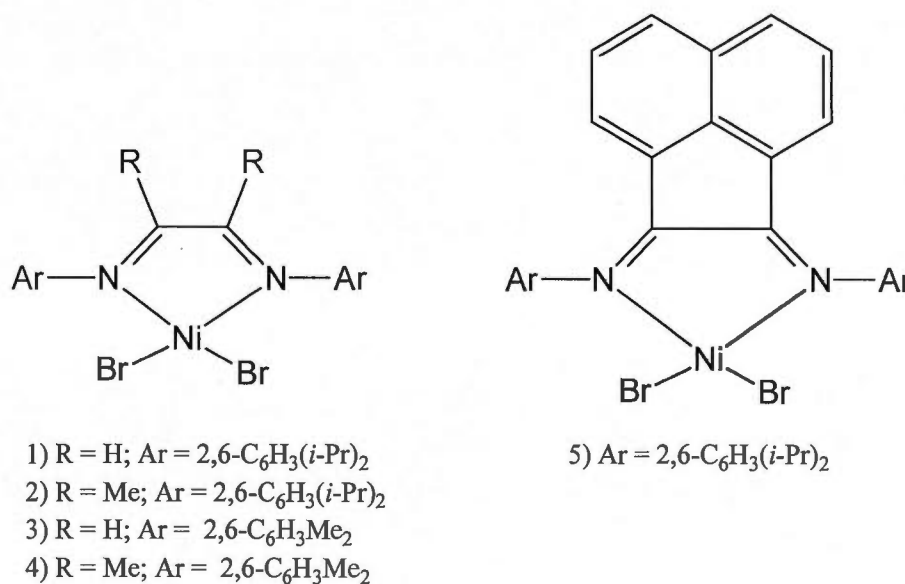


Figure 1.15 Catalyseurs à base de Nickel avec des ligands diimines.⁵⁶

L'encombrement stérique des positions axiales par les substituants o-aryle est un élément clé pour ralentir la cinétique de transfert de chaîne et favoriser l'insertion de l'éthylène plutôt que le déplacement de la chaîne de polymère. La formation de ramifications est due à un mécanisme appelé "Chain walking" qui consiste en une série d'éliminations β-hydrures, d'isomérisations alpha insaturée et de réinsertions.^{56,57}

Avec le catalyseur de Pd, il est possible de copolymériser des monomères acrylates ou des cétones vinyliques avec l'éthylène (Figure 1.16).⁵⁸ Bien que les monomères soient situés au bout des chaînes de ramification, le polymère conserve une masse molaire élevée. Ainsi, Johnson et al., ont rapporté le premier exemple de catalyseur à base de métaux de transition permettant la copolymérisation avec des acrylates.⁵⁸

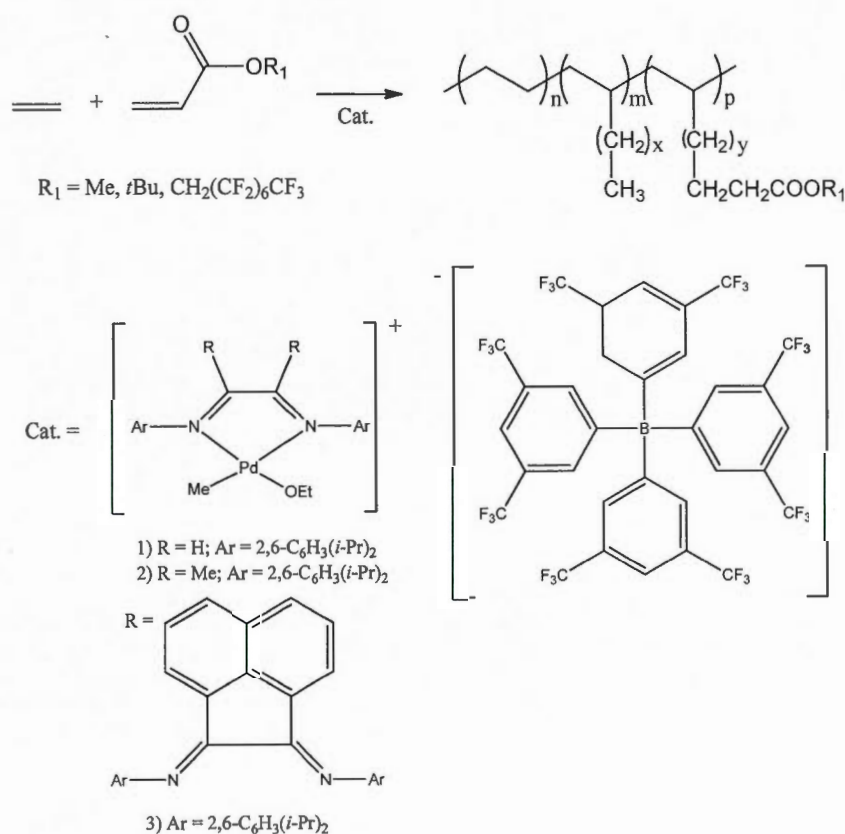


Figure 1.16 Copolymérisation de l'éthylène avec des acrylates en présence du catalyseur Pd-diimine.

Le mécanisme d'insertion a été étudié par RMN ^1H et ^{13}C à basse température tel que montré à la Figure 1.17.⁵⁹ L'insertion se produit avec une régiochimie de type 2,1 (substituant ester en α du Pd), celle-ci est suivie de la formation d'un chélate à quatre atomes. Grâce à la réaction de "chain walking", ce chélate va se réarranger en chélate à 5 atomes, puis à 6 atomes. La

coordination de l'éthylène permet l'ouverture du chélate, ce qui régénère l'espèce active. Lorsque le catalyseur est piégé sous forme de chélate, il est à l'état dormant, ce qui cause une diminution importante de l'activité du catalyseur. Le polymère se termine par une étape d'élimination β -H qui génère une double liaison terminale.

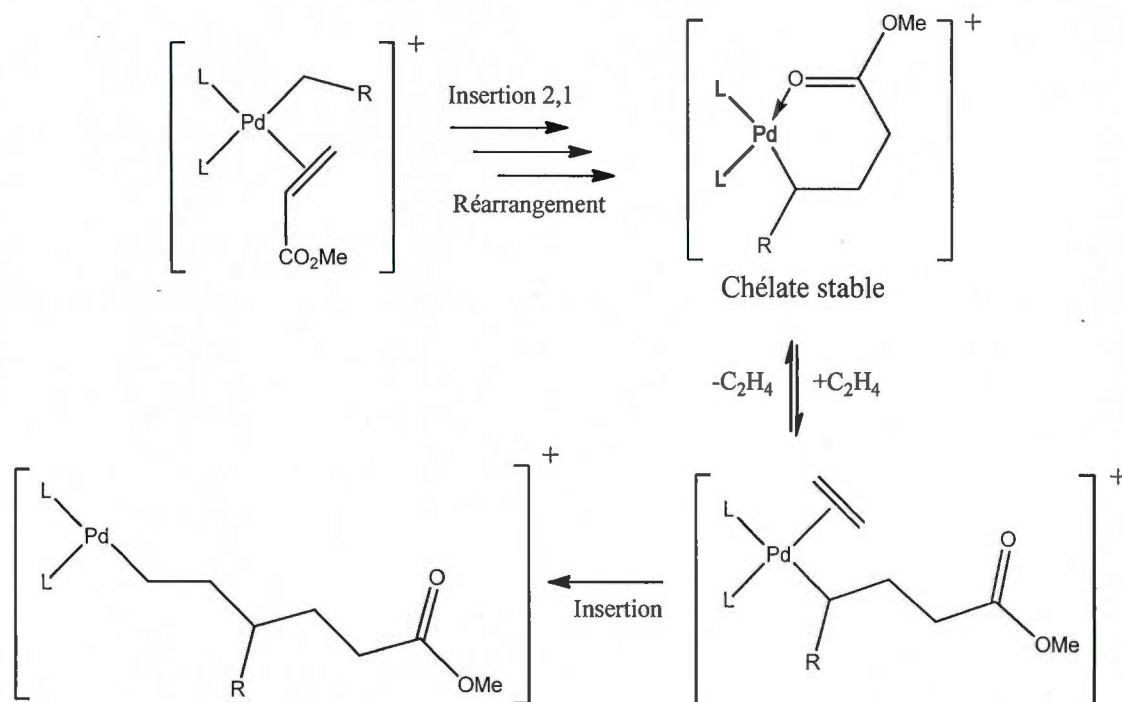


Figure 1.17 Mécanisme de copolymérisation tel que proposé par Johnson et al.⁵⁹

Une étude complète a été effectuée afin de clarifier le rôle de la pression d'éthylène, de la température, de la concentration en monomère polaire et de la structure des ligands sur les propriétés du polymère.⁵⁹ Une augmentation de la température entraîne la formation de plus de ramifications du polymère et une diminution de la masse molaire. Un niveau élevé d'acrylate dans le milieu réactionnel engendre une diminution importante de l'activité catalytique (37 127 mol éthylène/mol catalyseur sans acrylate versus 455 pour une concentration de 5,8 M en acrylate de méthyle). Cette baisse est due à la formation du complexe chélaté «dormant». De plus, la masse molaire du polymère diminue avec la concentration en monomère polaire, car les réactions d'élimination β -H sont plus probables

après l'insertion d'un acrylate qu'après l'insertion de l'éthylène. Ces polymères ramifiés ont des caractéristiques très semblables à ceux produits industriellement par chimie radicalaire. L'insertion de monomères polaires avec un niveau important de ramifications (100 ramifications par 1000 carbones) cause une dépression très importante du point de fusion jusqu'à obtenir un polymère complètement amorphe. Il est ainsi impossible de conserver la cristallinité caractéristique du polyéthylène tout en ayant un taux d'insertion d'acrylate supérieur à 10 % molaire. Ce polymère, d'un point de vue physico-chimique, apporte peu de nouveauté comparé à son cousin produit par voie radicalaire. L'avantage réside en l'utilisation de conditions plus douces.

Ces catalyseurs ont fait l'objet d'un développement industriel par DuPont sous le nom Versipol^{TM60-62}. Phillips⁶³ a également breveté quelques catalyseurs de polymérisation des oléfines en se basant sur les ligands diimines et leurs procédés.

Récemment, en 2006, le groupe d'Osakada a utilisé les catalyseurs de Pd-diimine encombrés afin de cyclopolymériser un diène fonctionnel. Il est important de remarquer que les fonctions acides du diène doivent être protégées afin d'obtenir un rendement acceptable.⁶⁴ La formation de ce polymère est exposée à la figure 1.18.

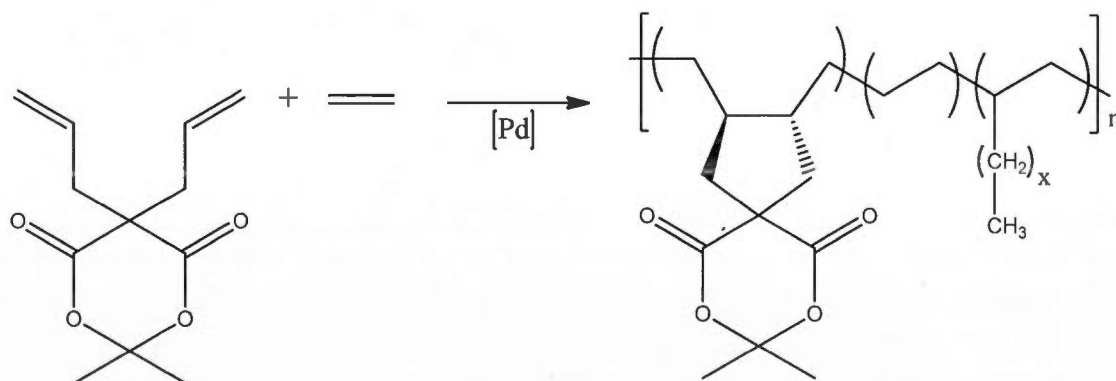


Figure 1.18 Cyclopolymérisation à l'aide de catalyseur diimine.

1.5.4 Catalyseurs à base de salicylaldimine pour l'homopolymérisation et la copolymérisation de l'éthylène avec des monomères polaires

L'équipe de recherche de Robert H. Grubbs développa des catalyseurs neutres à base de nickel avec des ligands de type salicylaldimine ayant des substituants plus ou moins encombrés, comme montré sur la figure 1.19.^{65,66} Il a aussi été démontré que l'utilisation de ligands volumineux permettait de mieux stabiliser le catalyseur et de le rendre plus actif lors de polymérisation de l'éthylène.⁶⁷ Ces catalyseurs permettent de former des polyéthylènes ayant des masses molaires entre 6100 et 532 000 g/mol.

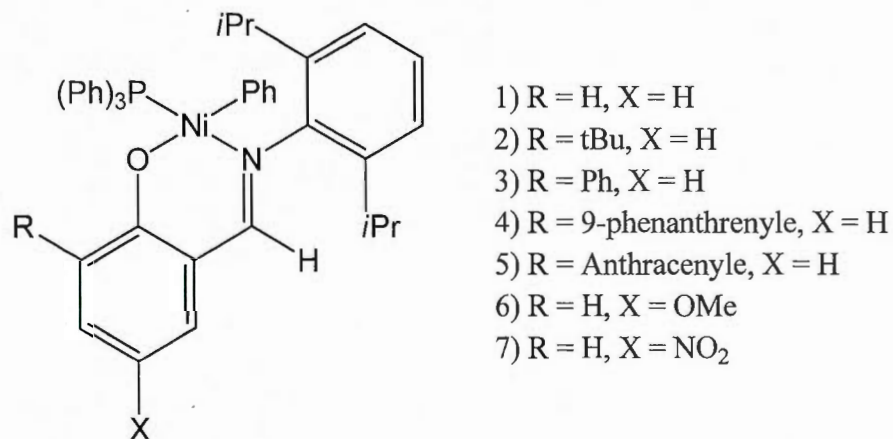


Figure 1.19 Famille de catalyseurs avec des ligands de type salicylaldimine tel que publié par R. H. Grubbs.

Bien que l'activité catalytique soit grandement diminuée, la production de polyéthylène est satisfaisante en présence de solvants polaires habituellement proscrits en polymérisation catalytique classique (Tableau 1.3).⁶⁶ Ceci met en évidence la tolérance des catalyseurs à base de métaux de groupe 10 pour les milieux polaires et protiques.

Tableau 1.3 Effets des solvants polaires sur l'activité du procédé et le polyéthylène formé.⁶⁶

Additif	Activité (10 ⁶ g PE/mol Ni x h.)	Ramifications (Nbre. par 1000C)	M _w (g/mol)
Diméthoxyéthane	0,49	3,0	270 000
Ether diéthylique	0,31	3,0	241 000
Acétone	0,08	13	131 000
Acétate d'éthyle	0,07	3,0	188 000
Eau	0,05	3,0	90 100
Ethanol	0,02	4,0	46 600
Triéthyle amine	0,01	17	28 200

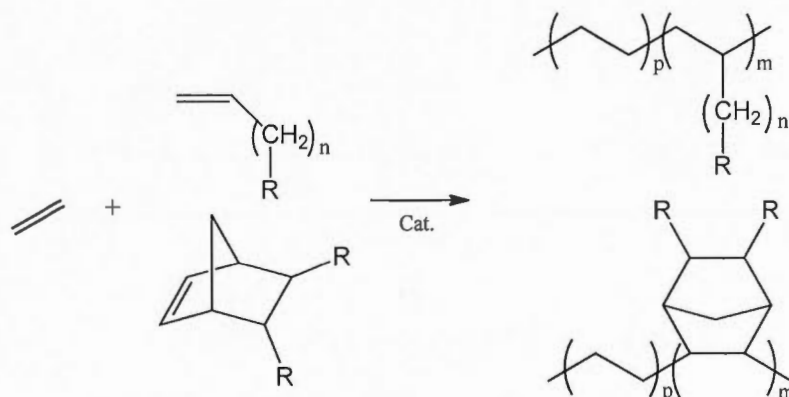
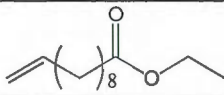
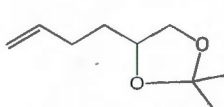
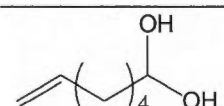

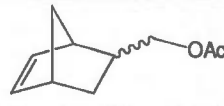
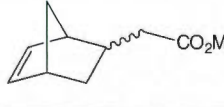
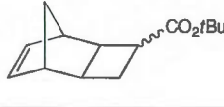
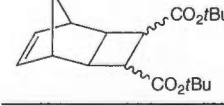
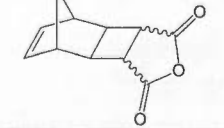
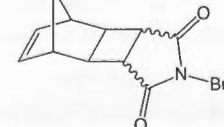


Figure 1.20 Copolymérisation entre l'éthylène et des monomères polaires. R est soit un H ou un groupement polaire.

La copolymérisation avec des norbornènes ayant deux fonctions polaires a aussi été réalisée tel que montré à la figure 1.20. Cependant, les incorporations sont très faibles et aucune masse molaire n'a été rapportée. La copolymérisation avec des α -oléfines fonctionnalisées a aussi été étudiée. La fonction vinylique est espacée de 2 à 8 méthyles du groupement polaire. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'undécylénoate d'éthyle avec une incorporation de 3,8 % molaire. Comparativement aux catalyseurs à base de diimines, le polymère était parfaitement linéaire avec une faible proportion de ramifications, soit 3-6 ramifications aux 1000 carbones. La pression d'éthylène et la concentration du monomère dans le milieu réactionnel permettent de contrôler le niveau d'insertion de celui-ci. En effet, une faible pression et une haute concentration en α -oléfines donnent les meilleurs résultats en incorporation, mais avec une masse molaire plus faible. En contrepartie, cette masse molaire reste comparable à celle obtenue pour un polymère de haute densité.⁶⁸ Il a été démontré que l'incorporation de norbornènes fonctionnalisés entre 0,1-31 %mol est possible (Tableau 1.4).⁶⁸

Tableau 1.4 Monomères polaires d'oléfines ou de norbornènes ayant été copolymérisés avec les catalyseurs à base de ligands salicylaldimine⁶⁸

Monomère (Mo)	Incorporation max. (% mol.)	Activité (molMo./molCat.)	Point de fusion (T _m) (°C)	M _w (g/mol)
	3,8	ND	108,0	ND
	0,2	19	124,0	172 000
	0,3	5	125,0	54 000
	5,0	34	105,0	17 000
	4,0	39	110,0	70 000
	2,0	60	109,0	74 000
	31	51	NO	30 000
	0,3	5	124,0	59 000
	0,5	20	112,0	ND
	0,1	8	124,0	ND

Les monomères ayant une fonction polaire rapprochée de la fonction vinylique comme l'acrylate de méthyle n'ont pu être copolymérisés. Une investigation complète du mécanisme de désactivation a aussi été entreprise afin de mieux comprendre l'interaction entre l'acrylate de méthyle et ce catalyseur. Comme dans le cas des imines cationiques de Pd, l'acrylate forme un complexe stable énoate avec le nickel après l'insertion 2,1 de la liaison double. Cette étape décroît grandement la possibilité de réinsertion de l'éthylène à cause de la grande stabilité du complexe. Il s'ensuit une étape d'élimination du type β -H et la formation d'un complexe hybride avec le ligand du catalyseur et l'acrylate qui se trouve alors inséré en bout de chaîne.⁶⁹ Les catalyseurs de Brookhart sont efficaces pour l'insertion d'acrylate et la formation d'un polymère hautement ramifié tandis que les catalyseurs de Grubbs permettent la copolymérisation de l'éthylène avec des norbornènes polaires exempts de ramifications.

1.5.5 Catalyseurs de phosphine sulfonate de palladium pour la copolymérisation catalytique de l'éthylène avec des monomères polaires

Le groupe de Keim⁷⁰ a rapporté en 1978 la formation d'un catalyseur de nickel avec des ligands de type phospho kéto-ylide permettant de former sélectivement des oligomères d'éthylène de 6 à 8 carbones. Par la suite, les ligands de type phosphine ont été largement utilisés dans le procédé SHOP (Shell Higher Olefin Process) afin de former des oligomères insaturés en présence de catalyseur à base de nickel.³⁵ En utilisant une éponge à phosphine, Ittel et Klabunde ont démontré qu'il était possible, à l'aide de ces catalyseurs, de copolymériser l'éthylène avec des monomères polaires ayant au moins deux éthylènes d'espacement entre la fonction polaire et la liaison double.⁷¹ Le groupe de Brookhart a étudié, en 2002, la copolymérisation de l'éthylène avec le 1-méthyle-10-undécenoate avec un catalyseur à base de palladium portant un ligand P-O encombré.⁷² R. E. Murray de la compagnie Union Carbide a rapporté la première utilisation de catalyseur avec des ligands phosphine sulfonate basé sur des métaux du groupe 10 du tableau périodique.⁷³ Ce catalyseur favorise l'oligomérisation de l'éthylène.

En 2002, le groupe de recherche de Shell dirigé par Drent a rapporté pour la première fois la formation de copolymères linéaires d'éthylène et d'acrylates ainsi que la formation de

copolymères non alternés, de monoxyde de carbone et d'éthylène.^{74,75} Les copolymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle sont linéaires, de faibles masses molaires et avec des taux d'insertion jusqu'à 17% molaire. Le système catalytique consiste en la réaction *in situ* du ligand zwitterionique phosphine sulfonate présenté à la figure 1.21 et d'une source de palladium, $(\text{Pd}(\text{dba})_2$ ou $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.

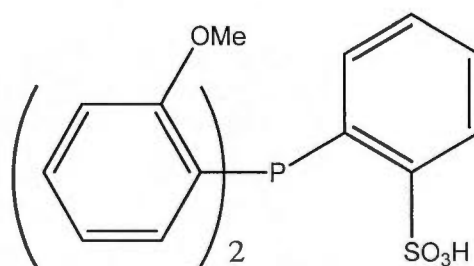


Figure 1.21 Ligand phosphine sulfonate.

À la suite de cette communication, le groupe de Rieger a publié une version isolable du catalyseur permettant la production de poly(éthylène-co-CO) non alterné.⁷⁶ La synthèse de ce complexe est compliquée et est basée sur la synthèse du ligand utilisée par Drent, qui nécessite de nombreuses étapes. Le groupe de Nozaki, en 2005, a rapporté la formation d'un complexe anionique. Ce complexe a démontré son utilité pour former des copolymères d'acrylate de méthyle et d'éthylène.⁷⁷ La première version neutre de ce complexe a été publiée en 2007 par Claverie et Goodall (Figure 1.22).⁷⁸

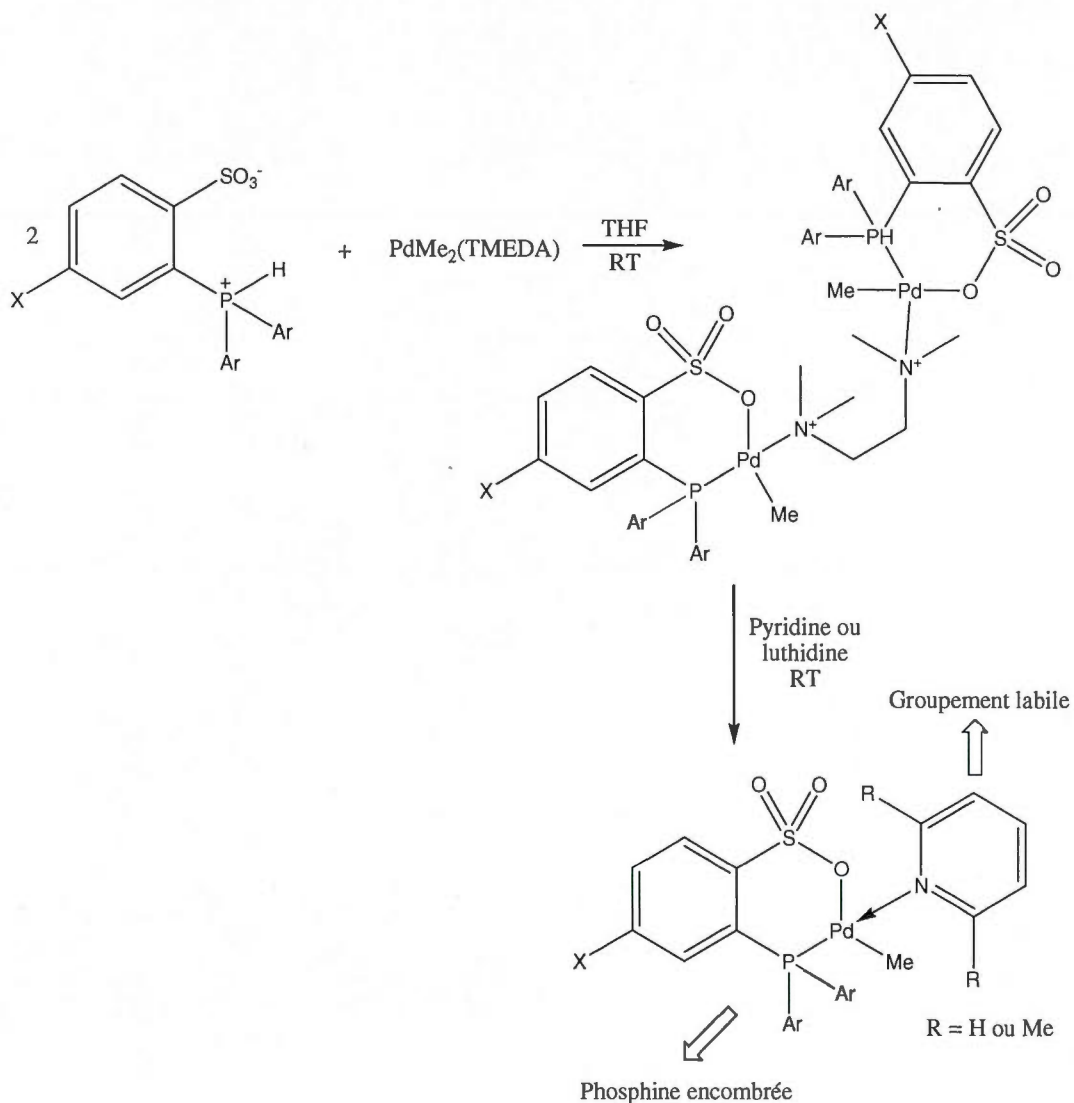
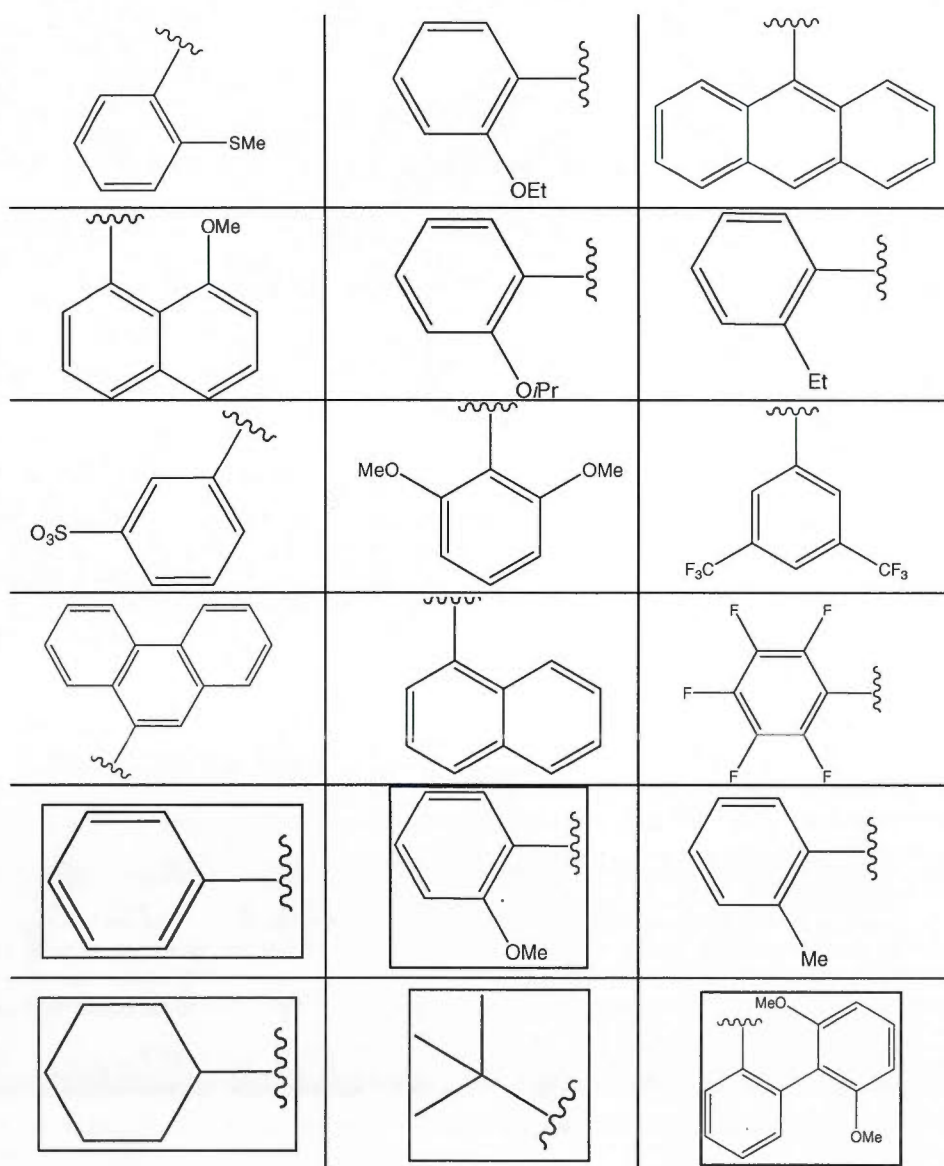


Figure 1.22 Synthèse du catalyseur phosphine sulfonate de palladium tel que publié par Claverie et Goodall.⁷⁸

Cette publication présente une synthèse simple et rapide des ligands et des catalyseurs, ce qui ouvre la porte à la modification de la structure des ligands afin d'augmenter les performances du catalyseur. De plus, cet article présente un catalyseur très actif en homopolymérisation de l'éthylène avec une activité de 726 000 moles d'éthylène / moles de Pd x heure, mais qui ne donne que des taux d'insertions d'acrylates assez bas. En utilisant cette méthode, plusieurs

substituants aryles et alkyle sur la phosphine ont été élaborés. Tous ont été efficaces pour l'homopolymérisation de l'éthylène, mais peu permettent l'insertion de monomères polaires dans la chaîne principale (Tableau 1.5).⁷⁹⁻⁸³

Tableau 1.5. Une série de substituants aryles ou alkyle localisés sur le phosphore tel que rapporté dans la littérature. Les ligands encadrés ont démontré une habilité pour insérer des monomères polaires.



Le mécanisme de la polymérisation par les phosphines sulfonates de Pd suit un mécanisme de Cossee. Celui-ci a fait l'objet de recherches par Ziegler⁸⁴ en utilisant la DFT, puis par Nozaki⁸⁵ en utilisant la DFT et des observations expérimentales. En ce qui concerne la copolymérisation avec les acrylates, le mécanisme a été étudié par Mecking⁸⁶ et Claverie⁸⁷ par DFT, expériences RMN à basse température, analyse des bouts de chaînes par RMN ¹³C et des expériences cinétiques. Ces articles ont permis de mettre en lumière la présence de trois facteurs importants :

1. la coordination sigma du carbonyle avec le métal qui désactive le processus catalytique car l'acrylate rentre en compétition avec le monomère;
2. la formation d'un complexe chélatant stable lors de l'insertion 2,1 de l'acrylate entre le métal et le carbonyle du monomère polaire;
3. l'isomérisation entre la forme *trans* par rapport au phosphore et la forme *cis* du catalyseur (Figure 1.23) lors de l'insertion de l'éthylène.

Dans la dernière étape, l'équilibre entre les deux formes favorise la forme *cis*, probablement sous l'effet de l'influence *trans* du phosphore qui place le ligand pyridine en *trans*. Cependant, l'insertion de l'éthylène se déroule avec une barrière énergétique plus basse lorsque le complexe se trouve sous la forme *trans*.

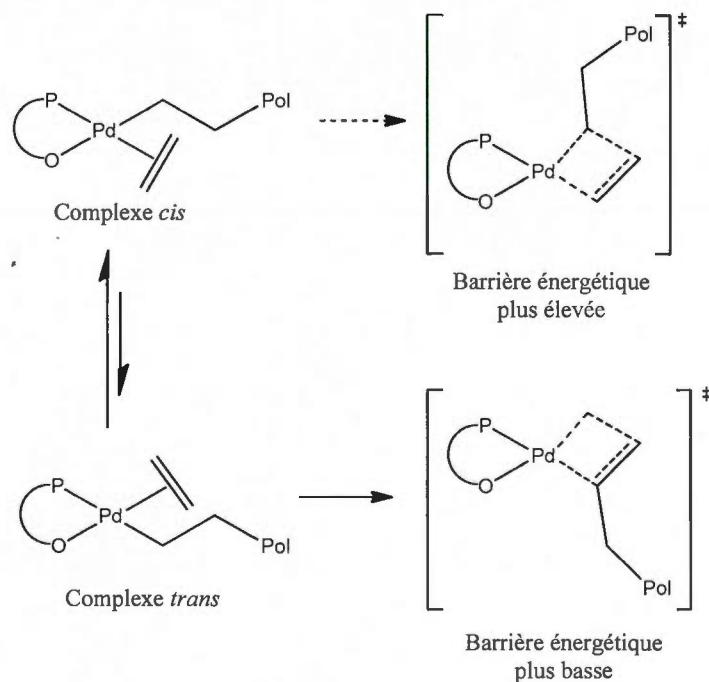


Figure 1.23 Isomérisation *cis-trans* du catalyseur lors de l'insertion de l'éthylène et de la croissance de la chaîne.⁸⁵

Les mécanismes d'interaction avec le catalyseur et de l'acrylonitrile^{88,89} et des acrylamides^{90,91} ont aussi été élucidés par Nozaki et Mecking, respectivement. Mecking a aussi démontré l'importance des ligands labiles afin de permettre une plus grande insertion d'acrylates dans la chaîne polymérique.⁹² La dissociation rapide est essentielle à une insertion rapide et abondante. L'activité du catalyseur augmente avec la diminution du caractère donneur du ligand labile. Le DMSO s'est avéré être le 'meilleur' ligand labile, donnant lieu à des catalyseurs très actifs et qui peuvent permettre l'homopolymérisation des acrylates.⁹² Cependant, sa piètre volatilité rend difficile son extraction du milieu réactionnel lors de la synthèse du catalyseur. Un excès de DMSO dans le milieu cause un empoisonnement indésirable du catalyseur. La 2,6-lutidine ou la pyridine sont plus souvent employées. Récemment, Piche et al.^{93,94} ont démontré l'importance des groupements substituants sur la phosphine pour augmenter l'activité catalytique ainsi que la propension à insérer des monomères polaires. En effet, une corrélation entre le caractère σ -donneur de la phosphine

et l'activité du catalyseur a été démontrée.⁹³ Les phosphines riches en électrons permettent la formation de catalyseurs beaucoup plus actifs. Un catalyseur très actif a été synthétisé en utilisant des groupements *t*Bu. Ce catalyseur est tellement actif qu'il permet de polymériser l'éthylène à température ambiante, par contre son temps de vie est court, ce qui se traduit par une productivité réduite lors de la synthèse de copolymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle. Par contre, un catalyseur très actif et productif (Figure 1.24) pour la copolymérisation a été préparé avec une phosphine portant des groupements phényle et *tert*-butyle ainsi que la 1,3-lutidine comme ligand labile.

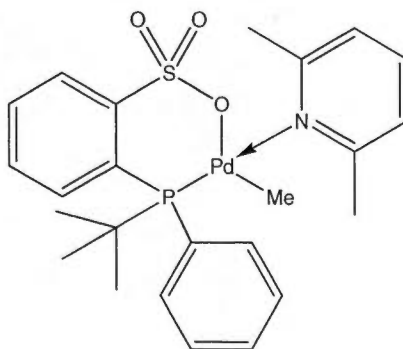
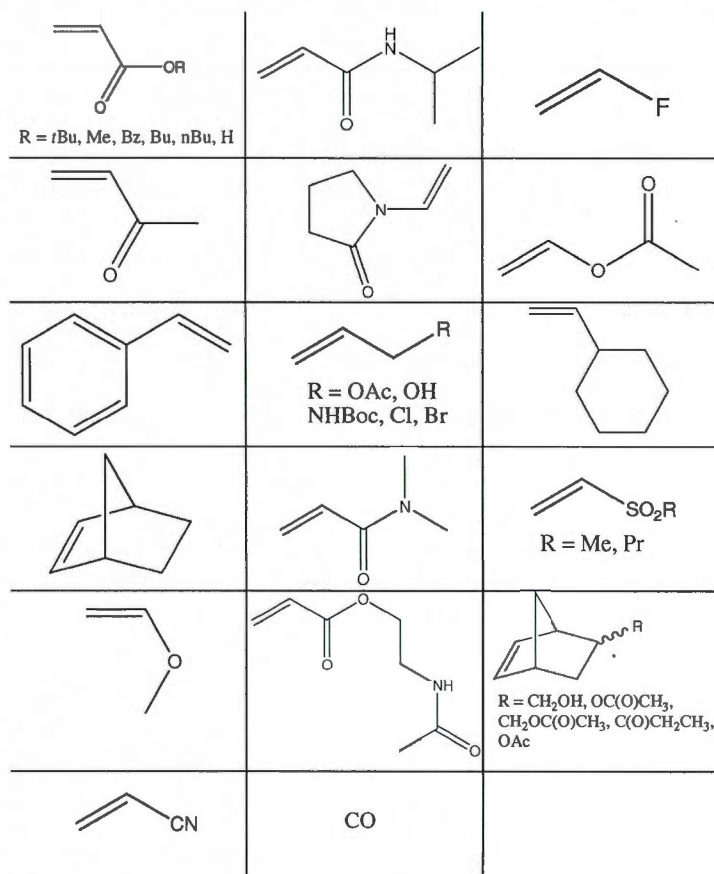


Figure 1.24 Catalyseur actif pour la copolymérisation d'acrylate de méthyle et de l'éthylène et l'oligomérisation de l'acrylate de méthyle.⁹³

Ce complexe permet la copolymérisation de l'acrylate de méthyle dans une proportion de 28 % molaire et l'oligomérisation de l'acrylate de méthyle (environ 7 unités répétées).

Au fil des années, plusieurs copolymères à base d'éthylène et de monomères polaires ont été synthétisés en utilisant des phosphines sulfonates de Pd. Les monomères acide acrylique^{95,96}, acrylonitrile⁸⁸, fluorure de vinyle⁹⁷, éther vinylique⁹⁸, acétate de vinyle⁹⁹, acrylates^{77,78,100}, norbornène^{79,101,102}, N-isoproyl acrylamide¹⁰³, N-vinyle pyrrolidinone¹⁰³ et bien d'autres ont été copolymérisés (Tableau 1.6).^{90,104-107} Ceci démontre la polyvalence exceptionnelle de ce système catalytique.

Tableau 1.6 Monomères copolymérisés à l'aide des catalyseurs de phosphine sulfonate de palladium rapportés dans la littérature.



Dans la plupart des cas, indépendamment du monomère, une décroissance du point de fusion des polymères a été observée. Ce phénomène est une conséquence de la propriété colligative du point de fusion. Ainsi, il ne dépend pas du monomère inséré, mais uniquement de la quantité présente dans la chaîne. Le groupe pendent du monomère diminue le taux de cristallisation et la taille des cristallites. La quantité de longue séquence C_2H_4 est moins importante. Le cristal est plus petit car les chaînes qui peuvent cristalliser sont plus courtes, celui-ci prend alors moins d'énergie pour fondre. La longueur des segments C_2H_4 ne dépendent pas de la nature du groupe pendent mais de sa présence dans la chaîne.¹⁰⁸ Il est à noter que les fonctions polaires se trouvent dans la portion amorphe du polymère ainsi la formation de cristal est toujours possible avec un faible niveau d'insertion. De plus, étant

donné que les monomères polaires sont incorporés de façon linéaire, il y a conservation d'une proportion non-nulle de cristallinité malgré le niveau élevé d'insertion.

Il a aussi été démontré que ce système catalytique peut servir à former des polymères fonctionnels. Par exemple, l'incorporation d'une faible quantité (2,0 %mol.) de monomères de type acrylamide dans la chaîne principale permet de faire chuter l'angle de contact avec l'eau de 120° à 95° après traitement à l'air saturé d'eau. Cette valeur se rapproche de celle du polystyrène (92°). Il serait donc possible d'envisager de peindre une solution de polyéthylène grâce cette technique. La surface deviendrait ainsi plus hydrophile.¹⁰³ De plus, ce système catalytique est tolérant des conditions de la polymérisation en émulsion. Ceci permet la formation de latex de polyéthylène et de poly(éthylène-co-acrylate de méthyle) pouvant être facilement peint sur une surface.¹⁰⁹ Les copolymères d'éthylène et de norbornène ayant des propriétés anticorrosion et une excellente adhésion à une surface métallique constituent d'autres exemples. La rigidité du norbornène casse la cristallinité du polyéthylène facilitant ainsi l'adhésion.¹¹⁰

1.5.6 Polymérisation de diènes par métathèse pour la formation de copolymères de précision

Une stratégie efficace afin de former des polymères fonctionnels par voie catalytique consiste en l'utilisation de catalyseurs de métathèse à base de ruthénium, de molybdène ou de tungstène.¹¹¹ Ces catalyseurs sont moins sensibles à la présence de fonctions polaires ou d'hétéroatomes. Ils ont déjà démontré une grande polyvalence pour polymériser par ouverture de cycle des monomères cycliques.^{112,113} Parmi ceux-ci, citons le cyclooctène, dont la polymérisation a été étudiée à maintes reprises.¹¹⁴ Néanmoins, il faut noter que les cyclooctènes fonctionnalisés (Figure 1.25) ne sont pas commerciaux, que les catalyseurs ne permettent pas de contrôler la microstructure (cis/trans) et que le contrôle sur les masses molaires est limité.

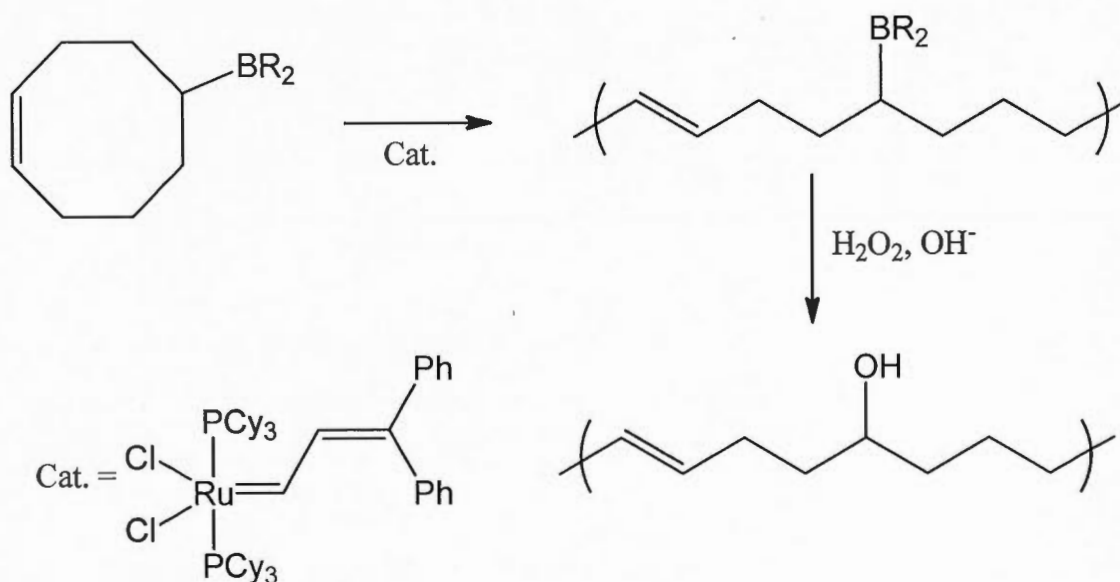


Figure 1.25 Polymérisation par ouverture de cycle d'un cyclooctène fonctionnalisé avec un borane.¹¹³

En 1987, Lindmark-Hamberg et Wagener¹¹⁵ démontrent que le 1,5-hexadiène et du 1,9-décadiène peuvent être condensés par métathèse, ce qui a pavé la voie au développement de la technique de polymérisation ADMET. L'extraction de l'éthylène du milieu réactionnel est un facteur déterminant pour mener à bien la polycondensation.^{116,117} Les polymères qui en résultent sont complètement linéaires et ont un indice de polydispersité faible pour une polymérisation par étape (1,8-2,2). Le seul désavantage de cette technique vient de la complexité du montage expérimental et de la présence d'insaturation tout au long de la chaîne de polymère. En effet, cette technique nécessite l'extraction de l'éthylène pendant le cycle catalytique afin de déplacer l'équilibre réactionnel vers la formation des produits. Le mécanisme se résume par ces étapes et est présenté à la figure 1.26 :

1. Insertion du diène ou de l'oligomère au niveau du catalyseur et formation d'un métallocyclobutane.
2. Réarrangement du métallocyclobutane pour donner l'éthylène et un carbène métallique.
3. Formation d'un nouveau métallocyclobutane formé par addition 2+2 entre un monomère diène et le carbène métallique.
4. Réouverture du métallocyclobutane pour générer un carbène méthylidène et le produit de condensation entre les deux diènes monomères
5. Reprise du cycle catalytique.

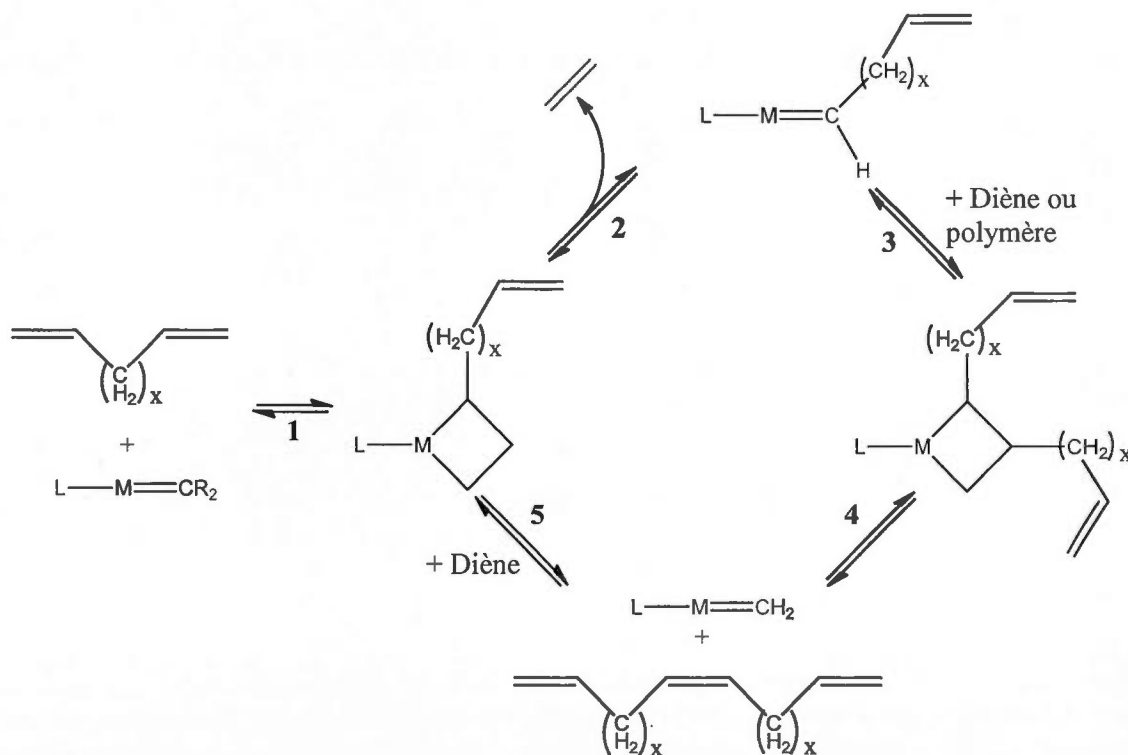


Figure 1.26 Cycle catalytique proposé par Wagener et al., pour l'ADMET.¹¹⁶

Le polymère formé n'est pas identique aux polyoléfines. Afin de retrouver une structure parfaitement saturée, il faut procéder à une hydrogénation catalytique en présence du catalyseur de Wilkinson sous forte pression d'hydrogène (600 psi). Des publications

subséquentes du même groupe montrent la formation de plusieurs polymères contenant diverses fonctions polaires comme des acrylates¹¹⁸, de halogènes¹¹⁹⁻¹²⁰, des acides carboxyliques¹²¹, des acides phosphoniques^{122,123}, des amines aminés¹²⁴⁻¹²⁶ ou d'autres groupements ayant des applications biologiques.¹²⁷ La figure 1.27 montre les étapes de synthèse nécessaires pour former un polymère de précision portant des fonctions acides.

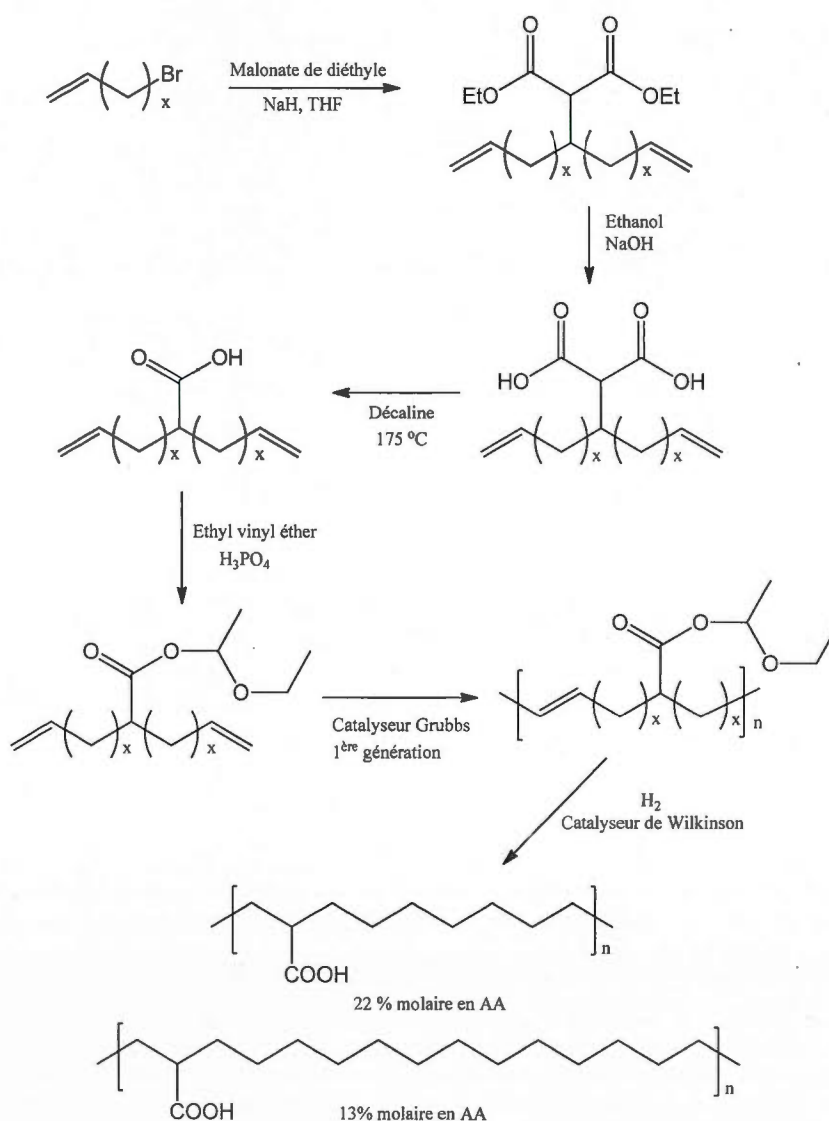


Figure 1.27 Exemple de synthèse globale pour la formation de polymère de précision poly(éthylène-co-acide acrylique).^{121,128}

L'avantage important de cette technique vient de la possibilité de contrôler la position de la fonction polaire sur la chaîne polymérique par l'utilisation de monomères diènes fonctionnels bien précis. En comparaison, l'insertion de monomères polaires par un cycle catalytique de coordination-insertion ne permet pas de contrôler la position du groupement fonctionnel sur le polymère, mais résulte plutôt en la formation d'un polymère aléatoire. Les caractéristiques physiques de ces polymères diffèrent donc de ceux produits par un mécanisme radicalaire ou catalytique de coordination-insertion. Un poly(éthylène-co-acrylate de méthyle) montre des points de fusion et des taux de cristallisation différents. Par exemple, pour un taux d'insertion d'environ 2 % molaire en acrylate, le point de fusion est environ 10 °C plus élevé pour le polymère formé par ADMET que pour celui formé par chimie radicalaire non-contrôlée. En effet, les polymères de précision ont tendance à cristalliser même avec des taux d'insertion beaucoup plus élevés que ceux formés par polymérisation radicalaire. Ce phénomène est attribué par Wagener à l'espacement très long entre chaque fonction polaire ce qui permet une recristallisation de large lamelle après la fusion. Néanmoins, nos expériences sur les polymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle préparés par catalyse de coordination-insertion démontrent que ce phénomène est attribuable à la présence de branches sur le polymère radicalaire qui empêche la cristallisation du polymère.¹²⁹ Les poly(éthylène-co-acide acrylique)s, formés par coordination-insertion, sans neutralisation conservent une structure orthorhombique. Ceci diffère grandement des observations faites dans le cas de polymères de précision portant des halogènes ou ayant des méthyles qui forment un cristal triclinique. Les fonctions polaires sont alors exclues du cristal. Dans le cas des acides, il y a un accommodement de celles-ci à l'intérieur de la structure du cristal et formation de ponts hydrogènes entre les chaînes. Il a été observé par DSC une perte totale de cristallinité pour les polymères formés par catalyse de coordination-insertion ayant un taux en acide supérieur à 13 % molaire.¹³⁰ Par contre, les polymères ayant le même taux d'acide, mais polymérisé par ROMP, sont semi-cristallins.¹²²

Dans le même ordre d'idée, les poly(éthylène-co-acide acrylique) neutralisés par des cations de zinc montrent, par microscopie électronique, une morphologie uniforme, sphérique et monodisperse tel que présentés à la figure 1.28.¹³¹ De plus, la forme et la taille des agrégats ne semblent pas dépendre de la taille des chaînes, du niveau de neutralisation ou de la

concentration en fonction acide le long de la chaîne. L'analyse par rayons X a démontré une forme cubique auto assemblée pour le polymère avec 22 % molaire en fonction acide et neutralisée à 66 % à 120 °C.¹³² La densité des agrégats augmente avec le taux d'acide dans la chaîne. Ces observations ne sont pas concordantes avec le modèle des multiplets³⁴ élaboré à partir des polymères de même type formés par voie radicalaire qui présente habituellement des agrégats ayant des formes divergentes et des zones exemptes de ceux-ci.

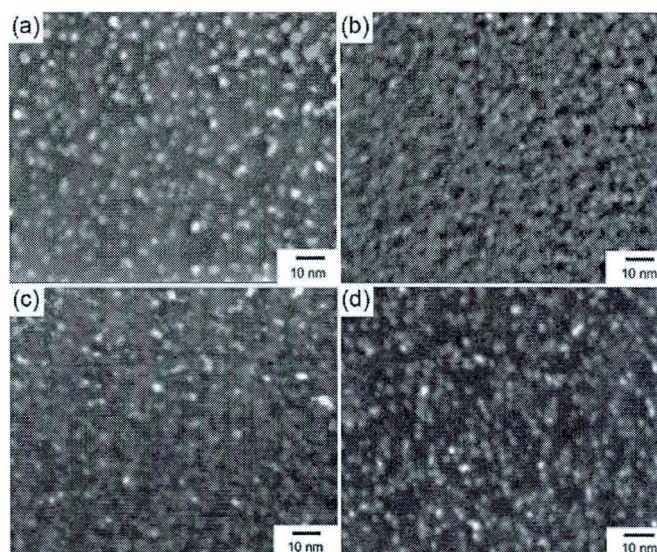


Figure 1.28 Image par microscopie électronique des agrégats de poly(éthylène-co- acide acrylique) par polymérisation ADMET. (a), poly(éthylène-co-acide acrylique) de précision, 9,5 %molaire en acide et 56 %molaire neutralisé par ion Zn, (b), poly(éthylène-co-acide acrylique) de précision, 13 %molaire en acide et 82 %molaire neutralisé par ion Zn, (c), poly(éthylène-co-acide acrylique) de précision, 9,5 %molaire en acide et 86 %molaire neutralisé par ion Zn, (d), poly(éthylène-co-acide acrylique) aléatoire, 11 %molaire en acide et 55 %molaire neutralisé par ion Zn, (Image tiré de la ref. 131).

Ceci montre que la structure linéaire et précise du polyéthylène peut grandement affecter les propriétés émergentes du matériau.

Néanmoins, cette technique comporte deux désavantages importants : la synthèse des monomères diènes fonctionnels est parfois complexe et fastidieuse. De plus, elle comporte une étape d'hydrogénation sous haute pression et de longue durée. Par contre, elle permet de contrôler aisément l'architecture du polymère et d'en faire ressortir les propriétés innovatrices. Ce type de polymère se nomme polymère de précision.

La méthathèse a été utilisée pour fabriquer une panoplie de polymères fonctionnels. Cependant, cette technique demande plusieurs étapes de synthèse et ne présente pas les avantages de la polymérisation catalytique coordination-insertion.

Dans cette thèse, nous nous proposons d'élaborer une série de matériaux à base de polyéthylène et d'oléfines polaires à l'aide des catalyseurs de phosphine sulfonate de palladium. Ce système a plusieurs avantages dont le contrôle de la microstructure du polymère et sa tolérance aux fonctions polaires. Les propriétés physiques uniques du polyéthylène pourront ainsi être exploitées et permettront de former des matériaux innovants. Ces polymères seront évalués pour des applications précises afin de démontrer l'utilité de ceux-ci et leurs caractères uniques.

CHAPITRE II

ARTICLE SCIENTIFIQUE (LETTRE) :

« PROBING THE REGIOCHEMISTRY OF ACRYLATE CATALYTIC INSERTION POLYMERIZATION VIA CYCLOCOPOLYMERIZATION OF ALLYL ACRYLATE AND ETHYLENE »

Jean-Christophe Daigle, Laurence Piche, Alexandre Arnold and Jerome P. Claverie

ACS Macro Letters, 2012, 1(3), 343-346

Cet article porte sur la synthèse d'un cyclocopolymère formé d'allyle acrylate et d'éthylène à l'aide de catalyseur de type phosphine sulfonate de palladium. Ces polymères ont été utilisés pour étudier le mécanisme de polymérisation catalytique des acrylates et des allyles par la formation de cycles lactones représentatifs du type d'insertion 2,1 ou 1,2. L'article détaille la formation et caractérisation du polymère afin d'analyser adéquatement la microstructure de celui-ci et d'en tirer des informations mécanistiques sur l'insertion des monomères polaires de type acrylate et allyle. Ce matériau est un portrait robot des mécanismes d'insertion.

J'ai procédé à la synthèse d'une partie des catalyseurs utilisés dans ce travail ainsi que tous les polymères. La caractérisation des polymères a été faite par FTIR, GPC-HT, ¹³C RMN et ¹H RMN. Les expériences 2D en RMN ont été effectuées par A. Arnold. L'analyse de ces spectres a été effectuée par moi-même. L. Piché a synthétisé une partie des catalyseurs et procédé à leurs caractérisations.

Le manuscrit (incluant le matériel supplémentaire, Appendice A) a été rédigé par Jérôme P. Claverie et moi-même.

2.1 Abstract

Using palladium phosphine sulfonate catalysts, ethylene and allyl acrylate were copolymerized. The copolymer structure was analyzed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR), and was found to contain both δ -valerolactone and γ -butyrolactones inserted within the chain. These cyclic structures were determined to be the outcome of 1,2 allyl insertions and 2,1 acrylate insertions excepted when the acrylate was cyclopolymerized: in this case regiochemistry of insertion was 1,2. This first example of cyclopolymerization with Pd phosphine sulfonate catalysts outlines the extraordinary versatility of this family of compounds, and paves the way to new polyolefins containing complex repeat units built-in.

2.2 Introduction

Palladium phosphine sulfonate catalysts have shown exceptional versatility for the copolymerization of ethylene with polar monomers¹ such as acrylates,^{2,3} acrylonitrile,⁴ vinyl ethers,⁵ vinyl sulfones,⁶ vinyl acetate,⁷ vinyl fluoride,⁸ substituted norbornenes,⁹ N-vinyl pyrrolidone,¹⁰ N-isopropyl acrylamide,¹⁰ allyl alcohol,¹¹ allyl chloride,¹¹ acrylic acid,¹²⁻¹³ maleic anhydride¹³ and carbic anhydride.¹³ In comparison to cationic palladium (and to a lesser extent nickel) diimines which have a tendency to promote chain-walking reactions resulting in branched polymers,^{14,15} palladium phosphine sulfonate catalysts generate linear polymers where functionalities are in main-chain position.¹⁶ However, the regiochemistry of the polar olefin insertion is currently debated. The 1,2 pathway would place the substituent in

β -position relative to Pd which, in certain cases, may lead to chain elimination via β -substituent elimination (Figure 2.1). The 2,1 pathway, on the other hand, generates steric hindrance at the metal center, possibly resulting in slow subsequent insertion of ethylene. To elucidate whether insertion occurs by a 1,2 or 2,1 pathway, two experimental methods have been used: spectroscopic characterization of insertion products and chain-end analysis. Both

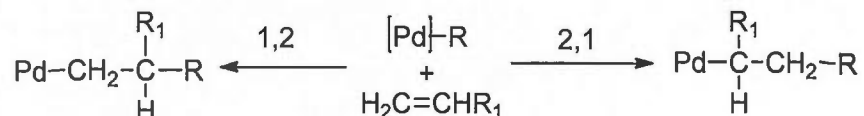


Figure 2.1 1,2 vs 2,1 insertion of functionalized olefins.

methods have intrinsic limitations. End-group analysis identifies the regio-isomer (2,1 or 1,2) which is the most likely to trigger β -H elimination, and not necessarily the most prominent isomer. Isolation of insertion products, usually in conditions different from polymerization conditions, may lead to the characterization of the most stable regio-isomer, but it is not possible to rule out that the other isomer is present and active during the catalytic cycle. Theoretical calculations have shown that preference for 2,1 insertion vs 1,2 insertion is in part due to the decrease of steric repulsion (R, in figure 2.1) between the migrating group and the substituent R_1 ¹⁷⁻¹⁸ but the difference between the activation energy of both pathways only differ by a few kcal/mol. Accordingly, Wucher *et al.* have recently shown that 2,1 vs 1,2 predominant insertion of acrylate could be tuned by increasing the bulk of the ligand scaffold on the Pd complex.¹⁹ Guironnet *et al.* reported the isolation of $[(\text{P}^{\wedge}\text{O})\text{Pd}\{\kappa^2\text{-COCH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{OMe})\text{CH}_2\text{CH}_3\}_2]$ upon two consecutive 2,1 insertions of methyl acrylate in $[(\text{P}^{\wedge}\text{O})\text{PdMe}]_n$ ($\text{P}^{\wedge}\text{O} = \kappa^2\text{-P,O-Ar}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ with $\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$).²⁰ Furthermore, Drent *et al.* identified cis and trans $(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}=\text{CH}$ - end-groups in the catalytic polymerization of methyl acrylate by the *in situ* catalytic system composed of $\text{Ar}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ and $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ or $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.¹⁶ This set of observation points toward a 2,1-insertion of acrylates in Pd-alkyl bonds. By contrast, Luo *et al.* have reported that end-groups detected for copolymers of vinyl ethers with ethylene are the result of 1,2 insertion of the vinyl ether.⁵ In a series of seminal studies,²¹ Waymouth *et al.* have shown that hexadiene can

be used to probe the polymerization mechanism of metallocene and alternating CO – E polymerizations as the structure of the resulting polymer is a legacy of the mode of addition of the olefin. Inspired by these studies, we here describe the cyclocopolymerization of allyl acrylate (AIA) and ethylene by Pd phosphine sulfonate catalysts, with the aim of establishing the regioselectivity of the acrylate and of the allyl insertion (Figure 2.2). Furthermore, we here present the first example of catalytic cyclocopolymerization of acrylic monomers. Importantly, radical cyclocopolymerization of AIA has already been reported.²²

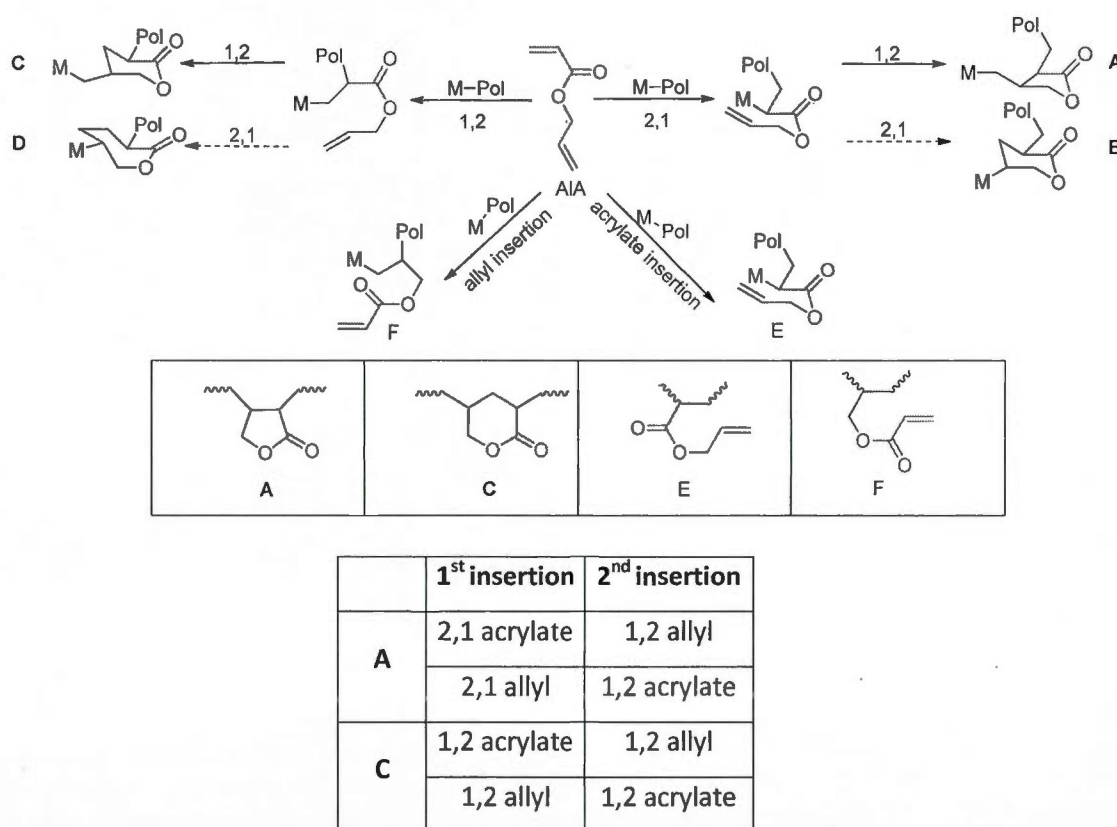


Figure 2.2 Overview of the structures which could be obtained upon AIA insertion.

2.3 Results and discussion

The two catalysts used for this study (1 and 2, Figure 2.3) have been shown to promote the catalytic copolymerization of ethylene and acrylates, with typical acrylate insertion ranging from 2 to 20 mol%.² In such polymers, consecutive acrylate units cannot be detected and we have assumed in the rest of this study all AIA units were isolated within the polymer. This assumption is justified by the fact that AIA incorporations are low (Table 2.1). Figure 2.2 presents the four cyclic structures (A-D) which can theoretically be obtained upon cyclopolymerization of AIA. Importantly, in Figure 2.2, insertion of the acrylate moiety occurs first, followed by insertion of the allylic moiety. No new structure is generated when one starts by inserting the allyl group, but the chain grows in the opposite directions: chain beginning, identified as Pol in Figure 2.2, and chain end carrying the metal, identified as M, would have to be exchanged in the drawings of structures A-D. Cycles B and D can be ruled out due to obvious steric constraints during the cyclization process (a 2,1 second insertion requires a highly strained intermediate). Thus, cycle A (γ -butyrolactone) corresponds to a 2,1-acrylate first insertion followed by 1,2-allyl insertion whereas cycle C (δ -valerolactone) corresponds to a 1,2-acrylate first insertion followed by 1,2-allyl insertion. When one starts by inserting the allylic moiety, cycle A results from 2,1-allyl insertion followed by 1,2-acrylate insertion, whereas cycle C results from 1,2-allyl insertion followed by 1,2-acrylate insertion. Structures E and F correspond to acrylate and allyl insertions without cyclization.

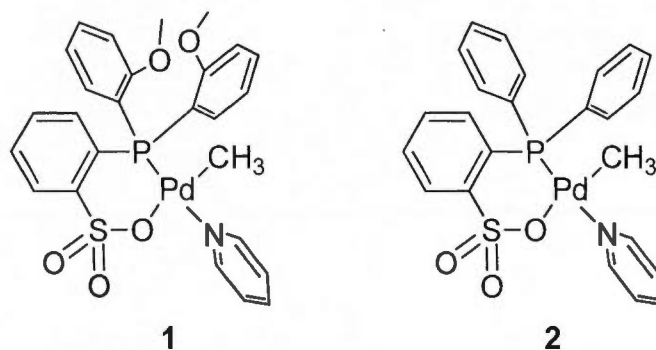


Figure 2.3 Pd phosphine sulfonate catalysts.

Table 2.1 Experimental conditions and polymer characteristics for the catalytic copolymerization of ethylene with AIA

Cat	P Psi	AIA mol/L	AIA ^a mol%	M _n g/mol	AIA containing structures				
					A ^a %	C ^a %	E ^a %	F ^a %	other ^a %
1	250	0.3	1.0	5900 ^b	30	20	34	16	0
1	300	0.1	0.3	11900 ^b	32	18	34	16	0
1	100	0.1	0.5	8100 ^b	38	23	25	14	0
1	100	0.8	6.4	3000 ^a	29	14	0	11	46
2	200	0.8	2.4	1500 ^a	25	16	53	6	0

a. Determined by ¹H NMR in C₂D₂Cl₄ at 85°C. b. Determined by HT-GPC in trichlorobenzene at 160°C

The FTIR spectra of the polymers (supporting information) showed two characteristic peaks of the carbonyl group for the δ-butyrolactone and for the γ-valerolactone, respectively at

1780 cm^{-1} and 1734 cm^{-1} .²³ The structure of the polymers, and most notably ring microstructures, were assessed by ^1H NMR, ^{13}C NMR and COSY correlation analysis (Figure 2.4 and 2.5).

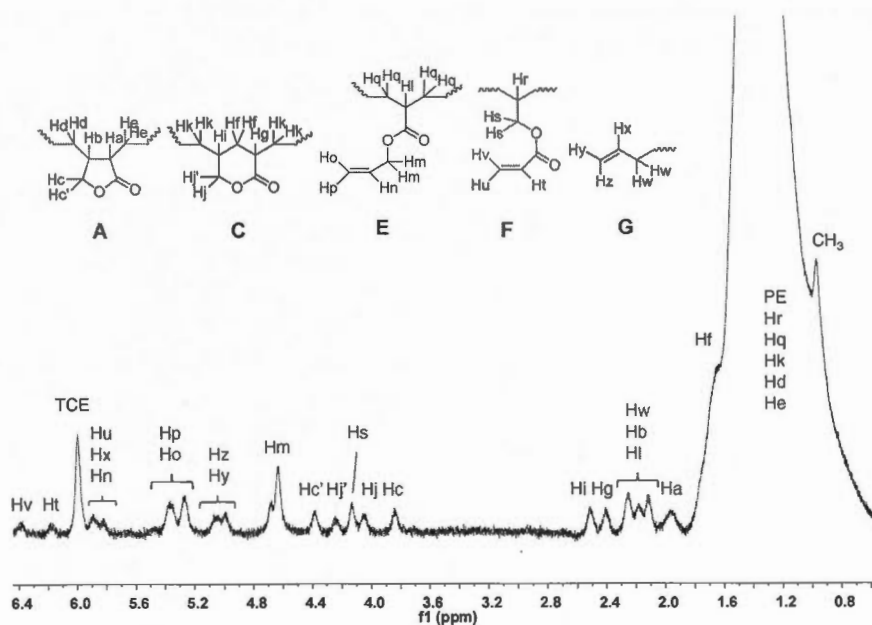


Figure 2.4 ^1H NMR spectrum of a representative sample of poly(ethylene-co-AIA), in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (TCE) at 85°C . (entry 1, Table 2.1).

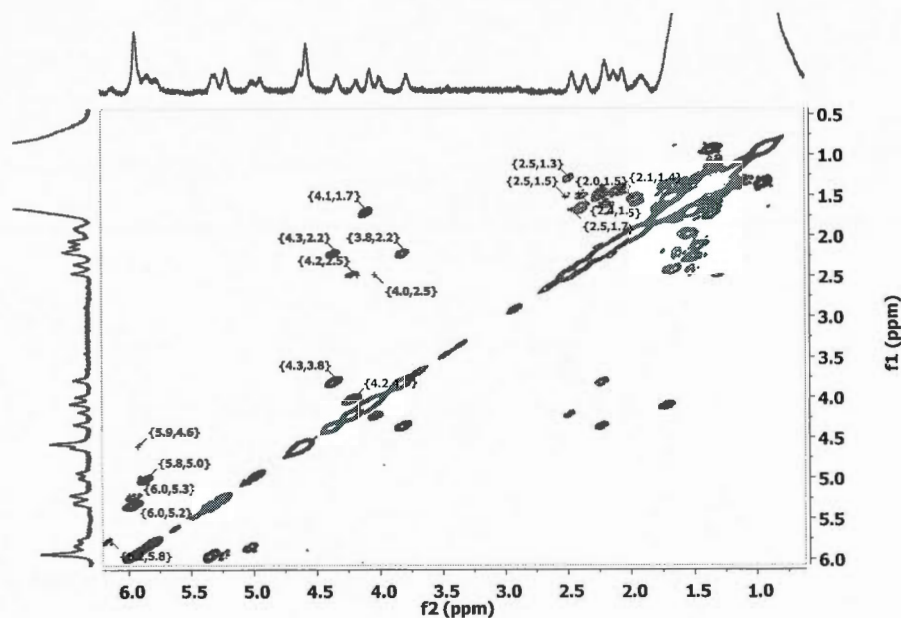


Figure 2.5 COSY of a representative sample of poly(ethylene-co-AIA), in $C_2D_2Cl_4$ at $85^\circ C$. (entry 1, Table 2.1).

The 1H NMR spectrum in Figure 2.4 clearly indicates the presence of both γ -butyrolactone (A) and δ -valerolactone (C), as well as vinyl chain ends (G) and non-cyclized AIA (E and F). Structures A, C, E and F were consistently found in the majority of polymers (Table 2.1). Other structures could be observed in one other sample: they correspond to end-groups constituted of 5-member unsaturated lactones (entry 4, Table 2.1, see supporting information). The presence of such chain-ends is expected, as this polymer has low molecular weight (Table 2.1).

The presence of structures E and F is proof that cyclopolymerization does not always occur. For catalyst 1 (entry 1 to 3), E : F is in 2 : 1 molar proportion, indicating that the acrylate is about twice more reactive than the allylic monomer for this catalyst. The presence of C structures in the polymer clearly demonstrates that 1,2 insertions of acrylates are possible

with Pd phosphine sulfonate catalysts. It remains to be determined whether such 1,2 insertions occur by direct 1,2 insertion of an unreacted AIA monomer, or by insertion of a pendant acrylate unit once the allyl unit is already inserted. To clarify this point, we have considered four possible scenarios for the first insertion of the acrylate and of the allyl groups, assuming that the rate of cyclization is approximately the same following initial acrylate insertion or following initial allyl insertion. This is a reasonable hypothesis, as a very slow rate of cyclization for the allyl (resp the acrylate) group would result in the presence of significant amounts of E (resp F) in the final polymer. If we consider that acrylate and allyl insertions exclusively occur via a 2,1 regiochemistry, then only cycle A should be observed. Similarly, if we consider that both acrylate and allyl insertions occur via 1,2 regiochemistry, then only cycle C should be present. Before examining the two other scenarios, it should also be pointed out that for catalyst **1**, A : C is in 1.5 : 1 molar proportion, which is approximately equal to the ratio of reactivities of acrylate and allyl fragments. If we suppose that allyl is inserted with a 2,1 regiochemistry and acrylate with a 1,2 regiochemistry, then A would be obtained when an allyl group is first inserted and C when an acrylate is first inserted. Based on the relative reactivities of acrylate and allyl units, a A:C mol ratio of 1:2 would be expected, which is quite different from the experimental value. By contrast, if the allyl insertion occurs via a 1,2 regiochemistry, and the acrylate via a 2,1 insertion, then both A and C structures are present in a 2:1 ratio. Thus, we have demonstrated that catalyst **1** inserts allyl groups in a 1,2 fashion and acrylates in a 2,1 fashion, except in the case of a cyclopolymerization (second insertion), for which acrylate 1,2 insertion becomes possible. Therefore, 1,2 acrylate insertion is possible when steric constraints do not permit 2,1 insertion. This is reminiscent of the results reported by Wucher *et al.*¹⁹ whereby increasing the bulk of the catalyst scaffold drives the insertion from a 2,1 to 1,2 regiochemistry. The fact that C units are seen as main chain repeat units in the polymers also indicate that ethylene can insert after a 1,2 acrylate insertion. Therefore, the 5-member chelate $(P^O)PdCH_2-CHR_1-COOR$ generated upon 1,2 acrylate second insertion can be opened by ethylene, which contrasts with chelates obtained with Pd cationic diimines.¹⁴⁻¹⁵

With cationic Pd diimines, 1,5-difunctional olefins are usually cyclopolymerized and pendant unreacted double bonds are not observed.²⁴ In our case, such pendant double bonds are observed (E and F), yet, the polymers are never crosslinked. For entries 1-3 the ratio A:E and C:F is approximately 1:1, thus after an acrylate or an allyl first insertion, cyclopolymerization has 50% chance to occur. Once the first insertion has occurred, the pendant double bond is positioned to coordinate Pd, but it is displaced by ethylene in 50% of the cases. Thus, by decreasing ethylene pressure, one would expect to favor cyclopolymerization. This is indeed the case (entry 4, for which E have nearly totally vanished); however, in this case molecular weight also decreases, and chain-ends constituted of unsaturated lactones are now observed. This is indicative of the propensity to undergo β -hydride elimination after an inserted lactone rather than after an inserted ethylene under polymerization conditions favoring cyclopolymerization (low ethylene pressure, high AIA concentration).

For catalyst **2**, the ratio of E:F is close to 10:1, indicating that catalyst **2** is much more reactive toward acrylates than toward allyl groups. In a previous report, we indeed found that catalyst **2** has a tendency to generate polymers with higher acrylate incorporations than **1**, but of lower molecular weight.²⁵ Although the ratio of E:F is close to 10:1, the ratio of A:C is only 1.5:1. This can be once again explained by the greater reactivity of **1** toward acrylates: to obtain both cyclic structures, an allyl and an acrylic functionality must be reacted, resulting in proportions of A and C which are not significantly different.

Importantly, ¹³C NMR signals of A and C units in the copolymer appear as single peaks, which would indicate that the cyclopolymerization reaction is stereoselective. Unfortunately, due to the low signal over noise of these resonances, we were unable to unequivocally determine whether the lactone substitution pattern is *cis* or *trans*. The ring-closing step for A (resp. C) is believed to proceed via a four-member coplanar transition state, for which two of the adjacent carbons are within a five (resp six) member cycle (Figure 2.6). A *trans* junction would induce considerable strain, and we believe that the rings are therefore *cis* substituted.

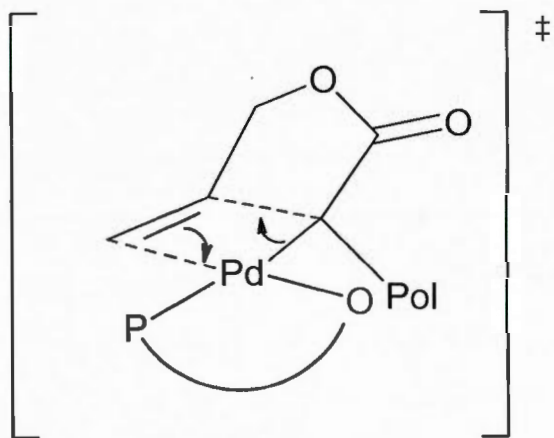


Figure 2.6 Putative transition state for the insertion of the allyl double bond and formation of A (the newly formed bonds are represented as dash lines).

2.4 Conclusion

To conclude, this study provides the first example of cyclopolymerization with a Pd phosphine sulfonate catalyst. The regiochemistry of monomer insertion has thus been elucidated: allyl groups are inserted in a 1,2 fashion whereas acrylic groups are inserted in a 2,1 fashion except when it is sterically constrained: in this case, 1,2 insertion becomes possible. This study also highlights the great versatility of these catalysts, which are able to simultaneously insert allylic and acrylic groups. In this sense, it provides an interesting approach to design complex macromolecular architectures from simple building blocks: using this cyclopolymerization strategy, it is possible to generate lactones within a polyethylene chain.

Supporting information (APPENDICE A)

Detailed experimental methods and ^1H , ^{13}C NMR, FTIR spectra and GPC chromatograms. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Acknowledgements

JCD and LP thank NSERC for a doctoral fellowship, and AA thanks NanoQuebec for support via the major infrastructure program.

2.5 Notes and references

- (1) Nakamura, A.; Ito, S.; Nozaki, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5215-5244.
- (2) a. Skupov, K. M.; Marella, P. R.; Simard, M.; Yap, G. P. A.; Allen, N.; Conner, D.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2033-2038. b. Skupov, K.; Hobbs, J.; Marella, P.; Conner, D.; Golisz, S.; Goodall, B.; Claverie, J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6953-6963. c. Kryuchkov, V. A.; Daigle, J.-C.; Skupov, K. M.; Claverie, J. P.; Winnik, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15573-15579 d. Piche, L.; Daigle, J.-C.; Poli, R.; Claverie, J. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4595-4601.
- (3) Guironnet, D.; Roesle, P.; Runzi, T.; Goettker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 422-423.
- (4) Kochi, T.; Noda, S.; Yoshimura, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8948-8949.
- (5) Luo, S.; Vela, J.; Lief, G. R.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8946-8947.
- (6) Bouilhac, C.; Runzi, T.; Mecking, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3589-3590.
- (7) Ito, S.; Munakata, K.; Nakamura, A.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14606-14607.
- (8) Weng, W.; Shen, Z.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15450-15451.
- (9) a. Liu, S.; Borkar, S.; Newsham, D.; Yennawar H; Sen, A. *Organometallics*, **2007**, *26*, 210-216 b. Skupov, K. M.; Marella, P. R.; Hobbs, J. L.; McIntosh, L. H.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4279-4281.
- (10) Skupov, K. M.; Piche, L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2309-2310.
- (11) Nozaki, K.; Kusumoto, S.; Noda, S.; Kochi, T.; Chung, L. W.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16030-16042
- (12) Rünzi, T.; Fröhlich, D.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17690-17691
- (13) Daigle, J.-C.; Piche, L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1760-1762.
- (14) Mecking, S.; Johnson, L. K.; Wang, L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888-899.
- (15) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (4), 1169-1204.

- (16) Drent, E.; van, D. R.; van, G. R.; van, O. B.; Pugh, R. I. *Chem. Commun.* **2002**, 744-745.
- (17) Haras, A.; Anderson, G.D.W.; Michalak, A.; Rieger, B.; Ziegler, T. *Organometallics* **2006**, *25*, 4491-4497.
- (18) Michalak, A.; Ziegler, T. *Organometallics* **1999**, *18*, 3998-4004.
- (19) Wucher, P.; Caporaso, L.; Roesle, P.; Ragone, F.; Cavallo, L.; Mecking, S.; Göttker-Schnetmann, I. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2011**, *108*, 8955-8959.
- (20) Guironnet, D.; Caporaso, L.; Neuwald, B.; Goettker-Schnetmann, I.; Cavallo, L.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4418-4426.
- (21) a. Cavallo, L.; Guerra, G.; Corradini, P.; Resconi, L.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 260-267. b. Borkowsky, S. L.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6377-6382.
- (22) Schulz, R. C.; Marx, M.; Hartmann, H. *Makromol. Chem.* **1961**, 44-46, 281-289.
- (23) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Edition; John Wiley & Sons, 2004.
- (24) Park, S.; Okada, T.; Takeuchi, D.; Osakada, K. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8862-8878
- (25) Piche, L.; Daigle, J.C.; Rehse, G.; Claverie, J. P., *Chem. Eur. J.* **2012** *in press*.

CHAPITRE III

ARTICLE SCIENTIFIQUE (COMMUNICATION) :

« PREPARATION OF FUNCTIONAL POLYETHYLENES
BY CATALYTIC COPOLYMERIZATION »

Jean-Christophe Daigle, Laurence Piche and Jerome P. Claverie

Macromolecules, 2011, 44, 1760-1762

Cet article porte sur la synthèse de copolymères formés d'éthylène et d'acide acrylique, anhydride maléique ou d'anhydride carbique à l'aide de catalyseur de type phosphine sulfonate de palladium. Ces polymères peuvent être facilement modifiables afin de les rendre fonctionnels à cause de la présence d'acide carboxylique ou d'anhydride sur la structure polymérique. L'article détaille la formation et caractérisation des polymères.

J'ai procédé à la synthèse d'une partie des catalyseurs utilisés dans ce travail ainsi que de tous les polymères. La caractérisation des polymères a été faite par MALDI-TOF-MS, DSC, FTIR, GPC-HT, ^{13}C RMN et ^1H RMN. L'analyse de ces spectres a été effectuée par moi-même. L. Piché a synthétisé une partie des catalyseurs et procédé à leurs caractérisations.

Le manuscrit (incluant le matériel supplémentaire, Appendice B) a été rédigé par Jérôme P. Claverie et moi-même.

3.1 Abstract

Copolymers of ethylene and functional monomers are expected to exhibit enhanced properties such as toughness, flexibility, impact strength, adhesion, paintability and miscibility. Copolymers of ethylene with either acrylic acid, maleic anhydride or carbic anhydride were prepared directly from the catalytic polymerization of ethylene with the corresponding comonomers. The reaction was catalyzed by a well-defined palladium-based arylphosphine sulfonate catalyst. The microstructure of the copolymers was characterized by ^1H and ^{13}C NMR, MALDI-TOF MS and differential scanning calorimetry.

3.2 Introduction

The physical properties of polyethylene (PE) can be drastically altered by careful manipulation of its microstructure, and particularly by controlling the length and distribution of alkyl branches along the chain. Instead of alkyl chains, it would be desirable to introduce low amounts of polar groups because they are expected to greatly impart the toughness, flexibility, crack resistance, gas permeability, miscibility, adhesion and paintability of PE.¹ These copolymers are also of prime importance for the formation of nanocomposites since the presence of polar groups enhances compatibility between the polymeric matrix and the dispersed charge.² However, catalytic polymerization of readily available polar monomers is still one of the major challenges in the field of olefin polymerization.³ Among all polar monomers, those bearing easily functionalized groups, such as carboxylic acid and anhydrides, would offer a unique opportunity for the direct preparation of functional PEs. Polymers bearing anhydride functionalities can be prepared by reactive extrusion of molten PE in the presence of maleic anhydride (MA) and a radical initiator. This radical process not only grafts the anhydride as a pendant group, but it also generates several undesirable side reactions such as chain scission and chain branching.⁴ Radical copolymerization of ethylene

with acrylic acid (AA) or methacrylic acid yields ionomers,⁵ that is to say thermoplastics containing acid groups converted to metal salts which act as physical crosslinks. These commercially important polymers are used in a variety of applications, including orthodontics and prosthetics, as films, adhesive layers in foil/paper containers, and as constituents of items such as golf balls and bowling pins. We recently demonstrated that linear copolymers of ethylene and AA exhibit higher crystallinity and melting points than their branched counterparts.⁶ Furthermore, in water they self-assemble into thermosensitive nanoparticles. These copolymers were prepared by catalytic copolymerization of ethylene with *tert*-butyl acrylate followed by deprotection of the ester. Clearly, it would be advantageous to prepare these copolymers by direct copolymerization with AA.

3.3 Results and discussion

We have probed the preparation of functional PE by catalytic copolymerization of ethylene with AA, MA and carbic anhydride (CA, 5-norbornene-*endo*-2,3-dicarboxylic anhydride) using Pd-based well-defined catalysts 1 or 2 (Figure 3.1). The choice of these catalysts is motivated by the fact that Pd phosphine aryl sulfonates allow for the copolymerization of a wide range of monomers, such as acrylonitrile,⁷ vinyl ethers,⁸ vinyl esters,⁹ vinyl fluoride,¹⁰ acrylates,¹¹⁻¹⁴ norbornenes,^{15,16} styrenes,¹⁷ vinyl ketones,¹⁷ acrylamides,¹⁸ N-vinyl pyrrolidone,¹⁸ vinyl sulfones¹⁹ and carbon monoxide in a non-alternated fashion.²⁰ During the preparation of this manuscript, it was also reported that Pd phosphine aryl sulfonates afford the copolymerization of ethylene and AA.²¹

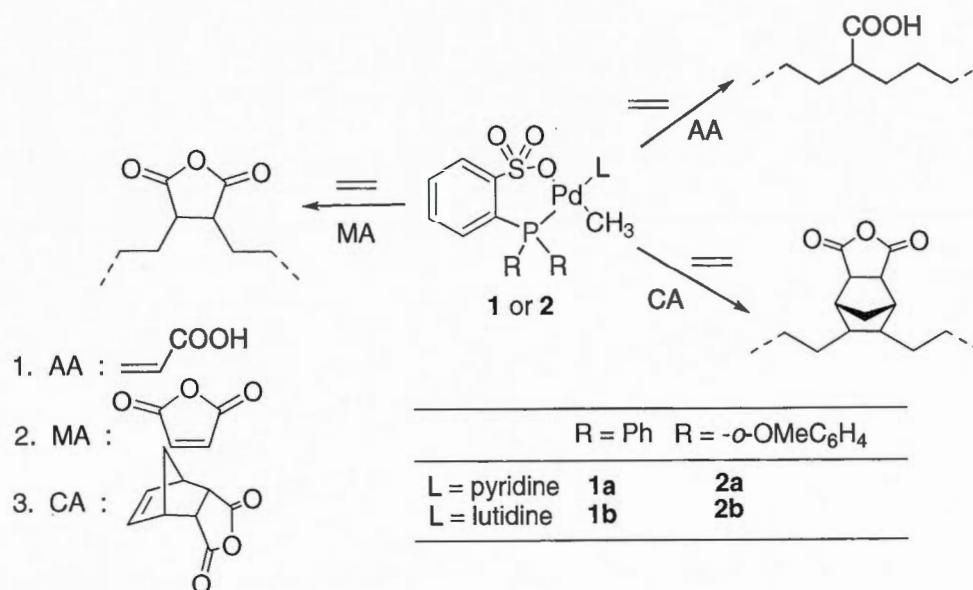


Figure 3.1 Catalytic copolymerization of AA, MA and CA with ethylene.

In our hands, catalysts 1 or 2 are not able to insert significant quantities of MA. Activation by a Lewis acid has been shown to be efficient to remove the coordinated pyridine or lutidine, generating a more active catalyst.^{17,22} Accordingly, both 1a and 2a in the presence

Table 3.1 Catalytic copolymerization of ethylene with functional monomers (FM)

entry	FM	Cat	P (psi)	T (°C)	Solvent	[Mon] mol/L	[Cat] μ mol/L	TON (/h)	Yield (mg)	x (mol%) ^a	M _n ^b (g/mol)	PDI ^b	T _m ^c (°C)	crystal- linity ^c
1	MA	2a ^d	320	100	tol-Et ₂ O ^e	1.1	190	500	260	4	1800	1.7	72	38
2	MA	2a ^d	100	100	tol-Et ₂ O	1.1	190	580	320	2	2700	1.4	116	36
3	MA	1a ^d	300	100	tol	1.1	180	140	80	9	2800	1.7	84	37
4	CA	2a	100	75	tol	0.7	390	560	140	11	8000	1.7	52 ^g	1.5
5	CA	2a	110	75	tol	0.1	210	1500	190	7	nd ^f	nd	89	15
6	CA	2a	115	90	tol	0.6	380	10700	800	10	3800	1.5	nd ^g	nd
7	AA	1b	100	75	tol	0.3	380	3600	60	6	nd	nd	109	28
8	AA	1b	100	95	tol	1.9	380	840	60	1.5	nd	nd	115	nd
9	AA	1b	100	85	THF	0.6	380	180	40	5	nd	nd	100	25
10	AA	1b	100	95	THF	0.4	380	510	100	4	nd	nd	99	22
11 ^h	AA	2a	100	95	tol	0.6	380	220	60	nd	nd	nd	nd	nd

a. The mol % composition of the copolymer was determined by ¹H NMR. b. Determined by GPC at 160°C in trichlorobenzene c. Determined by DSC. d. 5 eq. of BF₃ were added. e. tol : toluene. Mixtures tol : Et₂O where 70 : 30 vol%. f. not determined (no suitable conditions found for GPC of AA containing copolymers). g. polymer nearly entirely amorphous. h. This polymer was isolated in dry MeOH and could not be redissolved for analysis.

of 5 equivalents of BF₃ are able to incorporate MA (Table 3.1). On the contrary, insertion of CA or AA does not require Lewis acid activation. Catalyst 1a is able to incorporate CA with no significant decrease of the molecular weight or lowering of the activity relative to the homopolymerization of ethylene (values for homopolymerization can be found in ref. 14). In stark contrast, copolymerization of AA is slow, giving polymers in low yield. After heating 1b (c = 90 mmol/L) with 2 equivalents of AA in CDCl₃ for 8 hours at 50°C, the catalyst remained intact (no insertion product detected), indicating the poor initiation efficiency of

these catalysts. Surprisingly, lutidine was not trapped by AA and remained coordinated to the Pd. This experiment also emphasizes the exceptional stability of these catalysts toward functional groups such as carboxylic acids. The AA containing polymers proved to be difficult to purify and to analyze due to the formation of intramolecular H-bonds (entry 11) which prevent the polymer from being redissolved.⁶ Precipitation of the polymer in MeOH:water 90:10 warranted that the polymer could later be redissolved in chlorinated solvents at high temperature. Molar incorporations were assessed by ¹H NMR. Molar insertions of CA were relatively high (Table 3.1) even when low monomer concentrations were used, which is consistent with the fact that catalysts 1a and 2a are prone to insert monomers in the norbornene family.^{15,16} Incorporation of MA (in a toluene-Et₂O solution) proved to be more difficult, as large amounts were necessary for low molar insertions, resulting in the formation of low molecular weight polymers (as shown by GPC) with a majority of terminal MA end-groups (entry 1 and 2).

When MA was suspended in toluene, it was essentially inserted in a main chain position, with 7 MA units per chain (entry 3, calculated from x mol% and M_n), vs approx 1 MA per chain for polymers prepared in the presence of Et₂O. This drastic solvent effect on comonomer insertion can be paralleled to the solvent effect on molecular weight distribution observed with related Pd aryl sulfonates.²³ For CA and AA, end-groups were in too a low concentration to be quantified by ¹H NMR and only main-chain polar units are detected. Main chain incorporation for these copolymers was also confirmed by MALDI-TOF MS (Figure 3.2). Interestingly, both chains starting by a hydride and by a methyl group were observed, which demonstrates the capacity for the catalyst to reinitiate a chain after β-hydride abstraction. Low melting points and crystallinity content were also further evidence of main chain incorporation. These copolymers are essentially linear, with only Me branches observed in low amounts (< 10 branches per 1000C). For copolymers of CA and ethylene, NOE transfer experiments indicate that bridge protons strongly transfer magnetization to main chain methine protons, putatively demonstrating that the Pd alkyl insertion occurred across the *endo* face of CA. This contrasts with the usual *exo* face insertion seen for most

norbornene polymerizations with Pd complexes.²⁴ This observation could be explained by the chelating effect of the succinate moiety on the *endo* face.

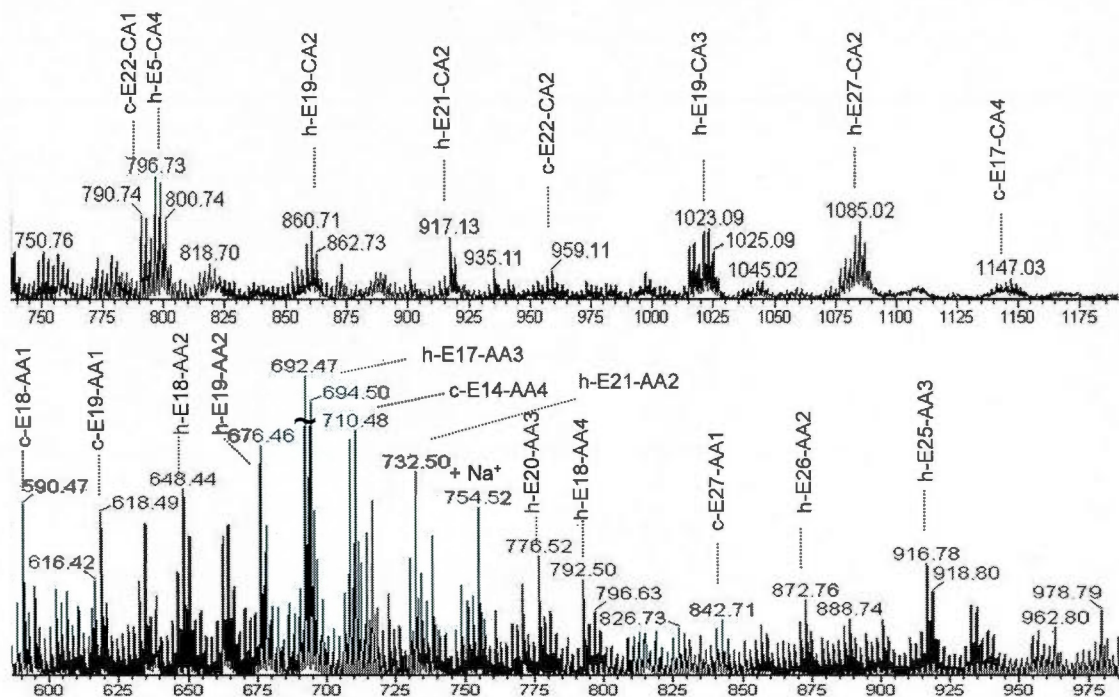


Figure 3.2 MALDI-TOF MS of copolymers of ethylene E and AA or CA (the numbers corresponding to the polymerization degree). Chains are either initiated by a hydride (h) or a methyl group (c) and are terminated by an unsaturation.

3.4 Conclusion

In conclusion, we have outlined the preparation of copolymers of ethylene bearing acid and anhydride functionalities by direct catalytic copolymerization. These polymers structures may be easily modified in order to create a variety of functional materials.

Supporting information (APPENDICE B)

Detailed experimental methods and ^1H , ^{13}C NMR, FTIR spectra, MALDI-TOF MS and GPC chromatograms. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Acknowledgements

JCD and LP thank NSERC for a doctoral fellowship, and AA thanks NanoQuebec for support via the major infrastructure program.

3.5 Notes and references

- (1) Boffa, L. S.; Novak, B. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1479-1493.
- (2) Hippi, U.; Ristolainen, N.; Logfren, B.; Seppala, J. In *Polyolefin Composites*; Nwabunma, D., Kyu, T., Eds.; John Wiley & Sons: Hoboken, 2008.
- (3) Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267-268. For a review, see : Nakamura, A.; Ito, S.; Nozaki, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5215-5244.
- (4) Yang, L.; Zhang, F.; Endo, T.; Hirotsu, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4709-4718.
- (5) *Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Applications*; Tant, M. R.; Wilkes, G. L., Eds.; Chapman & Hall: London, 1997.
- (6) Kryuchkov, V. A.; Daigle, J.-C.; Skupov, K. M.; Claverie, J. P.; Winnik, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15573-15579
- (7) Kochi, T.; Noda, S.; Yoshimura, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8948-8949.
- (8) Luo, S.; Vela, J.; Lief, G. R.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8946-8947.
- (9) Ito, S.; Munakata, K.; Nakamura, A.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 146060-14607.
- (10) Weng, W.; Shen, Z.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15450-15451.
- (11) Drent, E.; van Dijk, R.; van Ginkel, R.; van Oort, B.; Pugh, R. I. *Chem. Commun.* **2002**, 744-745.
- (12) Guironnet, D.; Roesle, P.; Runzi, T.; Gottker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 422-423.
- (13) Skupov, K. M.; Marella, P. R.; Simard, M.; Yap, G. P. A.; Allen, N.; Conner, D.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2033-2038.
- (14) Skupov, K.; Hobbs, J.; Marella, P.; Conner, D.; Golisz, S.; Goodall, B.; Claverie, J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6953-6963.
- (15) Liu, S.; Borkar, S.; Newsham, D.; Yennawar, H.; Sen, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 210-216.
- (16) Skupov, K. M.; Marella, P. R.; Hobbs, J. L.; McIntosh, L. H.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4279-4281.

- (17) Borkar, S.; Newsham, D. K.; Sen, A. *Organometallics* **2008**, *27*, 3331-3334.
- (18) Skupov, K. M.; Piche, L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2309-2310.
- (19) Bouilhac, C.; Runzi, T.; Mecking, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3589-3590.
- (20) Drent, E.; van Dijk, R.; van Ginkel, R.; van Oort, B.; Pugh, R. I. *Chem. Commun.* **2002**, 964-965.
- (21) Runzi, T.; Frohlich, D.; Mecking S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17690-17691.
- (22) Guironnet, D.; Caporaso, L.; Neuwald, B.; Goettker-Schnetmann, I.; Cavallo, L.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4418-4426.
- (23) Shen, Z.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *132*, 52-53.
- (24) Goodall, B. In *Late Transition Metal Polymerization Catalysis*; Rieger, B., Baugh, L. S., Kacker, S., Striegler, S., Eds.; Wiley VCH: Weinheim, 2003, p 101-154

CHAPITRE IV

ARTICLE SCIENTIFIQUE (COMMUNICATION) :

« A FUNCTIONAL POLYMER WITH
CHEMICALLY SWITCHABLE CRYSTALLINITY »

Jean-Christophe Daigle, Alexandre A. Arnold, Laurence Piche
and Jerome P. Claverie

Polym. Chem., 2013, 4, 449-452

Cet article porte sur la synthèse de copolymères formés d'éthylène et de diacétone acrylamide (DAAM) à l'aide de catalyseur de type phosphine sulfonate de Pd. Ce matériau peut être facilement réticulé par des vapeurs d'hydrazine et d'iode par un procédé vapeur-solide. Le matériau réticulé peut être bloqué sous sa forme amorphe après recuit mais sans possibilité de dissolution dans un solvant organique à cause des réticulations. Par la suite, il est possible de reformer le polymère non-réticulé par action d'un composé chimique (ozone). Ainsi, un matériau avec une cristallinité modifiable est présenté par simple action d'agents chimiques. L'article détaille la formation et caractérisation des polymères ainsi que la présentation d'une nouvelle technique de réticulation et de déréticulation par agents chimiques gazeux.

J'ai procédé à la synthèse d'une partie des catalyseurs utilisés dans ce travail ainsi que tous les polymères. La méthode de réticulation chimique ainsi que le montage expérimental a été élaboré par moi-même. La caractérisation des polymères a été faite par DSC, TGA, FTIR, GPC-HT, ^{13}C RMN liquide et ^1H RMN liquide. L'analyse de ces spectres a été effectuée par

moi-même. L. Piché a synthétisé une partie des catalyseurs et procédé à leurs caractérisations. Les expériences de RMN solide ont été effectuées par A. Arnold. L'analyse par GPC-HT couplé à un détecteur FTIR a été effectuée par une firme privée.

Le manuscrit (incluant le matériel supplémentaire, Appendice C) a été rédigé par Jérôme P. Claverie, A. Arnold et moi-même.

4.1 Abstract

The crystallinity of a linear copolymer of ethylene and diacetone acrylamide (DAAM) prepared by Pd catalyzed polymerization was eliminated when reacted with hydrazine and iodine in the gas phase and recovered when treated with ozone gas.

4.2 Introduction

Synthetic polymers have experienced an exponential growth over the last sixty years, in part due to their combined low density and exceptional mechanical properties. Along with chain architecture and microdomain morphology, polymer crystallinity is one of the determining parameters which control these properties. Recently, researchers are interested in the possibility of altering mechanical properties by changing chain architecture or microdomain morphology by the action of a chemical stimulus, a property which can be exploited for the fabrication of mechanically adaptive objects as well as sensors.¹⁻⁴ To our knowledge, there are no reported examples where polymer crystallinity responds to the action of a chemical stimulus.

4.3 Results and discussion

The fabrication of a stimuli-responsive device exploits the recent advances in the Pd catalyzed copolymerization of ethylene with polar functional monomers.⁵⁻²⁸ Thus, Pd aryl sulfonate catalysts were used to prepare linear copolymers of ethylene and diacetone acrylamide (DAAM, Figure 4.1). The DAAM monomer is a commercial monomer used in the preparation of cross-linkable aqueous coatings.²⁹⁻³⁰ To our knowledge, it is the first time that its copolymerization with ethylene is reported on the formation of copolymers with molar incorporations comprised between 1 and 6 mol%, as determined by ¹H NMR (Table 4.1).

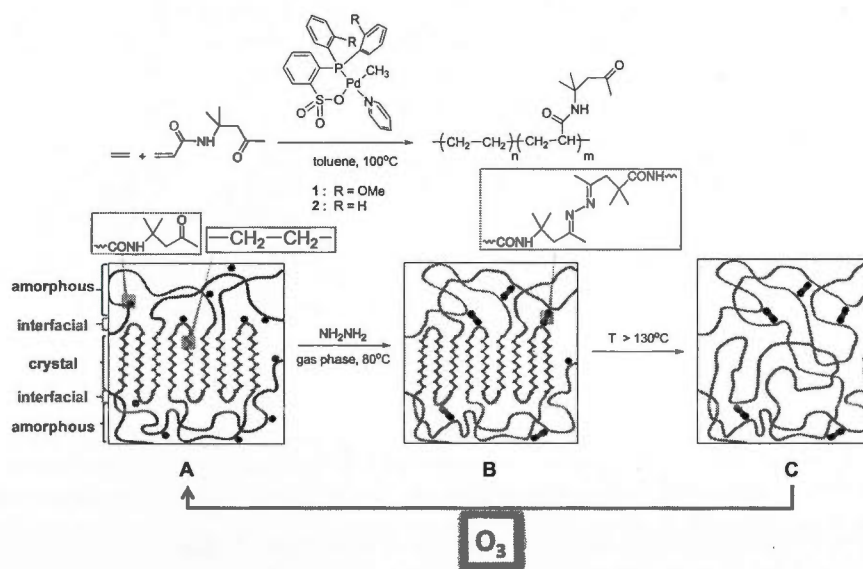


Figure 4.1 Preparation of the ethylene-DAAM copolymer and gas-phase cross-linking by hydrazine. Representation of the polymeric material A, before cross-linking, B, after cross-linking and before heating past melting point, C, after cross-linking and heating past melting point.

Table 4.1 Experimental conditions and characteristics of the copolymers of ethylene and DAAM^[a]

run	catalyst ($\mu\text{mol/L}$)	[DAAM] mol/L	Ethene [atm]	DAAM mol% ^[b]	M_n g/mol ^[c]	T_m ($^{\circ}\text{C}$) ^[d]	cryst % ^[e]
1	1 (17)	0.7	20	3.0	4300	95	36
2	1 (23)	0.5	7	3.2	4500	93	34
3	2 (21)	0.7	20	1.7	6900	113	34
4	2 (21)	0.7	7	5.5	2700	89	13

^areaction conditions : solvent = toluene (50ml) T = 100 $^{\circ}\text{C}$ overnight ^bdetermined by ^1H NMR in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ at 110 $^{\circ}\text{C}$ ^cdetermined by GPC in $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ at 160 $^{\circ}\text{C}$ ^ddetermined by DSC - 2nd heating cycle at 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ^ecalculated by dividing the heat of fusion in DSC by the heat of fusion of 100% crystalline PE (294 J/g).

The polymers are highly linear, as shown by the absence of branches in ^{13}C and ^1H NMR and by a linear Mark-Houwink plot (slope = 0.696) as determined by triple-detection gel permeation chromatography (GPC) at 160 $^{\circ}\text{C}$ in trichlorobenzene. No DAAM dyads were observed by ^{13}C NMR, hinting that the polar groups are randomly distributed along the chain. Furthermore, GPC coupled to FTIR indicates that the DAAM content is the same for all chains, irrespective of their molecular weight (see supplementary information).

The copolymers are crystalline, with melting points, T_m , corresponding to the T_m of linear copolymers of ethylene with various acrylates³¹ or with N-vinyl pyrrolidinone¹⁴ of similar molar fraction (see supplementary information). Such behaviour corresponds to the Flory exclusion model which predicts that the T_m of a polyethylene copolymer is not affected by the nature of the comonomer,^{14,32-34} because the latter is excluded from the crystal and it remains in the amorphous phase (as shown in state A, Figure 4.1).

The ethylene-DAAM copolymers are entirely soluble in 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE) at

110°C, indicating that they are not cross-linked. By contrast, once treated with vapors of hydrazine and iodine at 80°C, the polymer is cross-linked, as indicated by the formation of a swollen gel in TCE at 110°C (Figure 4.1, state B). The iodine acts as a mild Lewis acid catalyst, which activates the reaction of the DAAM ketone with hydrazine to form an hydrazone.^{35,36} The quantitative formation of the hydrazone is confirmed by the disappearance of the ketone band at 1716 cm⁻¹ and appearance of a signal at 1652-1674 cm⁻¹ corresponding to a C=N stretching in FTIR spectroscopy.^{32,36} Cross-linking is also evidenced by a greater thermal stability of the polymer, as measured by thermogravimetric analysis (TGA): the onset for degradation in air is 130°C for the uncrosslinked sample (a consequence of the presence of reactive DAAM pendant groups) whereas it is 240°C for the cross-linked polymer (see supplementary information).

In order to lock the polymeric material in a crystalline state (state B in Figure 4.1) which is not thermodynamically favored, the cross-linking reaction must occur below the melting temperature of the material. Thus our process differs from the cross-linking process presented by Leibfarth et al.³⁵ whereby cross-linking occurs via the decomposition of Meldrum's acid at 185°C, or from the cross-linking process occurring during the polymerization catalyzed by Ru phosphine sulfonates.²⁷ As the DAAM monomer is excluded from the crystallite, we expect that the cross-linking reaction should have no effect on the size and number of crystallites, and therefore on polymer crystallinity. This was indeed confirmed by differential scanning calorimetry (DSC) and solid-state NMR measurements (Fig. 4.2). For example, DSC indicated that the polymer from experiment 3 had a crystallinity of 43% prior crosslinking (state A) and of 45% after crosslinking (state B). An increase of T_m from 111 to 118°C during cross-linking was attributed to the lower mobility of the polymer chains in the cross-linked sample. By ¹³C NMR analysis of the polymer, three distinct CH₂ resonances at 27, 30 and 32 ppm could be detected which were respectively assigned to the amorphous, interfacial and crystalline regions of the polymer (Fig. 4.2).³⁶⁻³⁷ The interfacial phase corresponds to the region outside the crystallite containing low mobility chains in a glassy state (for example short loops), whereas the amorphous phase corresponds to the high mobility chains (chain ends, long loops and ties).

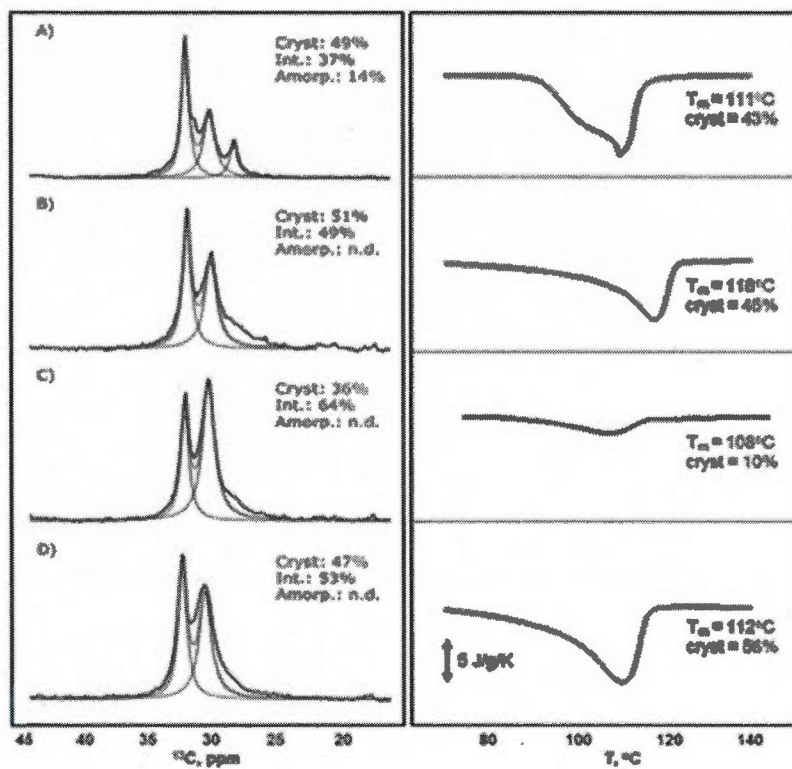


Figure 4.2 ^{13}C solid-state NMR (left) and DSC (right) of poly(ethylene-co-DAAM) in states A, B, C and D. Solid-state NMR. Spectra acquired at a spinning frequency of 12.5 kHz with a rotor-synchronized Hahn echo, high-power ^1H decoupling and 20 s recycle delays. Spectra were fitted using purely Lorentzian lineshapes with fixed linewidths. For B, C and D, the amorphous peak at 27 ppm was too small to be unambiguously detected (nd : not detected). DSC : heating at 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and crystallinity calculated by dividing the heat of fusion by the heat of fusion of 100% crystalline PE (294 J/g).⁴² Cryst.: Crystalline phase, Int.: Interfacial phase, Amorp.: Amorphous phase.

In good agreement with the DSC measurement, the integral for the crystalline phase was not affected by cross-linking. Furthermore, upon cross-linking, the amorphous phase nearly totally disappeared to the benefit of the interfacial one indicating that the amorphous phase was frozen in a glass-type material due to the extensive cross-linking reaction. WISE experiments³⁶ before (state A) and after (state B) cross-linking, indicate that correlation times in the millisecond range appeared to be unaffected, thus confirming that the microstructure of

the polymer is globally unchanged and that the cross-linking reaction only affects the non-crystalline region of low mobility, that is to say the interfacial phase.

After cross-linking, the crystallinity can be simply eliminated by heating above the T_m of the polymer (state C). This phenomenon is clearly evidenced by the near-absence of melting endotherm in DSC (curve C, Fig. 4.2) once the polymer has been heated at least once above 130°C. By solid-state ^{13}C NMR, the polymer now appears as predominantly formed by an interfacial region, with a small amount of crystalline phase which is probably over-estimated due to the overlap with the broad interfacial peak. Thus, the cross-linking reaction has imposed so many constraints to the non-crystalline region that the polymer is no longer able to crystallize from the melt. At this stage, the loss of crystallinity is permanent, as shown by repeated attempts to crystallize by cooling from a temperature of 140°C, at rates as slow as 2°C/min.

Crystallinity could however be recovered by chemically cleaving the cross-links. This was achieved by reaction with ozone at 25°C in CHCl_3 , conditions which are known to cleave hydrazones and to yield ketones.³⁸⁻³⁹ DSC indicates that the ozone-treated polymer has recovered a crystallinity of 33%, and FTIR spectroscopy confirmed that a high fraction of the bis-hydrazones (1652 cm^{-1}) is converted back to the initial DAAM pendant groups (1716 cm^{-1}). We believe that the reaction was not quantitative due to the limitation of our ozonolysis setup which could not achieve sufficiently high concentrations of O_3 in CHCl_3 . Furthermore, a minor side-reaction of chain scission (as shown by GPC) occurred during the process. It is possibly due to the ozonolysis of internal double bonds (resulting from chain-end isomerization) found in polyethylenes prepared by Pd phosphine catalysts.⁹ Apart for these changes, the polymer was similar to the polymer of state A, thus demonstrating that polyethylene crystallinity could be successively almost erased and reinstated upon action of chemical stimuli (either hydrazine or ozone).

4.4 Conclusion

For the first time, linear polyethylenes containing pendant diacetone acrylamide groups were prepared using Pd phosphine sulfonate catalysts. These polymers are easily cross-linked upon reaction with hydrazine and iodine, and the cross-links can be cleaved by ozonolysis to regenerate the original polymer. The cross-linked polymer, once heated above its melting point, becomes essentially amorphous and interfacial, as the cross-links prevent the chains from packing. Thus, the polymeric material exhibits two states (crystalline and interfacial) which are triggered upon action of simple chemicals. This study thus offers a proof of principle that crystallinity responds to the action of a chemical stimulus.

Supporting informations (APPENDICE C)

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: experimental procedures, NMR, FTIR, GPC and DSC of the polymer. See DOI: 10.1039/b000000x/

Acknowledgements

JCD and LP thank NSERC for a doctoral fellowship, and AA thank NanoQuebec for support via the major infrastructure program.

4.5 Notes and references

1. J. R. Capadona, K. Shanmuganathan, D. J. Tyler, S. J. Rowan and C. Weder, *Science*, 2008, **319**, 1370.
2. S. W. Cranford, C. Ortiz and M. J. Buehler, *Soft Matter*, 2010, **6**, 4175.
3. L. Hsu, C. Weder and S. J. Rowan, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 2812.
4. K. Shanmuganathan, J. R. Capadona, S. J. Rowan and C. Weder, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, 165.
5. E. Drent, R. van Dijk, R. van Ginkel, B. van Oort and R. I. Pugh, *Chem. Commun.*, 2002, 744.
6. T. Kochi, S. Noda, K. Yoshimura and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8948.
7. S. Luo, J. Vela, G. R. Lief and R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8946.
8. K. M. Skupov, P. R. Marella, M. Simard, G. P. A. Yap, N. Allen, D. Conner, B. L. Goodall and J. P. Claverie, *Macromol. Rapid Comm.*, 2007, **28**, 2033-2038.
9. J. Vela, G. R. Lief, Z. Shen and R. F. Jordan, *Organometallics*, 2007, **26**, 6624-6635.
10. W. Weng, Z. Shen and R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 15450.
11. S. Borkar, D. K. Newsham and A. Sen, *Organometallics*, 2008, **27**, 3331.
12. D. Guironnet, T. Runzi, I. Gottker-Schnetmann and S. Mecking, *Chem. Commun.*, 2008, 4965.
13. S. Noda, T. Kochi and K. Nozaki, *Organometallics*, 2008, **28**, 656.
14. K. M. Skupov, L. Piche and J. P. Claverie, *Macromolecules*, 2008, **41**, 2309.
15. D. Guironnet, P. Roesle, T. Runzi, I. Gottker-Schnetmann and S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 422.
16. S. Ito, K. Munakata, A. Nakamura and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14606.
17. A. Nakamura, S. Ito and K. Nozaki, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 5215.
18. S. Noda, A. Nakamura, T. Kochi, L. W. Chung, K. Morokuma and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14088.
19. K. M. Skupov, J. Hobbs, P. Marella, D. Conner, S. Golisz, B. L. Goodall and J. P. Claverie, *Macromolecules*, 2009, **42**, 6953.
20. C. Bouilhac, T. Runzi and S. Mecking, *Macromolecules*, 2010, **43**, 3589.

21. D. Guironnet, L. Caporaso, B. Neuwald, I. Göttker-Schnetmann, L. Cavallo and S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4418.
22. L. Piche, J.-C. Daigle, R. Poli and J. P. Claverie, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, **2010**, 4595.
23. T. Runzi, S. Fröhlich and S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 17690.
24. T. Rünzi, D. Guironnet, I. Göttker-Schnetmann and S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 16623.
25. J. C. Daigle, L. Piche and J. P. Claverie, *Macromolecules*, 2011, **44**, 1760.
26. S. Ito, M. Kanazawa, J. I. Kuroda, Y. Okumura and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 1232.
27. L. Piché, J.-C. Daigle and J. P. Claverie, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 7836.
28. J.-C. Daigle, L. Piche, A. Arnold and J. P. Claverie, *ACS Macro Lett.*, 2012, **1**, 343.
29. F. Deplace, C. Carelli, A. Langenfeld, M. A. Rabjohns, A. B. Foster, P. A. Lovell and C. Creton, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**, 2021.
30. N. Kessel, D. R. Illsley and J. L. Keddie, *J. Coating Technol.*, 2008, **5**, 285.
31. V. A. Kryuchkov, J.-C. Daigle, K. M. Skupov, J. P. Claverie and F. o. M. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 15573.
32. E. B. Berda, T. W. Baughman and K. B. Wagener, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, **44**, 4981.
33. E. B. Berda and K. B. Wagener, *Macromolecules*, 2008, **41**, 5116-5122.
34. Y. Nozue, Y. Kawashima, S. Seno, T. Nagamatsu, S. Hosoda, E. B. Berda, G. Rojas, T. W. Baughman and K. B. Wagener, *Macromolecules*, 2011, **44**, 4030.
35. F. A. Leibfarth, Y. Schneider, N. A. Lynd, A. Schultz, B. Moon, E. J. Kramer, G. C. Bazan and C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14706.
36. H. W. Beckham and H. W. Spiess, *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, **195**, 1471.
37. K. Kuwabara, H. Kaji, F. Horii, D. C. Bassett and R. H. Olley, *Macromolecules*, 1997, **30**, 7516.
38. D. Enders, W. Gatzweiler and U. Jegelka, *Synthesis*, 1991, 1137.
39. D. Enders, K. J. Heider and G. Raabe, *Angew. Chem.*, 1993, **105**, 592 (See also *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1993, 1932(1994), 1598).

CHAPITRE V

ARTICLE SCIENTIFIQUE (ARTICLE COMPLET) :

« COPOLYMERS OF ETHYLENE AND SULFONATED NORBORNENES FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANES »

Jean-Christophe Daigle†, Vincent Dubé-Savoie‡, Ana C. Tavares‡
and Jerome P. Claverie†

J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem. 2013, 51, 2669

Cet article porte sur la synthèse de copolymères formés d'éthylène et de norbornènes portant une fonction *exo*-alcool méthylique en position 5 du monomère à l'aide de catalyseur de type phosphine sulfonate de palladium. Ces polymères peuvent être facilement modifiables sous la forme thioacétate afin de former des films. Par la suite, le film est oxydé par une méthode verte et douce afin de le transformer sous la forme acide sulfonique.

L'article détaille la synthèse du monomère norbornène *exo* alcool, la formation de terpolymères et copolymères et la caractérisation de ceux-ci. La post fonctionnalisation du polymère avec l'alcool a été développée afin d'obtenir un polymère sulfoné ainsi qu'une technique pour la formation des films. Un film avec 22 mol% d'acide sulfonique a été évalué pour le transport des protons, la prise en eau et la capacité d'échanges ioniques.

J'ai procédé à la synthèse des catalyseurs utilisés dans ce travail ainsi que tous les polymères. J'ai développé la technique pour la synthèse du monomère ainsi que la post-

fonctionnalisation du polymère et de sa mise en forme en film. La caractérisation du monomère norbornène-5-*exo*-méthyle alcool a été faite par ^{13}C RMN et ^1H RMN. La caractérisation des polymères a été faite par DSC, FTIR, GPC-HT, ^{13}C RMN et ^1H RMN, 2D COSY et TGA. L'analyse de ces spectres a été effectuée par moi-même. J'ai aussi effectuée les mesures de prise en eau, de la capacité d'échanges ioniques ainsi que les mesures de conductivité à 25 °C sur le plan. Moi-même et V. Dubé-Savoie ont procédé aux mesures de conductivité par le plan à différentes températures.

Le manuscrit (incluant le matériel supplémentaire, Appendice D) a été rédigé par Jérôme P. Claverie, Ana C. Tavares et moi-même.

5.1 Abstract

Terpolymers of ethylene, norbornene and 5-*exo* norbornene methyl alcohol are prepared using Pd phosphine sulfonates as catalysts. The pendant hydroxyl groups are then transformed into thioacetate groups. Films cast from the resulting polymers are then oxidized by hydrogen peroxide. This oxidation method is found to quantitatively transform thioacetate groups into sulfonic acids, leading to the formation of sulfonated hydrocarbon ionomers. These ionomers are thermally stable, exhibit increasing conductivity up to 110 °C, and have a low water uptake, indicating that these materials are potentially interesting candidates for the preparation of fuel cell membranes. However, for now, the conductivity is not equivalent to Nafion.

5.2 Introduction

Fuel cells are suitable candidates for the replacement of conventional energy conversion devices for many applications such as stationary power, mobile devices and others. However, polymer electrolyte membranes (PEMs) remain a limiting element in the development of this technology. Currently, the most plausible candidate for a mass-produced PEM is Nafion®, a perfluorinated polymer with sulfonic acid as pendant group.¹ A unique feature of Nafion is the microphase separation between the hydrophobic backbone and the hydrated sulfonic acid domains, resulting in the formation of water channels for the transport of protons.² However, this fluorinated ionomer is expensive and its production requires stringent conditions. Additional drawbacks of Nafion include high methanol permeability, low conductivity at temperatures higher than 100 °C and at low relative humidity, and poor mechanical stability at elevated temperature. The search for better PEMs for proton exchange fuel cells remains a challenge for scientists despite a plethora of articles regarding this issue.³ Sulfonated aromatic polymers such as polyetherketones,⁴ polyimides,^{5,6} polybenzimidazoles,⁷ polysulfones⁸ and polyethersulfones⁹ have been extensively studied for their low cost, high chemical stability and higher proton conductivity than Nafion at temperatures up to 160 °C. However these polymers are often difficult to prepare in good yield and highly pure monomers must be used under harsh conditions to reach high molecular weight products.¹⁰ Solubility of these polymers is often limited, rendering the processing problematic. Last, at high temperature, the stability of the PEM is often curtailed by hydrolysis¹¹ and oxidation reactions.¹²

In contrast to aromatic step-growth polymers, PEMs based on hydrocarbon ionomers obtained by the polymerization of vinyl monomers have rarely been used.¹³ Besides their inherent thermal and chemical stability, these polymers are attractive because of the possibility of having a very hydrophobic backbone and hydrophilic sulfonic acids separated by a tether of adjustable length and hydrophilicity, thus allowing the tuning of the microstructural phase separation within the polymer matrix. For example, Sherazi et al.¹⁴

prepared sulfonated polystyrene grafted on ultra-high molecular weight polyethylene, obtaining PEMs with conductivities up to 290 mS cm^{-1} at 90°C . In the same vein, Serpico et al.¹⁵ prepared a sulfonated styrene – ethylene copolymer (38.6 mol% sulfonation), and obtained a maximum conductivity of 110 mS cm^{-1} for a water uptake of 420% at room temperature. Kim et al.¹⁶ prepared copolymers of ethylene and styrene decorated with pendant sulfonated poly(arylether sulfone) arms, and showed that these polymers had a conductivity of 94 mS cm^{-1} with a water uptake of 55 wt% at ambient temperature, which is close to Nafion's conductivity. Although these results are very promising, the performance of these membranes is curtailed by the softening or melting of the polymer at high temperature ($>100^\circ\text{C}$) and by very high water uptakes (between 172 wt%¹⁴ and 420 wt%¹⁵). Interestingly, owing to their exceptional chemical stability and hydrophobicity, polyolefins bearing quaternary amines have recently been investigated as potential candidates for anion exchange membranes.^{17,18} In the family of polyolefins, those based on vinyl addition polynorbornenes (PNBE) have T_g up to 370°C and thus potentially offer better thermo-mechanical properties.¹⁹ They should not be confused with unsaturated PNBEs prepared by ring-opening metathesis polymerization which have a low T_g , but can be used to prepare PEMs of low conductivity.²⁰ In order to circumvent the low T_g problem, the ROMP polymer can be hydrogenated, resulting in an alternating copolymer of ethylene and cyclopentene linked in a 1,3 mode. Several groups have explored this route for the preparation of PEMs,^{21–24} however, once again, the conductivity plummets when the temperature approaches the melting point of the polymer at 140°C .²⁵ Very recently, the preparation of PEMs based on insertion PNBE has been reported by Wang et al.²⁶ and Liu et al.²⁷ In both cases, the membranes were first cross-linked by a difunctional imidazole and were doped with phosphoric acid. These membranes are thermally stable up to 280°C , and exhibit conductivities up to 4 mS cm^{-1} at 80°C . In this paper, we present the preparation of a sulfonated copolymer of norbornene (NBE) and ethylene. Using these polymers, sulfonated membranes were formed and were assessed as PEMs. A goal of this study was also to develop a 'soft' sulfonation method which was compatible with the catalytic route employed to prepare the polymers. We designed the polymer that contains neither hydrolysable groups (esters, amides, etc...) nor aryl sulfonic acids since they are prone to degradation during PEM usage at high temperature.²⁸

5.3 Experimental

Materials

All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich. All manipulations for the synthesis of catalysts were done under argon using standard Schlenk techniques. Ligand **1** (2-[(2-phenyl)-(2-tert-butyl)-phosphanyl]-4-benzenesulfonic acid and ligand **2** (2-[bis(phenyl)-phosphanyl]-4-benzenesulfonic acid and corresponding Pd catalysts **1** and **2** were prepared and characterized according to the literature.^{39,42} Solvents were either purified by distillation over CaH₂ and degassed using three freeze-pump-thaw cycles and kept over activated molecular sieves, or in the case of THF, diethyl ether and toluene obtained from a solvent purification system from mBraun. The NBE was either distilled over Na, or passed through a bed of basic alumina then mixed with anhydrous toluene and degassed using three freeze-pump-thaw cycles. The solution, of known concentration, was kept in a nitrogen-filled glove box. Precise conditions for film formation, water sorption, ion exchange capacity and conductivity measurements as well as examples of NMR and FTIR spectra and GPC chromatograms can be found in the Supporting Information section.

Synthesis of norbornene-5-*exo*-methyl alcohol (*exo*-NBE-CH₂OH)

Synthesis of norbornene-5-*tert* butyl ester Dicyclopentadiene was cracked at 180 °C to obtain a fresh batch of cyclopentadiene (CPD). CPD (25 g, 0.38 mol., 1.0 eq.) was added to 200 ml of anhydrous dichloromethane (DCM) in a single neck flask of 500 ml equipped with a condenser to which *tert*-butyl acrylate (58 g, 0.45 mol., 1.2 eq.) was added slowly. The mixture was refluxed overnight. The solvent was then rotoevaporated to yield a clear solution which was used without any further purification. (Yield = 70%, *exo* = 5-10%). The resulting product (60 g of crude, 0.27 mol of NBE-*t*BA) was dissolved in 1,4-dioxane (300 ml) in a single neck flask of 500 ml equipped with a condenser. Potassium *tert*-butoxide (30 g, 0.27 mol.) was added and the reaction mixture was refluxed for 5 hours. Then, the solvent was

rotoevaporated and the paste was distilled under vacuum (1 mm Hg) at 85 °C. A mixture of DCPD and norbornene-5-*tert* butyl ester was recovered. It was not necessary to separate the DCPD from the norbornene to perform the following step (Exo = 35%).

Synthesis of norbornene-5-*exo*-carboxylic acid (NBE-COOH) The mixture of DCPD and NBE-*t*BA recovered at the last step (20 g) was added to DCM (500 ml) in a 1L round bottom flask equipped with a condenser. Then, trifluoroacetic acid (TFA, 20 ml) was added to the solution and the reaction was refluxed overnight. The solvent and excess TFA were removed by rotoevaporation to yield a yellow oil. The separation of the *exo* monomer was then performed according to reference 29. In order to obtain a highly pure monomer, the product was distilled under vacuum (1 mm hg) at 115 °C. A transparent solid was recovered. Yield = 12 g

Synthesis of norbornene-5-*exo*-methyl alcohol (*exo*-NBE-CH₂OH) In a drybox filled with nitrogen, LiAlH₄ (5g, 0.11 mol, 1.5 equiv) was added to 200 ml of anhydrous Et₂O in a 500 mL Schlenk flask. Outside the box, the flask was cooled to 4 °C and a solution of NBE-COOH (12 g, 0.07 mol, 1.0 equiv) in anhydrous Et₂O (50 ml) was added dropwise to the slurry under vigorous stirring. The reaction was then refluxed for 8 hours under nitrogen. The mixture was cooled down in an ice bath for 15 min., and then a saturated aqueous solution of ammonium chloride (100mL) was added slowly. The mixture was stirred for 30 min and filtered and the biphasic mixture was separated in a separatory funnel. The organic phase was dried for 4 hours on MgSO₄, filtered and evaporated by rotary evaporation. Finally, the product was distilled under vacuum (1 mm Hg at 95 °C) and by NMR the resulting product was found to be *exo* at more than 95%. Yield = 9 g

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 6.0-6.1 (m, 2H; -CH=CH), 3.68 (dd, *J* = 10.8, 6.2 Hz, 1H; -CHCH₂OH), 3.51 (dd, *J* = 10.3, 9.0 Hz, 1H; -CH₂OH) 2.8 (s, 1H, bridgehead), 2.7 (s, 1H, bridgehead), 1.67-1.59 (m, 1H; -CH(*endo*)CH₂OH bridge), 1.38-1.0 (m, 4H); ¹³C NMR (60 MHz, CDCl₃, δ) 136.5-137.0 (-CH=CH-), 67.5 (CH₂OH), 45.0 (bridge), 43.3 (bridgehead), 41.9 (bridgehead), 41.9 (CHCH₂OH), 29.7 (CH₂)

Copolymerization of *exo*-NBE-CH₂OH, NBE and ethylene The polymerizations were carried out in a stainless steel reactor (400 mL, Parr) at pressures of 100 psi. A typical

procedure for a terpolymerization follows. In a nitrogen filled glove box, 12 mg of catalyst **1** (2.0×10^{-5} mol), 10 g. of a solution of NBE in toluene (43 wt%) and 2 g. of *exo*-NBE-CH₂OH were added to 100 ml of toluene containing 2 mg of 2,6-di-*tert*butyl-4-methylphenol (BHT). The reagents were combined to the reactor which was sealed in the glove box. The reactor was then connected to a monitoring station outside the glove box, it was heated and pressurized, and the mixture was stirred with a four-blade impeller at 600 rpm. After 3 hrs of reaction time, the reactor was cooled down to room temperature and slowly depressurized. The polymer was precipitated in four volumes of acetone, collected by centrifugation, washed 3 times with acetone and dried under vacuum. The polymer was then dissolved in trichlorobenzene at 110 °C and poured in cold acetone and washed 3 times to remove all unreacted NBE and *exo*-NBE-CH₂OH. The ¹H NMR spectrum was used to determine the incorporation content of each of the monomer (details in Supporting Information section). ¹H NMR (600 MHz, T = 110 °C, C₂D₂Cl₄, δ): 3.4-3.5 (m, 2H, -CH₂OH), 2.0-2.1 (m, 2H, -CH₂CHCH₂OH), 1.7 (m, 2H, bridgehead), 1.6-1.5(m, 1H, -CH-CH₂OH), 1.5-1 (m, all other protons) IR (ATR): $\nu = 3342.6, 2915.2, 2851.1, 1706.6, 1463.6, 1361.0, 1028.3$.

Post-polymerization modification of the polymer

Mesylation of the polymer In a round bottom flask equipped with a condenser, a typical polymer (1 g.) was added at a mixture of THF (50 ml) and toluene (200 ml). Triethylamine (1.8 g) was then slowly added to this solution, followed by mesyl chloride (MsCl, 1 g). The solution was heated to reflux for 6 hours. The mixture was then concentrated down to 25 mL of solvent by rotary evaporation and it was precipitated in 250 ml of acetone. The polymer was washed 3 times and isolated by centrifugation. Yield = 0.8 g. ¹H NMR (600 MHz, T = 110 °C, C₂D₂Cl₄, δ): 4.0-4.1 (m, 2H, -CH₂OMs), 3.05 (s, 3H, -OSO₂CH₃), 2.05-2.15 (m, 2H, bridgehead), 1.95 (m, 1H, CHCH₂OMs), 1.7-1.1 (all other protons). IR (ATR): $\nu = 2924.2, 2866.3, 1456.3, 1360.7$ (m, S=O), 1260.0, 1176.2 (m, S=O), 802.8 (m, S-OR)

Thioacetylation of the polymer A solution of toluene (200 ml), DMF (50 ml) and potassium thioacetate (0.8 g.) were degassed for 1 hour with argon. The polymer (0.8 g) was then added and the reaction was refluxed for 12 hours under argon. The mixture was then concentrated

down to 25 mL of solvent using a rotary evaporation and it was precipitated in 250 ml of acetone. The polymer was washed 3 times with acetone and isolated by centrifugation. Yield = 0.8 g. ^1H NMR (600 MHz, T = 110 °C, mixture $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ pyridine- d_5 3:1 v:v, δ): 3.2 (m, 1H, $-\text{CHH}'\text{SCOCH}_3$), 2.6 (m, 1H, $-\text{CHH}'\text{SCOCH}_3$), 1.95 (m, 3H, SCOCH_3), 1.85-1.0 (all other protons). IR (ATR): ν = 2924.2 (m, CH_2 , stretch), 2866.3 (m, CH_2 , stretch), 1694.3 (m, C=O, thioacetate, stretch), 1456.3 (s, CH_2 , scissor), 1260.0 (m, CH_2 , scissor), 1099.8 (m, CH_2 -S thioacetate, stretch), 1018.7 (m CH_2 -S, thioacetate, stretch).

Sulfonation of the polymer In a round bottom flask, the polymer (0.8 g) was added to 2-propanol (250 ml), aqueous H_2O_2 30% v:v (85 ml) and acetic acid (170 ml). The resulting slurry was left at 65 °C for 12 hours. The mixture was then concentrated down to 25 mL of solvent by rotary evaporation and it was precipitated in 250 ml of acetone. The polymer was washed 3 times with acetone and isolated by centrifugation. Yield = 0.7 g. ^1H NMR (600 MHz, T = 110 °C, mixture $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ pyridine- d_5 3:1 v:v, δ): 10.9 (s, 1H, SO_3H), 3.3 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$), 2.0-2.1 (m, 2H, bridgehead), 1.7 (m, 1H, $-\text{CHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$), 1.6-1.0 (all other protons). IR (ATR): ν = 2924.2, 2866.5, 1739.5 (acetic acid), 1456.1, 1363.9, 1235.1-1029.5 (m, SO_3 , stretch),

Film formation

The polymer under its thioacetate form (120 mg.) was dissolved in a mixture of 1,2 dichlorobenzene (3 g.) and DMSO (3g.) or anisole (3 g.) at 110 °C or 150 °C respectively. The solution was casted in a petri dish and left for 4 days at room temperature. The film was removed from the petri dish and placed in a beaker where it was washed three times with methanol and then three times with acetone. Finally it was lifted from the beaker and air-dried. A solution of 2-propanol (15 ml), aqueous H_2O_2 30% v:v (5 ml) and acetic acid (10 ml) was added to the beaker and left for 4 days. The oxidative solution was changed every day. The film was separated from the solution and was washed 5 times with 2-propanol. It was dried at 70 °C for 2 days, and then pressed at 110 °C for 3 min. In certain cases (see below), the film was immersed in a solution of 2-propanol (15 ml), aqueous H_2O_2 30% v:v (5 ml) and acetic acid (10 ml) at 65 °C for 2 hours before conductivity measurements.

5.4 Results and discussion

The preparation of the membrane is outlined in Figure 5.1. The polymer is prepared by the terpolymerization of ethylene, NBE and 5-*exo* norbornene methyl alcohol (*exo*-NBE-CH₂OH), using a phosphine sulfonate catalyst (Figure 5.2). The choice of this catalyst is motivated by the observation that phosphine sulfonate catalysts offer unprecedented functional group tolerance for the copolymerization of a wide range of polar olefins with ethylene³⁰⁻⁴⁴ and most notably for the copolymerization of ethylene with norbornene.^{41,45-47}

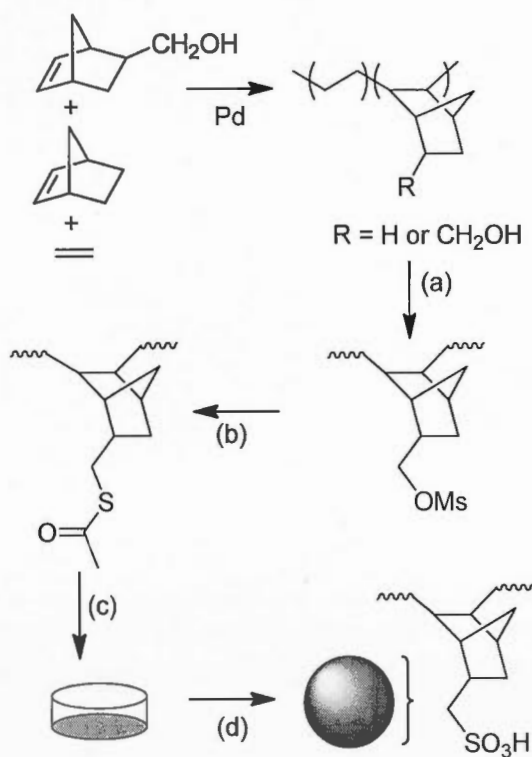


Figure 5.1 Preparation of the sulfonated PEM (a) Toluene, THF, MsCl, Et₃N, reflux, 6 h. (b) Toluene, DMF, potassium thioacetate, 115 °C, 12h, under Ar. (c) film casting from a solution in *o*-dichlorobenzene : anisole 1:1 w:w at 150 °C. (d) H₂O₂ 1.7 mol/L in H₂O:AcOH:PrOH 12%:36%:52% v:v:v. 4 days. For the nature of Pd catalyst, see Figure 5.2.

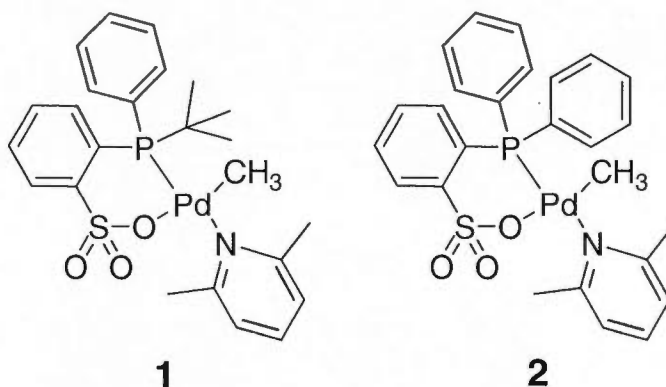


Figure 5.2 Pd phosphine sulfonate catalysts used in this study

Initial experiments aimed at preparing a norbornene monomer containing a SO_3H group. Since it has recently been demonstrated by the group of Tritto that the reactivity of *exo* monomers is greater than *endo* monomers,⁴⁷ our monomer synthetic scheme was devised so as to obtain norbornenes bearing a substituent exclusively in the 5-*exo* position. For this purpose, we started by the product of the Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and *tert*-butyl acrylate (Figure 5.3) which is mostly *endo* (> 90%), but can be epimerized under basic conditions to a 60:40 *endo:exo* mixture. Upon acid hydrolysis, the *endo* and *exo* carboxylic acids were obtained, and the *exo* acid was separated using the iodolactonization procedure reported by Manning et al.²⁹ Reduction of the *exo* carboxylic acid with LiAlH_4 yielded the *exo*-NBE- CH_2OH monomer, which was then transformed into 5-*exo*-norbornene methyl bromide via the Appel reaction. However, reaction of this halogenated monomer with Na_2SO_3 in a variety of conditions (in toluene under reflux, in water under reflux, in 1:1 v:v mixture of toluene and water under reflux, in the presence of a phase transfer catalyst) only led to the formation of a byproduct with no olefinic protons. The mesylate was also transformed into a thioacetate by nucleophilic substitution. Oxidation with H_2O_2 in isopropanol / acetic acid led to the formation of the sulfonic acid but with loss of the double bond, probably due to an epoxydation by an intermediate peracid. At this point, it was decided to polymerize the *exo*-NBE- CH_2OH and to transform the polymer into the

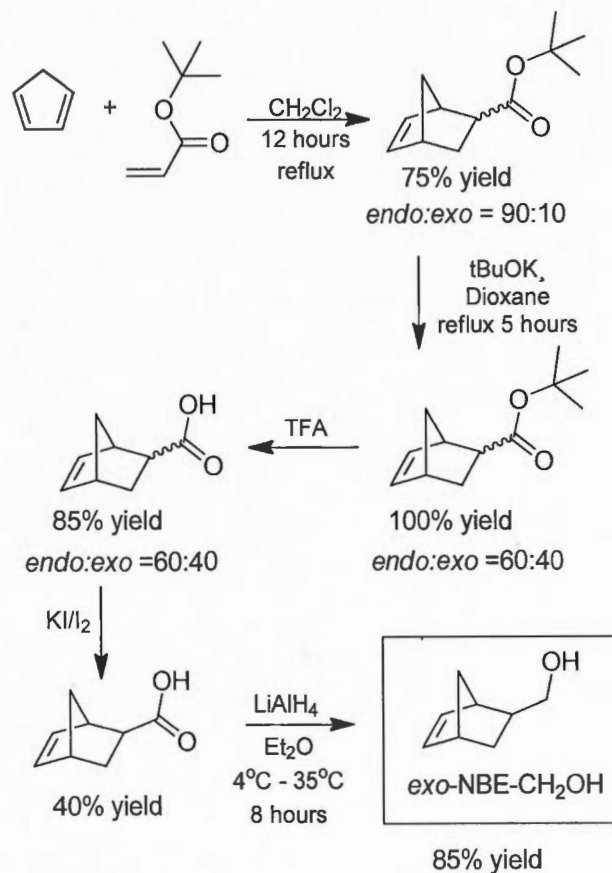


Figure 5.3 Synthesis of *exo*-NBE-CH₂OH

corresponding sulfonic acid. This choice was also justified by the recent report on the copolymerization of NBE with an *exo/endo* mixture of NBE-CH₂OH catalyzed by aryl sulfonate palladium catalysts, where it was shown that copolymers of ethylene and NBE-CH₂OH with insertions as high as 22 mol% could be prepared, albeit in low yield compared to copolymerizations of ethylene and norbornene performed under similar conditions.⁴⁷

Two catalysts, **1** and **2** (Figure 5.2), were tested for the terpolymerization of ethylene, NBE and *exo*-NBE-CH₂OH (Table 5.1). We have reported in the past that catalyst **1** is more active than **2** for the homopolymerization of ethylene,⁴² and accordingly, terpolymerizations performed with **1** tend to give higher yields (more than 1g of polymer vs less than 1g when performed with **2**). The composition of all the terpolymers (Table 5.1) was analyzed by ¹H

Table 5.1 Catalytic copolymerization of C₂H₄ with *exo*-NBE-CH₂OH and NBE^a

cat	[monomer] mol/L		yield g	polymer composition, ^b mol%			M _n ^c , g/mol	M _w ^c , g/mol	T _g ^d , °C	
	NBE-CH ₂ OH	NBE		C ₂ H ₄	NBE- CH ₂ OH	NBE				
1	1	0.05	0	2.4	96	4	0	8,100	18,600	cryst ^e
2	1	0.05	0	1.8	94	6	0	11,600	18,000	cryst
3	1	0.08	0	2.1	90	10	0	9,400	21,600	41
4	1	0.09	0.27	3.1	60	22	22	33,400	126,500	113
5	2	0.22	0.66	0.5	59	15	26	19,500	27,900	107
6	1	0.21	0.58	1.7	52	20	28	41,100	88,400	120
7	2	0.12	0.15	0.8	57	31	12	3,000	4,500	116
8	2	0.20	0.11	0.5	59	44	3	nd ^f	nd	nd

a. Polymerization conditions: Toluene:100 ml, PC₂H₄:6.7 atm, [Cat] = 20 μmol/L, T: 90°C, 3 hours

b. Molar composition of *exo*-NBE-CH₂OH determined by ¹H NMR at 110°C in C₂D₂Cl₄

c. Determined by GPC at 160 °C in trichlorobenzene.

d. Determined by DSC

e. No T_g detected (crystalline polymer)

f. Not determined because amount too low

NMR, using a procedure adapted from the method developed by Bergström et al.⁴⁸ (see supporting information). The level of ethylene incorporation is greater than 50% in all cases. Furthermore, by ¹³C NMR, no norbornene dyad could be detected. This is consistent with prior observations that phosphine sulfonate catalysts never allow two consecutive norbornene units (or functionalized norbornene units).⁴⁵⁻⁴⁷ Thus, polymers with low norbornene contents

are statistical (entry 1-3), whereas they tend to be alternating copolymers at high norbornene incorporations (entry 4-8).

Both catalysts seem to give similar incorporation levels (compare for example experiments 5 and 6), but catalyst **1** yields polymers of higher molecular weight. For the copolymerization of ethylene with the majority of polar monomers, the catalytic activity as well as the molecular weight of the polymer decreases drastically when more comonomers incorporations are reached. This is often attributed to a combination of factors: poisoning of the catalyst by the polar comonomer (σ -coordination), slow ethylene insertion subsequent to a comonomer insertion and propensity for an inserted comonomer to promote β -H elimination. In stark contrast, for NBE and *exo*-NBE-CH₂OH, there is no significant catalytic activity decrease, and the molecular weight of the polymer is greater for high comonomer incorporations (compare entry 1-3 to 4-8). In fact, from M_n and the molar composition of the polymers (Table 5.1), it is possible to calculate the degree of polymerization for each of the monomers (see Supporting Information). When prepared with catalyst **1**, the polymer chains always contain 280 +/- 40 ethylene units. Therefore, chain transfer occurs after 280 ethylene insertions ($k_p/k_{tr} = 280$), irrespective of the number of comonomer units inserted within the chain. This is consistent with the fact that β -H elimination does not occur after an inserted NBE (or substituted NBE). Indeed, albeit very small and unsuitable for quantification, resonances corresponding to CH₂=CH-R end groups were the only vinyl end groups observed by ¹H NMR. It is also interesting to notice that *exo*-NBE-CH₂OH is more reactive than NBE: for example when starting with near equal moles concentrations of NBE and *exo*-NBE-CH₂OH (entry 7), the polymer contains twice more moles equivalence *exo*-NBE-CH₂OH than NBE, and it is nearly devoid of NBE units when starting with twice more *exo*-NBE-CH₂OH than NBE (entry 8).

Polymers with low NBE and *exo*-NBE-CH₂OH incorporations are crystalline (entry 1-3), with melting points between 120 and 126°C, due to the presence of long C₂H₄ sequences along the chain. For entry 3, the polymer also contains an amorphous fraction of $T_g = 41^\circ\text{C}$. All other polymers are entirely amorphous, with T_g above 100°C, as expected for the T_g of an alternating copolymer of ethylene and norbornene.⁴⁶

The CH_2OH groups were transformed first into mesylate groups, then into thioacetate groups, and finally into sulfonic acid groups upon oxidation with aqueous hydrogen peroxide in a mixture of acetic acid and isopropanol for four days at room temperature (Scheme 1). The polymers were fully characterized by FTIR and ^1H NMR at all steps of the synthesis. The conversion from alcohol to mesylate was quantitative, as shown by the complete disappearance of the two resonances of the enantiotopic CH_2OH protons at 3.6 ppm in ^1H NMR and apparition of two resonances at 4.0 ppm for the enantiotopic $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$ protons. Similarly, the conversion of the mesylate to the thioacetate was found to be quantitative, as shown by the disappearance of the OSO_2CH_3 resonance at 3.0 ppm in ^1H NMR and the apparition of the CO stretch at 1694 cm^{-1} for the thioacetate by FTIR. Finally, the conversion of the thioacetate to the sulfonic acid was also complete, as shown by the disappearance of the CO stretch of the thioacetate and apparition of peaks characteristic of the sulfonic acid in ^1H NMR (3.2 ppm for $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, 10.8 ppm for SO_3H). The FTIR of the resulting polymer contained bands characteristic of the sulfonic acid at 1235.1 and 1029.5 cm^{-1} , but also an intense band at 1739 cm^{-1} which may be attributed to residues of acetate or acetic acid from the solvent (possibly in conjunction with water fundamental bending). Importantly, at this stage, the transformation of the thioacetate to sulfonic acid was performed on polymers in their powder form.

Sulfonated polymers with low SO_3H contents (polymers 1-3) resisted redissolution once dried. This behavior was already encountered for crystalline polyethylenes containing low amounts of COOH groups and was attributed to the presence of intramolecular H-bonds.⁴⁹ Polymers containing higher amounts of SO_3H (polymers 4-8) were soluble in 1:1 v:v mixture of o-dichlorobenzene and DMSO at 140°C , however the resulting films were very brittle and could not be handled without the formation of cracks. Thus, membranes were cast with the thioacetate polymer (Figure 5.1). The membranes were prepared by casting at 150°C a solution of the thioacetate polymer dissolved in a 1:1 w:w mixture of anisole and dichlorobenzene. This procedure was found to generate free-standing films devoid of cracks. The membranes were then sulfonated by treatment with aqueous hydrogen peroxide in a mixture of isopropanol and acetic acid for four days at ambient temperature. The FTIR spectra of the polymer sulfonated in the powder form and under the form of a membrane

were found to be identical. Accordingly, this green oxidation method which does not employ corrosive sulfonating reagents (such as chlorosulfonic acid) allows the quantitative conversion of the thioacetate into sulfonic acid in the membrane. However the membranes containing more than 25% SO₃H were brittle and difficult to handle. Thus, for conductivity measurements, only membranes containing 15 to 20% SO₃H groups were selected as they lead to visually defect-free films which are easily manipulated.

At room temperature, the water uptake (W_{up}) of the membranes formed with polymers 4-6 was very low (less than 5% w:w), even after being immersed in water for two weeks at room temperature. Swelling of the membrane of polymer 5 was measurable (Table 2) only after immersion in water for 3 hours at 80°C, with W_{up} values which are close to those of Nafion. Thus, as expected, the hydrophobic norbornene backbone offers a significant barrier to water permeation. The ion exchange capacity of the ionomer 4, as measured by NaOH titration, was found to be 0.13 meq g⁻¹ which is significantly lower than the theoretical value (2.5 meq g⁻¹) calculated from the SO₃H molar content. This suggests that NaOH titration, performed at room temperature, only quantified accessible SO₃H groups, whereas most other SO₃H groups are buried in the hydrophobic matrix. The membranes also offer excellent thermal stability, with less than 5 wt% decomposition at 300 °C for polymer 4 and 10% weight loss due to dehydration (15 mol% SO₃H = 22 wt% of the polymer), as measured by thermal gravimetric analysis performed in air (see supporting information). Thus, no significant decomposition of the sulfonic groups occurs below 300 °C.

Table 5.2 summarizes the transport properties of polymers 4 and 5. Proton conductivity measurements were carried using two different conductivity cells: cross-section (through plane) conductivity as a function of the temperature from 60 to 120 °C at 98% RH (vapor phase) using a setup similar to the one reported by Casciola,⁵⁰ and in-plane proton conductivity using a four-point probe setup^{3,51} either on membranes immersed in liquid water at room temperature or on membranes exposed to 98% RH water vapors up to 80 °C. The conductivities were found to depend on membrane conditioning before measurements. Initially, the sulfonation was performed by immersing the membrane in a 2.2 mol/L H₂O₂ solution in a water, ⁱPrOH and AcOH mixture at 25 °C, using the same procedure as the one developed for polymers in their powder form. At this stage, the in-plane conductivity for

polymer 4 (resp. 5) immersed in water was 0.32 (resp. 1.2) mS cm⁻¹. When the membrane was further conditioned with the H₂O₂ solution in a mixture of water, ⁱPrOH and AcOH at 65 °C for 2 hours, the conductivity increased up to 1.1 mS cm⁻¹ (resp. 2.0) for polymer 4 (resp. 5). We infer that this improvement was due to the more extensive hydration of the ionomer plastified by the aqueous organic solvent at this temperature, as shown by the appearance of a large water band at 3400 cm⁻¹ in FTIR.

Table 5.2 Transport properties of polynorbonene based ionomers

Polymer	SO ₃ H mol%	IEC ^b , mmolg ⁻¹	Wup ^c , wt%	Conductivity ^a mS cm ⁻¹				
				vapor phase (98% RH)				liquid water
				Through plane		In-plane		In-plane
				80 °C	110 °C	25 °C	80 °C	25 °C
4	15	nd ^d	nd	nd	nd	nd	nd	1.1
5	22	0.22	18.4	0.40	0.55	0.3	1.4	2.0

^a Determined on films immersed 4 days at 25 °C followed by 2 hours at 65 °C in the oxidative solution.

^b Determined by titration

^c Water uptake from dry membrane to water soaked after 3 hours at 80°C

^d not determined - resistance too high to perform an accurate conductivity measurement

The in-plane resistance of polymer 4 exposed to water vapors (and not immersed in water) was very high and no reliable data could be recorded with the current conductivity cell. This is understandable as ionomers are known to absorb less water from vapor phase than from liquid water, even at 100% RH.⁵² Therefore, it appears that 15 mol% of SO₃H groups are not

sufficient to ensure measurable proton conductivity with our setup. For polymer 5 (22 mol% SO_3H), the conductivity increases with temperatures up to 110 °C, as expected for an ion conducting material (Fig. 5.4). The conductivity started to decrease above 120 °C, probably due to the dehydration occurring at high temperature. For Nafion, using the same procedure, the conductivity started to decrease above 90 °C (see Supporting Information). The in-plane conductivity is higher than the through plane one, as observed by others for Nafion and other ionomers.⁵³ This difference is often attributed to an anisotropic morphology of the membrane, though in this work the degree of anisotropy might be overestimated as a two probe method was used for the through plane measurements. Furthermore, it is well known that the quality of the contact between the electrodes and the membrane affects the cell resistance and we cannot exclude that the presence of residual rugosity on the membrane surface, even after the hot-pressing procedure, is responsible for the discrepancy between in plane and through plane measurements. In any case, by using an Arrhenius plot (Fig. 1) it was possible to estimate the activation energy, E_a , for the proton conduction. The E_a was found to be 0.14 eV which is slightly higher than the value reported for Nafion (0.10 eV)⁵⁴ indicating that, as in the case of Nafion, conduction occurs in hydrated channels rich in sulfonic acids which are microphase separated from hydrophobic polymer.

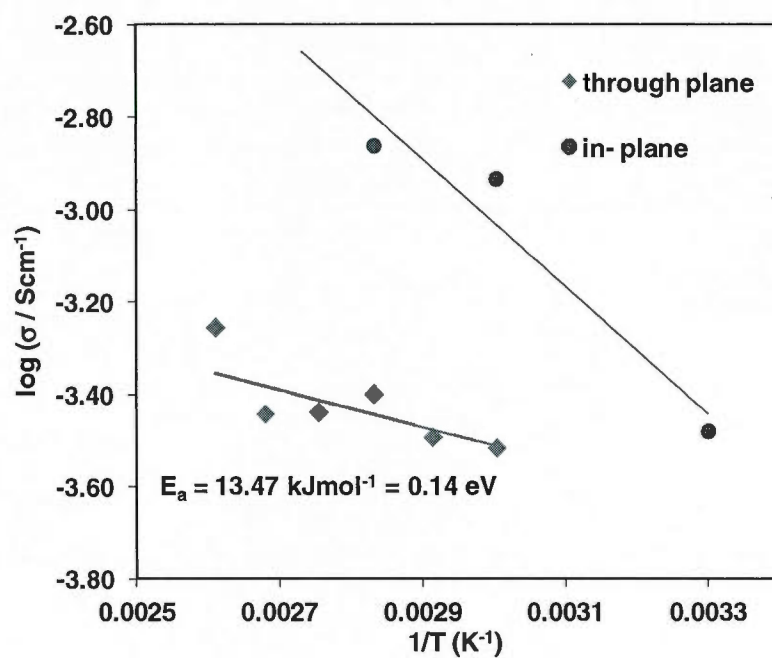


Figure 5.4. Arrhenius plot for in-plane and through-plane proton conductivity (polymer 5). For the in-plane conductivity, the activation energy was not derived, due to the imprecision encountered for measurements performed below 40 °C (high resistance).

5.5 Conclusion

The discovery of novel PEM membranes for fuel cells must be guided by a set of stringent constraints: the sulfonated polymers offer high ionic conductivity and low W_{up} at usage temperature (in order to maintain mechanical properties of the membranes). Furthermore, they must be thermally and chemically stable. Last, their synthesis must be economically viable. Although their conductivity is lower than Nafion, the membranes based on sulfonated polynorbornene fulfill many of these requirements, as they are chemically and thermally stable and they are very hydrophobic. Furthermore, their conductivity increases up to 110°C which suggests that water does not act as a significant plasticizer of the polymer. Last, the sulfonation procedure we developed for them, using a mixture of non-toxic solvents (hydrogen peroxide, isopropanol and acetic acid), makes it an interesting green alternative to usual sulfonation procedures. Future work will aim at increasing the conductivity of these membranes, for example by designing a tether between the norbornene and the sulfonic acid which will further increase the separation between the sulfonic acid and the polymer backbone, and also by increasing the acidity of the sulfonic acid.

Supporting informations (APPENDICE D)

Supporting Information. Experimental data including synthesis procedures, NMR and IR spectra, GPC chromatograms, TGA thermograms, and conductivity measurements for Nafion. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>

Acknowledgements

JCD thank NSERC for a doctoral fellowship.

5.6 Notes and references

- (1) Hickner, M. A.; Ghassemi, H.; Kim, Y. S.; Einsla, B. R.; McGrath, J. E. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4587–4612.
- (2) Schmidt-Rohr, K.; Chen, Q. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 75–83.
- (3) Zhang, H.; Shen, P. K. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2780–832.
- (4) Perrot, C.; Gonon, L.; Marestin, C.; Morin, A.; Gebel, G. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 493–502.
- (5) Essafi, W.; Gebel, G.; Mercier, R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1431–1440.
- (6) Marestin, C.; Gebel, G.; Diat, O.; Mercier, R. *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *216*, 185–258.
- (7) Mader, J. A.; Benicewicz, B. C. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6706–6715.
- (8) Yang, Y.; Shi, Z.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1678–1681.
- (9) Cheng, T.; Peckham, T. J.; Yang, Y.; Holdcroft, S.; Blanco, M.; Wilkinson, D. P.; Xie, Z.; Song, C.; Zhang, J. *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance*; Wilkinson, D. P., Ed.; CRC Press/Taylor & Francis, 2010; p. 446.
- (10) Chauveau, E.; Marestin, C.; Martin, V.; Mercier, R. *Polymer* **2008**, *49*, 5209–5214.
- (11) Perrot, C.; Gonon, L.; Marestin, C.; Gebel, G. *J. Membr. Sci.* **2011**, *379*, 207–214.
- (12) Yu, T. H.; Sha, Y.; Liu, W.-G.; Merinov, B. V.; Shirvanian, P.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19857–63.

- (13) Rikukawa, M.; Sanui, K. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1463–1502.
- (14) Sherazi, T. A.; Ahmad, S.; Kashmiri, M. A.; Kim, D. S.; Guiver, M. D. *J. Membr. Sci.* **2009**, *333*, 59–67.
- (15) Serpico, J. M.; Ehrenberg, S. G.; Fontanella, J. J.; Jiao, X.; Perahia, D.; McGrady, K. A.; Sanders, E. H.; Kellogg, G. E.; Wnek, G. E. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5916–5921.
- (16) Kim, H. K.; Zhang, M.; Yuan, X.; Lvov, S. N.; Chung, T. C. M. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2460–2470.
- (17) Kostalik, H. a.; Clark, T. J.; Robertson, N. J.; Mutolo, P. F.; Longo, J. M.; Abruña, H. D.; Coates, G. W. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7147–7150.
- (18) Robertson, N. J.; Kostalik, H. a.; Clark, T. J.; Mutolo, P. F.; Abruña, H. D.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3400–4.
- (19) Blank, F.; Janiak, C. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 827–861.
- (20) Berron, B. J.; Payne, P. A.; Jennings, G. K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7707–7714.
- (21) Fei, S.-T.; Wood, R. M.; Lee, D. K.; Stone, D. a.; Chang, H.-L.; Allcock, H. R. *J. Membr. Sci.* **2008**, *320*, 206–214.
- (22) Santiago, A. a.; Vargas, J.; Tlenkopatchev, M. a.; López-González, M.; Riande, E. *J. Membr. Sci.* **2012**, *403-404*, 121–128.
- (23) Santiago, A. a.; Vargas, J.; Cruz-Gómez, J.; Tlenkopatchev, M. a.; Gaviño, R.; López-González, M.; Riande, E. *Polymer* **2011**, *52*, 4208–4220.
- (24) Vargas, J.; Santiago, A. A.; Tlenkopatchev, M. A.; Gaviño, R.; Laguna, M. F.; López-González, M.; Riande, E. *Macromolecules* **2007**, *40*, 563–570.

- (25) Bishop, J. P.; Register, R. a. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2011**, *49*, 68–79.
- (26) Wang, X.; Hu, J.; Hu, T.; Zhang, Y.; Chen, Y.; Zhou, W.; Xiao, S.; He, X. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123*, 3225–3233.
- (27) Liu, S.; Chen, Y.; He, X.; Chen, L.; Zhou, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 1166–1175.
- (28) Zhang, J.; Xie, Z.; Zhang, J.; Tang, Y.; Song, C.; Navessin, T.; Shi, Z.; Song, D.; Wang, H.; Wilkinson, D. P.; Liu, Z.-S.; Holdcroft, S. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 872–891.
- (29) Drent, E.; van Dijk, R.; van Ginkel, R.; van Oort, B.; Pugh, R. I. *Chem. Commun.* **2002**, 744–745.
- (30) Nakamura, A.; Ito, S.; Nozaki, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5215–44.
- (31) Ito, S.; Munakata, K.; Nakamura, A.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14606–7.
- (32) Guironnet, D.; Roesle, P.; Runzi, T.; Gottker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 422–423.
- (33) Ito, S.; Kanazawa, M.; Kuroda, J. I.; Okumura, Y.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1232–1235.
- (34) Bouilhac, C.; Mecking, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3589–3590.
- (35) Weng, W.; Shen, Z.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15450.
- (36) Luo, S.; Vela, J.; Lief, G. R.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8946.
- (37) Nozaki, K.; Kusumoto, S.; Noda, S.; Kochi, T.; Chung, L. W.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16030–42.

- (38) Skupov, K. M.; Marella, P. R.; Simard, M.; Yap, G. P. A.; Allen, N.; Conner, D.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2033–2038.
- (39) Skupov, K. M.; Hobbs, J.; Marella, P.; Conner, D.; Golisz, S.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6953–6963.
- (40) Daigle, J.; Piche, L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1760–1762.
- (41) Piche, L.; Daigle, J.-C.; Rehse, G.; Claverie, J. P. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3277–85.
- (42) Piche, L.; Daigle, J.-C.; Poli, R.; Claverie, J. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4595–4601.
- (43) Borkar, S.; Newsham, D. K.; Sen, A. *Organometallics* **2008**, *27*, 3331–3334.
- (44) Skupov, K. M.; Marella, P. R.; Hobbs, J. L.; McIntosh, L. H.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4279–4281.
- (45) Liu, S.; Borkar, S.; Newsham, D.; Yennawar, H.; Sen, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 210–216.
- (46) Ravasio, A.; Boggioni, L.; Tritto, I. *Macromolecules* **2011**, 4180–4186.
- (47) Manning, D. D.; Strong, L. E.; Hu, X.; Beck, P. J.; Kiessling, L. L. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 11937–11952.
- (48) Bergstrom, C. H.; Sperlich, B. R.; Ruotoistenmaki, J.; Seppala, J. V. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1998**, *36*, 1633–1638.
- (49) Kryuchkov, V. a; Daigle, J.-C.; Skupov, K. M.; Claverie, J. P.; Winnik, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15573–9.
- (50) Alberti, G.; Casciola, M.; Massinelli, L.; Bauer, B. *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 73–81.

- (51) Zhang, Z.; Désilets, F.; Felice, V.; Mecheri, B.; Licoccia, S.; Tavares, A. C. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9176–9187.
- (52) Kreuer, K.-D.; Paddison, S. J.; Spohr, E.; Schuster, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4637–78.
- (53) Soboleva, T.; Xie, Z.; Shi, Z.; Tsang, E.; Navessin, T.; Holdcroft, S. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *622*, 145–152.
- (54) Eikerling, M.; Kornyshev, J. *Electroanal. Chem.* **2001**, *502*, 1–14.

CHAPITRE VI

CONCLUSION ET PERSPECTIVE

6.1 Généralités

Avant le début de mon travail, seuls quelques groupes avaient travaillé sur la synthèse de copolymères polaires par le système catalytique utilisé ici.³⁵ Cependant, les matériaux produits servent seulement à illustrer l'activité de cette nouvelle famille de catalyseurs et à faire la démonstration de sa versatilité. Aucun de ces polymères n'avait été élaboré pour préparer un matériau précis, il n'existait que très peu d'exemples d'architecture de polymère fonctionnel préparé à partir de ces catalyseurs. Nos travaux font la démonstration que ces catalyseurs de la famille des phosphines sulfonates de palladium permettent ainsi d'élaborer des polyéthylènes linéaires incluant la synthèse des monomères fonctionnels à même la chaîne polymérique.

Au niveau industriel, le polyéthylène est fonctionnalisé par greffage radicalaire lors d'un procédé d'extrusion réactive ou durant un procédé de synthèse de polymérisation radicalaire. Il a déjà été démontré, en introduction, tous les désavantages que ces procédés impliquent. Ainsi, il est impossible de procéder à une postmodification contrôlée du polyéthylène (pas de contrôle sur le nombre des sites de modification, type de fonctions, etc). Dans ce travail, il a été démontré comment des matériaux fonctionnels innovants qui incorporent les propriétés physico-chimiques uniques du polyéthylène (cristallinité, résistance chimique et mécanique, etc) peuvent être préparés par catalyse avec des phosphines sulfonates de palladium. Le système catalytique limite les réactions parasites indésirables et qui altèrent la structure du polymère. De plus, ce procédé est plus sécuritaire que les procédés radicalaires industriels.³²

Néanmoins, cette technique possède des limitations inhérentes dues au coût du catalyseur et à la faible productivité de la réaction. En effet, l'utilisation du palladium comme métal de base augmente de beaucoup le coût du procédé. Cette avenue peut être viable dans le cas d'une

productivité élevée en polymère (le polymère n'est contaminé que par des ppm de métal qu'il n'est pas nécessaire de recycler) ou d'un prix de vente onéreux des matériaux produits. D'un point de vue fondamental, il a été clairement démontré que les catalyseurs de type phosphine sulfonate de palladium sont hautement polyvalents et que les polymères linéaires formés exhibent des propriétés uniques, difficilement reproductibles par un autre procédé. Le développement d'un catalyseur sulfonate à base de nickel, de cuivre ou de ruthénium qui soit actif pour la copolymérisation des monomères polaires aiderait substantiellement à contrer le désavantage lié au coût. Pour l'instant les catalyseurs à base de nickel existants génèrent des oligomères et n'insèrent pas d'acrylates.¹³⁰ En ce qui concerne le cuivre, des travaux ambigus des années 2000 existent, mais il est probable qu'il s'agit d'une polymérisation radicalaire.¹³² D'ailleurs, il faut noter que la microstructure des polymères obtenus avec les catalyseurs au cuivre n'est que rarement étudiée.

6.2 Perspective concernant la cyclopolymérisation

L'étude de la cyclopolymérisation de l'éthylène avec l'acrylate d'allyle est un moyen simple et efficace pour éclaircir le mécanisme de copolymérisation avec des monomères polaires dans les conditions réelles du procédé. En effet, les structures bien définissables et facilement identifiables par RMN et FTIR permettent de connaître le rapport des types d'insertion 2,1 et 1,2, mais aussi de connaître la séquence préférentielle d'insertion du monomère polaire de type allyle ou acrylate par le catalyseur. En comparaison avec une technique classique d'étude mécanistique comme la RMN à basse température⁸⁶, notre méthode reproduit fidèlement les conditions de polymérisation. La structure du catalyseur est aussi directement prise en compte dans le comportement mécanistique, un paramètre qui est difficilement insérable dans les calculs DFT à cause de la complexité des ligands décorant le catalyseur.⁸⁴ Cet article permet de corroborer de façon expérimentale les calculs DFT effectués par le groupe de Mecking. Ce groupe a démontré que l'encombrement stérique au niveau du site de coordination du catalyseur dicte le type d'insertion de l'acrylate, 2,1 pour un site peu encombré et 1,2 pour un site encombré.¹³³ De plus, il a été clairement démontré qu'une concentration importante en monomère polaire dans le milieu réactionnel favorise

l'incorporation de monomère polaire au détriment de la masse molaire du polymère et accentue la formation de bout de chaîne insaturée cyclique.

Éventuellement, cette méthode serait un moyen viable pour évaluer le mécanisme d'insertion des acrylates ou d'allyles pour d'autres catalyseurs permettant la polymérisation de type coordination-insertion. Si nous poussons plus loin la réflexion, cette technique rend possible l'étude de l'insertion de tout type de monomères polaires. Le seul facteur reste la tension de cycle qui pourrait être créée par une structure à plus de 8 carbones. Il suffit de synthétiser des monomères ayant deux liaisons doubles en alpha et oméga afin de former des cycles polymériques facilement identifiables par des méthodes. La figure 6.1 expose deux monomères diènes pouvant être élaborés pour des études en régiochimie de polymérisation. Par exemple, afin d'évaluer la différence de réactivité entre un acétate vinylique et un acrylate, il faudrait synthétiser le composé A. Le composé B pourrait servir à évaluer la différence de réactivité d'un acétate vinylique et d'un éther vinylique. Le composé A formerait possiblement des cycles à 7 ou 8 membres et le composé B à 6 et 7 membres. La formation cyclique de type lactone est facilement identifiable par RMN et FTIR, ce qui facilite l'analyse structurale.

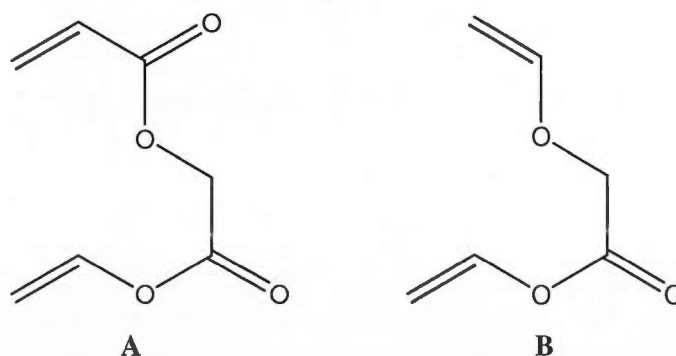


Figure 6.1 Monomères bi-insaturés A et B.

6.3 Formation de nouveaux ionomères

La formation de polymère fonctionnel à base d'anhydride carbique est prometteuse parce que le monomère est disponible commercialement et à faible coût. Les rendements de polymérisation sont acceptables et le matériau peut facilement être modifié en présence d'alcool, d'amine ou d'eau. Cette fonction réactive permet d'aisément postmodifier le polymère. Par exemple, il serait possible de créer un nouveau type d'ionomère ayant un cation monovalent, bivalent ou tétravalent comme site de réticulation (figure 6.2).

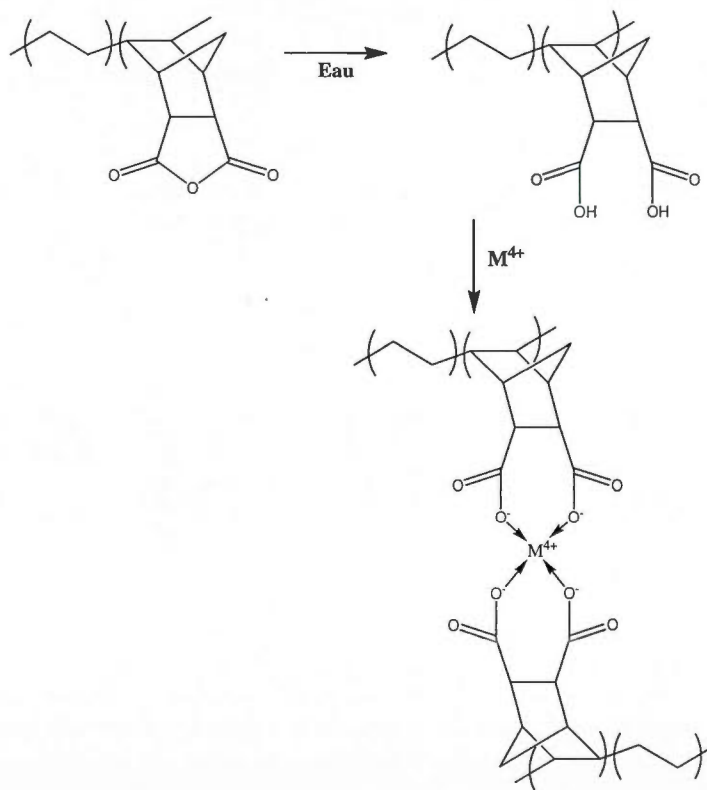


Figure 6.2 Formation d'un ionomère carbique avec un ion tétravalent.

La présence d'unités norbornène dans le polymère permet de briser la cristallinité du polymère. Il a déjà été démontré qu'il était possible de faire des revêtements organiques à

partir de poly(éthylène-co-norbornène) à cause des propriétés d'adhésion et de résistance mécanique accentuées par le norbornène en comparaison aux poly(éthylène) purs.¹⁰⁹ Aussi, il serait possible de former un nouveau matériau réticulé par quatre points d'ancrage. Celui-ci aurait sûrement une grande résistance à la dégradation et aux agresseurs chimiques.

L'anhydride maléique est déjà utilisé comme greffon sur des polypropylènes afin d'augmenter la compatibilité de charges minérales, de pigments, d'additifs ou de permettre la réticulation. Cependant, ce greffage se fait par procédé radicalaire pouvant provoquer la scission des chaînes de polymères et altérer ses propriétés physiques.¹³⁴ Des applications similaires pourraient être envisagées pour les copolymères d'éthylène-anhydride maléique, mais avec le double avantage d'éviter une étape souvent dispendieuse de postpolymérisation et de ne pas altérer la distribution des masses molaires.

6.4 Modèle pour la cristallisation du polyéthylène

De même, les procédés industriels de réticulation du polyéthylène sont faits dans la majorité des cas à l'état fondu avec des amorceurs radicalaires qui attaquent les liaisons CH du polymère. Le contrôle du nombre de réticulations sur la structure polymérique est quasi-inexistant.⁸ Le procédé que nous avons proposé palie ces problèmes par un contrôle aisé du nombre de sites de réticulations grâce à la polymérisation catalytique. De plus, ce procédé se déroule à une température plus basse. Ainsi, le polymère est sous sa température de fusion, ce qui permet de conserver l'intégrité des cristallites. Les phases amorphes et intermédiaires sont celles qui sont réticulées à cause de la plus grande diffusion des vapeurs dans celles-ci. Ce matériau permet une modification de la cristallinité après la réticulation par simple recuit. Il a été démontré qu'il était possible de former un polymère totalement amorphe (moins de 10% de cristallinité), mais qui ne fondait pas à cause de la présence de réticulations. Étant donné la propension du polyéthylène à cristalliser, ce matériau devrait être intéressant pour les physico-chimistes qui désirent étudier la cristallisation du polyéthylène. Par exemple, Mowry et Rutledge¹³⁵ ont démontré par simulation atomistique que du polyéthylène amorphe 40 °C sous son point de fusion mettait environ 50 ms pour cristalliser. Néanmoins, ces prédictions ne sont pas accompagnées à ce jour de mesures expérimentales. Aussi, on

pourrait imaginer d'utiliser un système similaire au nôtre, mais dans lesquels la cristallisation peut être activée ou annihilée par activation photochimique. Par exemple, à la place de l'hydrazine, le 1,3-diamino cyclobutane pourrait être utilisé pour réticuler le polymère. Une fois fondu, le polymère resterait à l'état amorphe, même à des températures de surfusion importantes. En présence de lumière UV intense, le cyclobutane se photodissocie en deux molécules, rompant ainsi les doubles liaisons, et permettant d'étudier la cristallisation.

Ce polymère réticulé a aussi été un matériau utile afin de démontrer la capacité de la RMN solide à quantifier adéquatement les différentes phases dans le copolymère pendant toutes les étapes du procédé. Cet outil permet de corroborer les résultats de la DSC. Les mesures de relaxation par RMN ont aussi permis d'établir que les mouvements du polymère réticulé étaient de l'ordre de la milliseconde (en utilisant des séquences WISE qui n'ont pas été présentées dans ce manuscrit). On voit donc que les résultats de Mowry et Rutledge sont étonnants, parce qu'un temps caractéristique de 40 ms est nécessaire pour former la cristallite au complet, mais les mouvements de quelques atomes de la chaîne, mesurés par RMN, prennent quelques millisecondes. Aussi, le système qui a été présenté semble bien se prêter à l'étude de la dynamique des chaînes de polymères, un travail qui pourrait se faire en collaboration avec des équipes de physico-chimistes.

6.5 Amélioration de la conductivité des membranes

Finalement, nous avons présenté une méthode permettant d'élaborer des polymères à base de norbornènes sulfonés pour des piles à combustible. Ce travail a permis d'élaborer une méthode de synthèse organique du monomère permettant de produire une quantité adéquate de monomères sulfonés. De plus, les conditions de polymérisation optimales afin de former un film ainsi qu'une étude des copolymères et terpolymères ont été rapportées. Les conditions de mise en forme acceptables ont été mises au point et ont permis d'avoir des mesures de conductivités protoniques sur le plan à température ambiante et par le plan entre 60 °C et 120 °C. Ces paramètres pourront servir à élaborer d'autres polymères conducteurs à base de norbornène et d'éthylène. Ce projet a été complexe à bien des égards, notamment à cause des défis de synthèses par rapport à la formation du monomère, à la polymérisation

puis à la post-fonctionnalisation du polymère. Les défis rencontrés pour la synthèse du monomère ont été multiples. De très nombreux essais inféconds ont été faits, et comme souvent dans ce cas, n'ont pas été rapportés dans la publication. D'abord, la réaction directe de Diels-Alder entre l'acide vinyle sulfonique et le cyclopentadiène n'avait jamais été réalisée. Plusieurs essais infructueux ont mené à la conclusion qu'une autre voie devait être envisagée. Ainsi, l'utilisation de l'acrylate de *tert*-butyle comme dièneophile a été privilégiée. L'utilisation de cet acrylate a permis d'élaborer une méthode afin de former et séparer un monomère complètement sous la forme *exo*. La forme *exo* est plus active en copolymérisation catalytique pour le norbornène sous la forme alcool.¹⁰ Par la suite, la formation du monomère norbornène portant un acide sulfonique en groupe pendant a été abandonnée à cause de la formation d'un oxirane au niveau de la liaison double lors de la synthèse ou d'une réaction de polycondensation lors de la purification en milieu aqueux acide du monomère. La sulfonation du norbornène sur le polymère a plutôt été privilégiée.

Il a aussi fallu trouver la bonne ``recette`` de polymérisation. Il était important d'avoir une quantité suffisante de norbornènes incorporés dans la chaîne de polymère pour briser la cristallinité du polyéthylène, favoriser la formation d'un film transparent et augmenter la résistance thermique du polymère.¹¹ Une quantité trop grande de norbornène incorporé peut cependant rendre le film trop cassant. Ainsi, les segments CH₂ sont aussi très importants afin de garder une flexibilité dans le polymère et contrôler la transition vitreuse. Un dernier paramètre à observer était la présence suffisante de fonctions acides dans le polymère pour favoriser une bonne conductivité protonique tout en évitant de sacrifier le rendement du procédé de polymérisation. En effet, une concentration élevée de monomères polaires cause une dépression importante du rendement en polymère. Étant donné qu'il y a post-fonctionnalisation (3 étapes), il a fallu prévoir des pertes lors de la purification du polymère à chaque étape afin d'avoir suffisamment de polymère pour former un film et pour procéder à toutes les caractérisations nécessaires. De plus, la trop forte concentration de fonctions alcools (plus que 30% mol) dans le polymère empêche la formation d'une membrane flexible lors de la mise en forme. En effet, la concentration de fonctions acides engendre la formation de ponts hydrogènes lors de l'évaporation du solvant : ceux-ci causent des fissures dans le film formé. Dans un projet futur, il faudrait élaborer un polymère ayant une plus longue

chaîne carbonée afin de séparer adéquatement la fonction acide de la chaîne principale de polymère. Cette stratégie permettra de former des domaines amorphes et rigides bien distincts lors de la formation d'un film.¹³⁶ Ainsi, les protons circuleront dans des canaux de basse Tg qui seront enchâssés dans une phase continue rigide (haute Tg). Ceci permettra d'augmenter la conductivité tout en préservant les propriétés mécaniques et thermiques du polymère. L'allongement de la chaîne avec l'acide sulfonique à son bout pourrait, aussi d'une part, augmenter la capacité de la membrane à absorber de l'eau, mais aussi permettre d'insérer plus de fonctions acides pour augmenter la conductivité. La proximité du corps hydrophobe avec les groupements acides provoque la création des clusters hydrophobes emprisonnant les fonctions acides, diminuant ainsi la conductivité.¹³⁷ Une étape de post-fonctionnalisation du polymère afin de prolonger la chaîne pendante est envisagée. Il serait possible d'oxyder la fonction alcool en aldéhyde et par la suite de procéder à une réaction de Wittig avec un ylure portant l'espaceur fonctionnel.

APPENDICE A

SUPPORTING INFORMATION FOR

« PROBING THE REGIOCHEMISTRY OF ACRYLATE CATALYTIC INSERTION POLYMERIZATION VIA CYCLOCOPOLYMERIZATION OF ALLYL ACRYLATE AND ETHYLENE »

Jean-Christophe Daigle, Laurence Piche, Alexandre Arnold and Jerome P. Claverie

ACS Macro Letters, 2012, 343-346

Synthesis of poly(E-co-AIA)

Experimental Section

General. All manipulations for the synthesis of catalysts were done under argon using standard Schlenk techniques. Ligand **1** (2-[bis(2-methoxyphenyl)-phosphanyl]-4-benzenesulfonic acid and ligand **2** (2-[bis(phenyl)-phosphanyl]-4-benzenesulfonic acid and catalysts **1** and **2** were prepared and characterized according to the literature (reference 2). Solvents was purified by distillation over CaH₂ and degassed using three freeze-pump-thaw cycles and kept over activated molecular sieves. Allyl acrylate (AIA) was purified by vacuum distillation at 1 mm of Hg and 30°C over CaH₂. The AIA was recovered at -78°C and degassed using three freeze-pump-thaw cycles. It was kept at -30°C in the glove box for the rest of the experiments.

Polymerization procedures. Depending on the volume of solvent and reaction pressure, polymerizations were carried out in a stainless steel reactor (400 mL or 100 mL, Parr) at pressures comprised between 100 and 300 psi. In a N₂ filled glove box, all reagents were combined in the reactor. The reactor was then connected to a monitoring station outside the drybox, it was heated to the desired temperature, and the mixture stirred with a four-blade impeller at 400 or 800 rpm.

Typical procedure for A1A copolymerization. In the vessel, 12 mg of catalyst **1** (2.0×10^{-5} mol) and 5 g of A1A were added to 145 ml of toluene containing 2 mg of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT). After 23 hrs of reaction time at 85°C under 300 psi of ethylene pressure, the reactor was cooled down to room temperature and slowly depressurized. The polymers were precipitated in four volumes of methanol, collected by centrifugation or filtered, washed 3 times with methanol and dried under vacuum.

Characterization

GPC. The molecular weight distributions were determined by gel permeation chromatography (GPC) using a Viscotek HT GPC equipped with triple detection operating at 160 °C. The eluent was 1,2,4-trichlorobenzene, and separation was performed on three PolymerLabs Mixed B(-LS) columns. The dn/dc of pure linear polyethylene was found to be 0.106 mL/g at this temperature. Owing to the fact that the copolymers have low incorporations in polar monomer, their dn/dc was approximated to the one of pure PE.

FTIR. The solid polymers FTIR spectra were recorded on a Nicolet 6700 Spectrometer equipped with Smart ATR accessory (ThermoSci).

NMR. All spectra were recorded on a Varian Inova 600 (Varian, Walnut Creek, CA, USA) spectrometer operating at frequencies of 599.95 MHz for ¹H and 150.89 MHz for ¹³C. A1A polymers were solubilised in tetrachloroethane-d₂ (TCE) at 90°C and 115°C. The ¹H and ¹³C chemical shifts were referenced using the residual signals of TCE at 6 ppm and at 74 ppm respectively. ¹H spectra were obtained using an acquisition time of 1.9 s, 8 kHz spectral

width, and a recycle delay of 10s. The ^1H COSY spectrum was recorded with an acquisition time of 500 ms, spectral widths of 8 kHz in both dimensions and a recycle delay of 1 s. 512 increments were recorded in the indirect dimension with 8 transients added per increment. ^{13}C spectra were obtained using an ungated ^1H decoupled sequence with an excitation pulse angle of 20° and a recycle delay of 10 s in order to obtain quantitative measurements. The ^{13}C spectra were recorded using an acquisition time of 500 ms and a spectral width of 38 kHz.

Polymerization data

Table A.1 Polymerization datas

Exp.	Catalyst	P (psi)	Catalyst μmolL^{-1}	Comonomer molL^{-1}	Incorporation ^d % mol	Time hrs	M_n gmol^{-1}	Yield g
1	1	250	13	0.3	1.0	2	5900 ^b	0.227
2	1	300	14	0.1	0.3	23	11900 ^b	0.890
3	1	100	16	0.1	0.5	15	8100 ^b	0.148
4	1	100	18	0.8	6.4	15	3000 ^a	0.030
5	2	200	11	0.8	2.4	2	1500 ^a	0.025

^a Determined by ^1H NMR at 85 °C in TCE

^b Determined by HT GPC at 160 °C (PS Standard)

¹H Spectra

I_{A1A} : integral of methine proton g and a for the two cycle, proton q from free allyl and proton m from free acrylate - I_{chain} : integral of protons k, d, e and all other main chain protons,

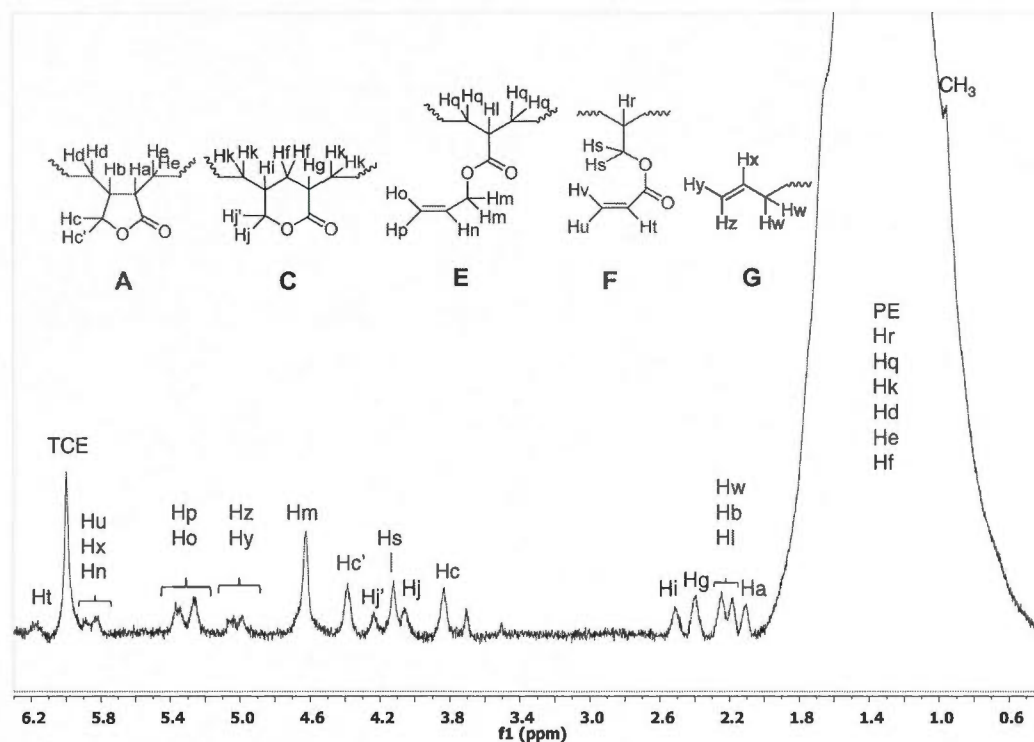


Figure A.1 ¹H NMR of poly(E-co-cyclic allyl acrylate and free allyl acrylate) with 1.0 mol% of A1A using catalyst 1. (C₂D₂Cl₄, T = 115 °C).

¹H NMR (600 MHz, T = 115 °C, TCE-*d*₂, δ): 6.1 (m, 1H, CH₂=CHC=O, free acrylate), 5.8 (m, 1H, CH₂=CHCH₂O, free allyl), 5.8 (m, 2H, CH₂=CHC=O, free acrylate), 5.8 (m, 1H, CH₂=CH-CH₂, end group), 5.4 (m, 1H, CH₂CHCH₂, free allyl), 5.3 (m, 2H, CH₂=CHCH₂, free allyl), 5.1 (m, 2H, CH₂=CHCH₂, end group) 4.6-4.7 (m, 2H, CH₂=CHCH₂O, free allyl), 4.4 (m, 1H, CHCHCH₂O, cycle 5 main chain) 4.2 (m, 1H, CH₂CHCH₂O, cycle 6 main chain), 4.1 (m, 2H, CHCH₂OC=O, free acrylate) 4.0 (m, 1H, CH₂CHCH₂O, cycle 6 main chain), 3.8 (m, 1H, CHCHCH₂O, cycle 5 main chain), 2.5 (m, 1H, CH₂CHCH₂O, cycle 6 main chain), 2.4 (m, 1H, CH₂CHC=OO, cycle 6 main chain), 2.3 (m, 1H, CH₂CHCH₂O,

cycle 5 main chain), 2.2 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, end group), 2.1 (m, 1H, $\text{CHC}=\text{OO}$, free allyl), 1.9 ($\text{CH}_2\text{CHC}=\text{OO}$, cycle 5 main chain), 1.7 (m, 2H, CHCH_2CH , cycle 6 main chain), 1.6-1.2 (m, 4H $\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$, cycle 5 main chain, m, 4H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2$, cycle 6 main chain and PE, m, 1H CHCH_2O , free acrylate, m, 2H, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}$, free allyl), 0.9 (m, 3H, $-\text{CH}_3$, end chain)

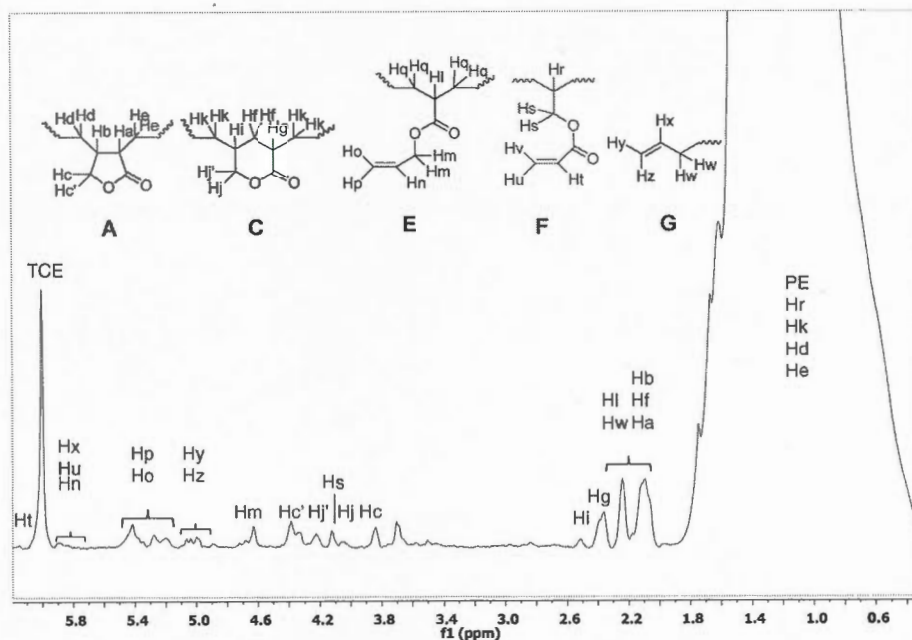


Figure A.2. ^1H NMR of poly(E-co-cyclic allyl acrylate, free allyl and free acrylate) with 0.5 mol% of AIA using catalyst 2. ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, $T = 115\text{ }^\circ\text{C}$).

I_{AIA} : integral of methine proton c, c', j, j' for the two cycle and proton q from free allyl -

I_{chain} : integral of protons a, f, q, k, d, e and all other main chain protons,

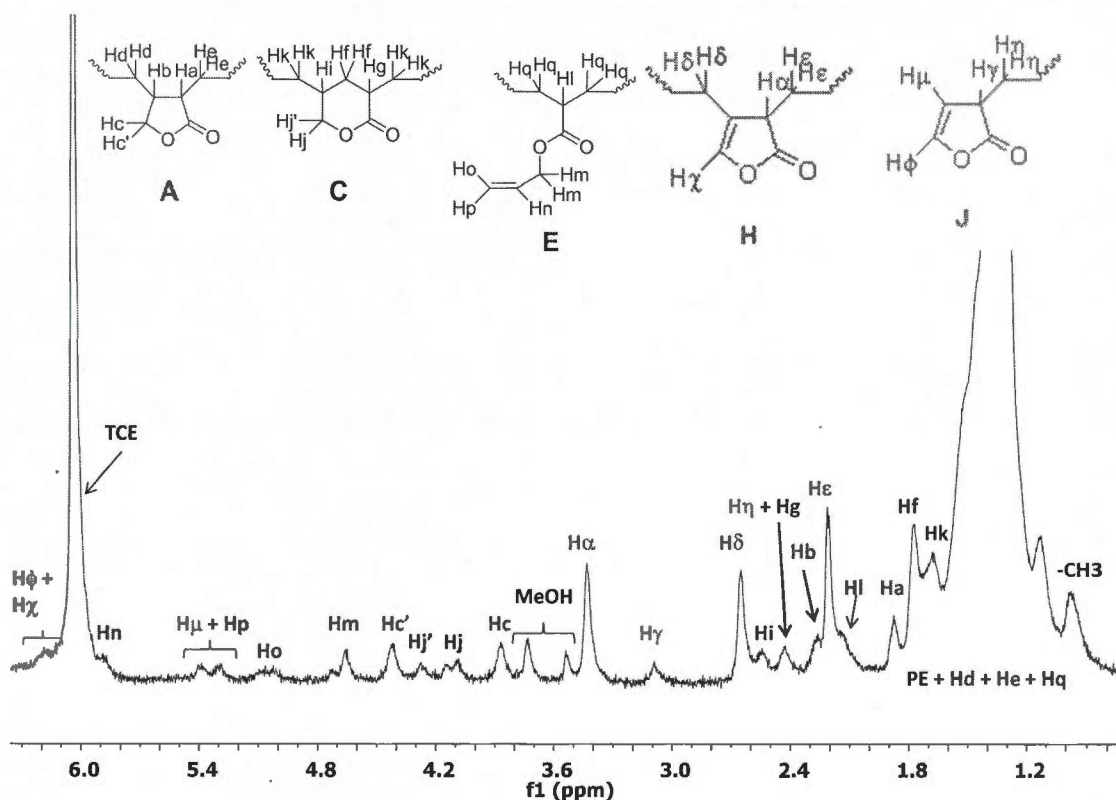


Figure A.3. ^1H NMR of poly(E-co-cyclic allyl acrylate and free allyl acrylate) with 6.4 mol% of AIA using catalyst 1. ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, $T = 115^\circ\text{C}$).

^1H NMR (600 MHz, $T = 115^\circ\text{C}$, $\text{TCE-}d_2$, δ): 6.1 (m, 1H, $\text{OCH}=\text{CH}$, cycle 5 end chain), 5.8 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$, free allyl), 5.0 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$, free allyl), 4.6-4.7 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$, free allyl), 4.4 (m, 1H, CHCHCH_2O , cycle 5 main chain) 4.2 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$, cycle 6 main chain), 4.0 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$, cycle 6 main chain), 3.8 (m, 1H, CHCHCH_2O , cycle 5 main chain), 3.4 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{OO}$, cycle 5 unsaturated), 3.0 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{OO}$, cycle 5 end chain), 2.6 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{CHO}$, cycle 5 unsaturated), 2.5 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$, cycle 6 main chain), 2.4 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{OO}$, cycle 6 main chain), 2.4 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{OO}$, cycle 5 end chain), 2.2 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$, cycle 5

main chain), 2.2 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{OO}$, cycle 5 unsaturated), 2.2 (m, 1H, $\text{CHC}=\text{OO}$, free allyl), 1.8 ($\text{CH}_2\text{CHC}=\text{OO}$, cycle 5 main chain), 1.7 (m, 2H, CHCH_2CH , cycle 6 main chain), 1.6 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2$, cycle 6 main chain), 1.5-1.2 (m, 4H ($\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$, cycle 5 main chain, m, 2H, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}$, free allyl and PE), 0.9 (m, 3H, $-\text{CH}_3$, end chain)

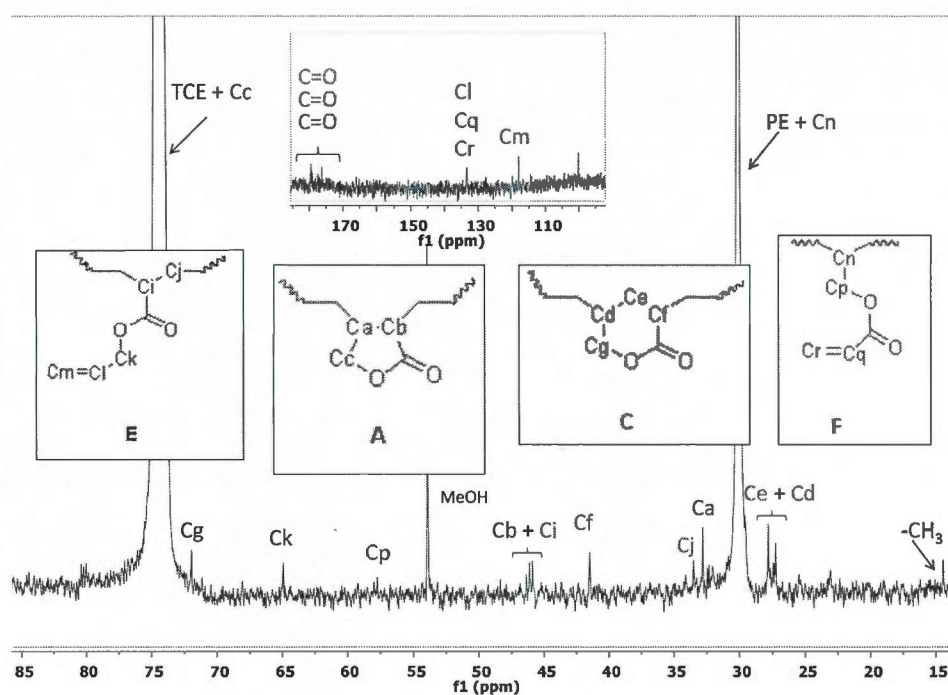
¹³C Spectra

Figure A.4 ¹³C NMR of poly(E-co-cyclic allyl acrylate) with 1.0 mol% of AIA using catalyst 1. ($C_2D_2Cl_4$, $T = 90\text{ }^\circ C$).

¹³C NMR (159 MHz, $T = 90\text{ }^\circ C$, $TCE-d_2$, δ): 178.2 (m, 1C, C=O, cycle 5 main chain), 177.9 (m, 1C, C=O, free acrylate), 176.9 (m, 1C, C=O, free allyl), 175.0 (m, 1C, C=O, cycle 6 main chain), 173.2 (m, 1C, C=O, cycle 5 unsaturated) 134.1 (m, 1C, $CH_2=CHCH_2$, free allyl, m, 1C, $CH_2=CHC=O$, free acrylate), 118.2 (m, 1C, $CH_2=CHCH_2$, free allyl), 74.0 (m, 1C, CH_2CHO , cycle 5 main chain), 72.0 (m, 1C, CH_2CHO , cycle 6 main chain), 65.1 (m, 1C, $CH_2=CHCH_2$, free allyl), 48.6 (m, 1C, $CHC=OOCH$, cycle 6 main chain, m, 1C, $CH_2CHC=O$, free allyl), 46.6 (m, 1C, $CHC=OOCH$, cycle 5 main chain), 42.2 (m, 1C, $CH_2CHC=O$, cycle 6 main chain), 33.9 (m, 1C, $CH_2CHC=O$, free allyl), 32.6 (m, 1C, $CHCH_2O$, cycle 5 main chain), 29-30 (PE), 28 (m, 1C, $CHCH_2O$, cycle 6 main chain, m, 1C, $CHCH_2CH$, cycle 6 main chain), 21.2 (m, 1C, CH_3 , end group)

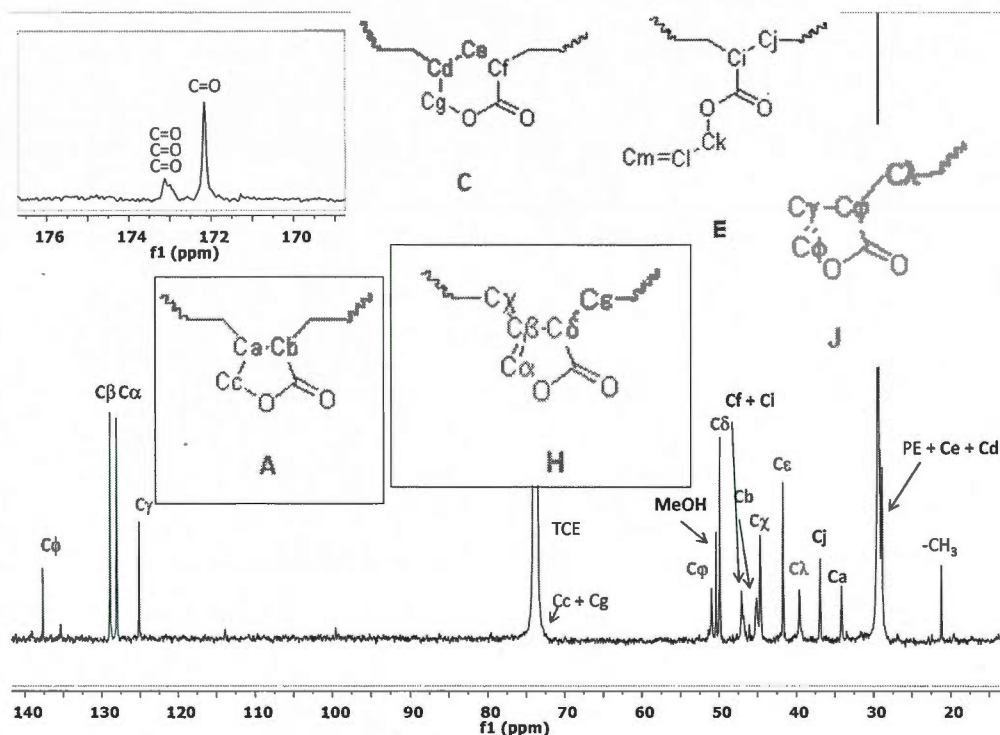


Figure A.5 ^{13}C NMR of poly(E-co-cyclic allyl acrylate and free allyl acrylate) with 6.4 mol% of AIA using catalyst 1. ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, $T = 90^\circ\text{C}$).

^{13}C NMR (159 MHz, $T = 85^\circ\text{C}$, $\text{TCE-}d_2$, δ): 174.1 (m, 1C, C=O, cycle 5 main chain), 174.0 (m, 1C, C=O, cycle 6 main chain), 173.9 (m, 1C, C=O, cycle end chain), 173.2 (m, 1C, C=O, cycle 5 unsaturated), 139.2 (m, 1C, $\text{CHCH}=\text{CHO}$, cycle 5 end chain), 130.4 (m, 1C, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHO}$, cycle 5 unsaturated), 129.6 (m, 1C, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHO}$, cycle 5 unsaturated), 126.7 (m, 1C, $\text{CHCH}=\text{CHO}$, cycle 5 end chain), 72.0 (m, 1C, CH_2CHO , cycle 5 main chain, m, 1C, CH_2CHO , cycle 6 main chain), 52.5 (m, 1C, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}$, cycle 5 end chain), 51.4 (m, 1C, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}$, cycle 5 unsaturated), 48.6 (m, 1C, $\text{CHC}=\text{OOCH}$, cycle 6 main chain, m, 1C, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}$, free allyl), 46.6 (m, 1C, $\text{CHC}=\text{OOCH}$, cycle 5 main chain), 46.2 (m, 1C, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHO}$, cycle 5 unsaturated), 43.2 (m, 1C, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}$, cycle 5 unsaturated), 39.4 (m, 1C, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}$, cycle 5 end chain), 37.4 (m, 1C, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}$, free allyl), 34.9 (m, 1C, CHCH_2O , cycle 5 main chain), 29-31 (m, 1C, CHCH_2O , cycle 6 main chain, m, 1C, CHCH_2CH , cycle 6 main chain and PE), 21.2 (m, 1C, CH_3 , end group)

FTIR Spectra

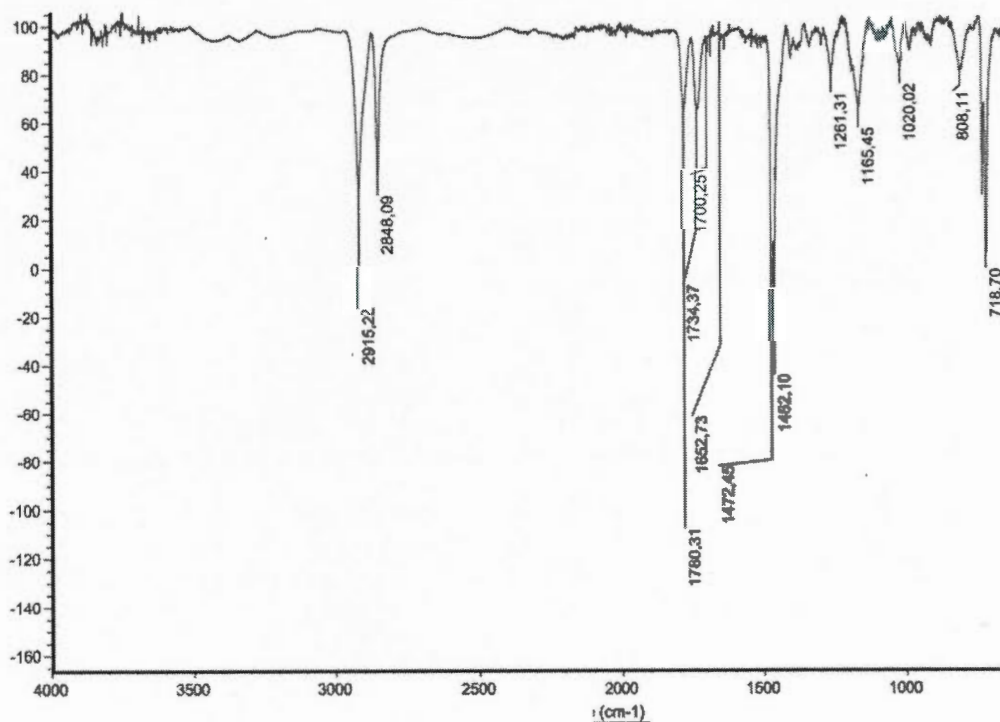


Figure A.6 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-AIA) with 1.0 mol% of AIA using catalyst 1.

Assignations are based on G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 2001, third edition, John Wiley & Sons Ltd, p. 142

IR (ATR): $\nu = 2915.2$ (m, CH₂, stretch), 2848.1 (m, CH₂, stretch), 1780.3 (m, C=O five membered, stretch), 1734.4 (m, C=O six membered, stretch), 1652.7 (m, C=C, stretch) 1472.5 (s, CH₂, scissor), 1462.1 (m, CH₂, scissor), 1261.3 (C-O, allyl, stretch), 1020.0 (C-O, acrylate, stretch), 1165.5 (C-O lactone, stretch)

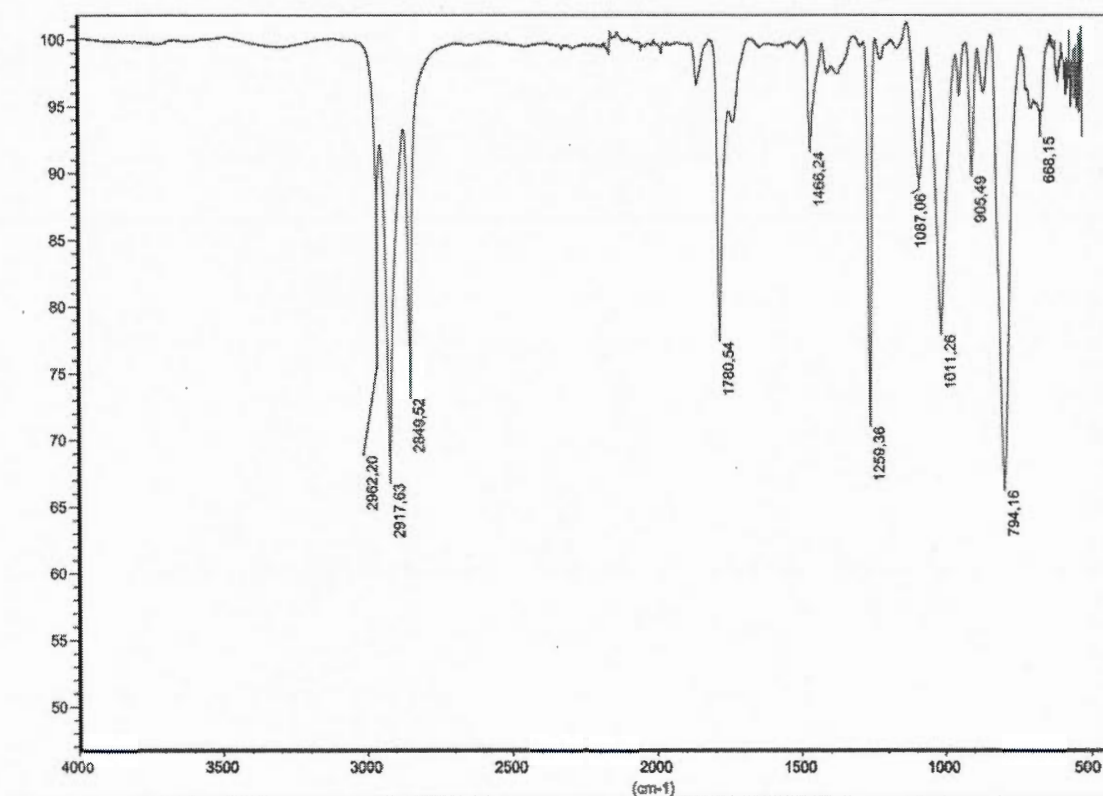
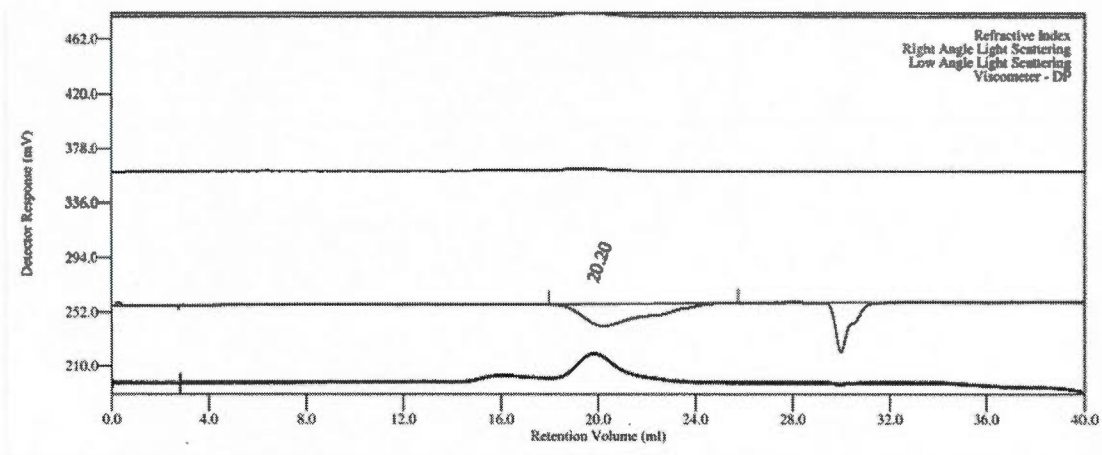


Figure A.7 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-AIA) with 6.4 mol% of AIA using catalyst 1.

IR (ATR): $\nu = 2917.6$ (m, CH₂, stretch), 2849.5 (m, CH₂, stretch), 2962.2 (s, CH=CH, stretch), 1810.5 (s, C=O unsaturated five membered lactone, stretch) 1780.5 (m, C=O five membered lactone, stretch), 1734.4 (m, C=O six membered, stretch), 1466.2 (m, CH₂, scissor), 1259.4 (C-O lactone, stretch)

GPC Trace



Multi-Detectors-Results		
Peak RV	ml	20.200
Mn	Daltons	5.888
Mw	Daltons	29.861
Mz	Daltons	116.807
Mp	Daltons	26.925
Mw/Mn		5.071
IV	dl/g	0.2169
Rh	nm	4.090
Rg	nm	No Calc
WT Fr	Peak	1.000
Mark-Houwink a		0.420
Mark-Houwink logK		-2.397
Branches		0.000
Branch Freq.		0.000
Ri Area	mvml	53.48
UVArea	mvml	0.00
RALS Area	mvml	5.63
LALS Area	mvml	4.15
IVDP Area	mvml	41.87

Figure A.8 GPC (HT) of poly(ethylene-co-AIA) with 1.0 %mol of AIA using catalyst 1

APPENDICE B

SUPPORTING INFORMATION FOR

« PREPARATION OF FUNCTIONAL POLYETHYLENES BY CATALYTIC COPOLYMERIZATION »

Jean-Christophe Daigle, Laurence Piche and Jerome P. Claverie

Macromolecules, 2011, 1760-1762

Experimental

Materials. All manipulations for the synthesis of catalysts were done under argon using standard Shlenk techniques. Ligand **1** (2-[bis(2-methoxyphenyl)-phosphanyl]-4-benzenesulfonic acid and ligand **2** (2-[bis(phenyl)-phosphanyl]-4-benzenesulfonic acid and catalysts **1a**, **2a** and **2b** were prepared and characterized according to the literature (references 13 and 7). Solvents was purified by distillation over CaH₂ and degassed using three freeze-pump-thaw cycles and kept over activated molecular sieves. Maleic anhydride (MA) was purified by crystallization in benzene at 4°C. The resulting solid was washing 3 times with cold benzene and dried over night under vacuum. Acrylic acid (AA) was purified by vacuum distillation at 1 mm of Hg and 30°C over CaH₂. The AA was recovered at -78°C and degassed using three freeze-pump-thaw cycles. It was kept in the solid state for the rest of the experiments (-30°C). Carbic anhydride (CA) was prepared by combining cyclopentadiene and maleic anhydride in dichloromethane for 12 hours at room temperature. The resulting solid was filtered off, washed 3 times with cold diethyl ether and dried over night under vacuum. All the monomers were kept in the glove box.

Polymerization procedures. Depending on the volume of solvent and reaction pressure, polymerizations were carried out in a stainless steel reactor (400 mL or 100 mL, Parr) at pressures comprised between 100 and 320 psi. In a N₂ filled glove box, all reagents were combined in the reactor. The reactor was then connected to a monitoring station outside the drybox, it was heated to the desired temperature, and the mixture stirred with a four-blade impeller at 800 rpm.

Typical procedure for MA copolymerization. In the vessel, 21 mg of catalyst **1a** (3.5×10^{-5} mol) and 20 g of MA (0.20 mL) were added to 130 ml of toluene and 50 ml of diethyl ether containing 2 mg of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT). After 15 h of reaction time at 95°C under 300 psi of ethylene pressure, the reactor was cooled down to room temperature and slowly depressurized. The polymers were precipitated in four volumes of cold acetone, collected by centrifugation or filtered, washed 3 times with cold acetone and 3 times with cold diethyl ether, and dried under vacuum.

Typical procedure for CA copolymerization. In the vessel, 7.5 mg of catalyst **1a** (1.2×10^{-5} mol), 4.2 g of monomer (0.026 mol) were added to 45 ml of toluene containing 2 mg of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT). The reactor was immediately pressurized at 115 psi, stirred at 800 rpm and heated to 90 °C. After 6 h, the reactor was cooled down to room temperature and slowly depressurized. The polymers were precipitated in four volumes of cold acetone, collected by centrifugation and filtered, washed 3 times with cold acetone and dried under vacuum.

Typical procedure for AA copolymerization. In the vessel, 8.0 mg of catalyst **2b** (1.4×10^{-5} mol), 1.0 g of monomer (0.014 mol) were added to 50 ml of toluene. The reactor was immediately pressurized at 100 psi, stirred at 800 rpms and heated to 75 °C. After 15 h, the reactor was cooled down to room temperature and slowly depressurized. The polymers were precipitated in four volumes of methanol containing 10% volume of H₂O, collected by centrifugation, washed 3 times with the methanol-H₂O mixture and 3 times with deuterated methanol and left to dry in air overnight (in a fume hood). The washing steps were necessary

to remove AA homopolymer produced by self-initiated radical polymerization at high temperature (Polyacrylic acid is soluble in methanol and water). Furthermore, in a control experiment, it was checked that no copolymer was produced when the catalyst was not present.

Characterization

GPC

The molecular weight distributions were determined by gel permeation chromatography (GPC) using a Viscotek HT GPC equipped with triple detection operating at 160 °C. The eluent was 1,2,4-trichlorobenzene, and separation was performed on three PolymerLabs Mixed B(-LS) columns. The dn/dc of pure linear polyethylene was found to be 0.106 mL/g at this temperature. Owing to the fact that the copolymers have low incorporations in polar monomer, their dn/dc was approximated to the one of pure PE. We found that polymers bearing COOH groups had a tendency to deteriorate the GPC columns (as shown by a pressure increase), therefore, GPC analysis results are not reported for copolymers of AA.

FTIR

The solid polymers FTIR spectra were recorded on a Nicolet 6700 Spectrometer equipped with Smart ATR accessory (ThermoSci).

DSC

Differential scanning calorimetry measurements (DSC) of solid samples were performed on a DSC823e (TOPEM modulation) equipped with an FRS5 sample cell, a sample robot, a Julabo FT400 intracooler and an HRS7 sensor from Mettler Toledo. Samples were heated from 20°C to 140°C at a rate of 0.3 °C/minute and data were analyzed with STAR software. The amplitude of TOPEM modulation was 0.025K, using switching times comprised between 15 and 30 seconds. All reported values are for samples which have first been slowly cooled

from the melt at a rate of 0.3 °C/minute, except for the CA containing copolymer (entry 4 in Table 1), for which the melting point was only observed for the first heating cycle (prior cooling). Owing to the high insertion of CA in the copolymer, this sample is nearly totally amorphous and does not crystallize after being melted. The content of crystallinity was obtained from the enthalpy of melting, which was normalized by the heat of melting of a 100% crystalline PE sample (294 J/g).

NMR

All the NMR spectra were recorded on Varian 600 MHz (Inova). NMR spectra of the polymers with AA or MA were recorded in tetrachloroethane-d₂ (TCE) at 90°C and 115°C. The NMR spectra for the polymers with CA were recorded in toluene-d₆ 90 °C. For ¹³C spectra (10000 scans), an ungated decoupling sequence with a pulse angle of 20° and a delay of 10s between two scans was used in order to ensure quantitative measurements. For both CA and MA containing copolymers, significant decomposition occurred during the accumulation of the ¹³C sample (likely due to hydrolysis by ambient humidity at high temperature).

For the CYCLENONE sequence (64 scans), a pulse angle of 20° and a delay of 10s between two scans was used in order to ensure quantitative measurements, the control was at -952.8 Hz, saturation frequency at -2403.4 Hz (1.7 ppm) with a time of 4.0s and a mixing time of 0.010s.

Stability of catalyst 1b. This study was performed by recording ¹H NMR spectra of catalyst **1b** (7.7 x 10⁻⁵ mol) in CDCl₃ containing 12 µl of degassed AA at 25, 40 and 50 °C. The sample was kept at 50 °C for 8 hours before the recorded of the spectra again.

MALDI TOF mass spectrometry.

The Matrix-Assisted Laser Desorption-Ionization Time-Of-Flight instrument (M@LDI, from Waters Micromass) used a nitrogen laser (337 nm) and accelerating voltage of 20 kV. The

copolymers were premixed in THF or in dichlorobenzene at a concentration of 1 g/L (the solution being not completely homogeneous). In the sample wells, two successive depots were made, first of the matrix (1 μ l of a solution of sinnapic acid in THF at 10 g/L), then of the polymer solution (1 μ l). Care was taken to make both depots rapidly enough in order the solvent of the first depot not to evaporate before the second depot was made. After both depots were made, the sample wells were left to dry. The positive ions were detected in reflectron mode (no cationizing agent added). Each spectrum was the sum of several minutes of continuous accumulation (300 target shoots).

Copolymer of ethylene and AA

Assignment of the resonances for this copolymer was based on the data published for copolymers prepared by hydrolysis of poly(ethylene-co-*tert*-butyl acrylate) (reference 6).

Calculation of the molar incorporation x of AA

I_A : integral of methine proton A - I_{chain} : integral of protons B, B', C and all other main chain protons

$$x = \frac{4I_A}{I_{\text{rest}} + 2I_A}$$

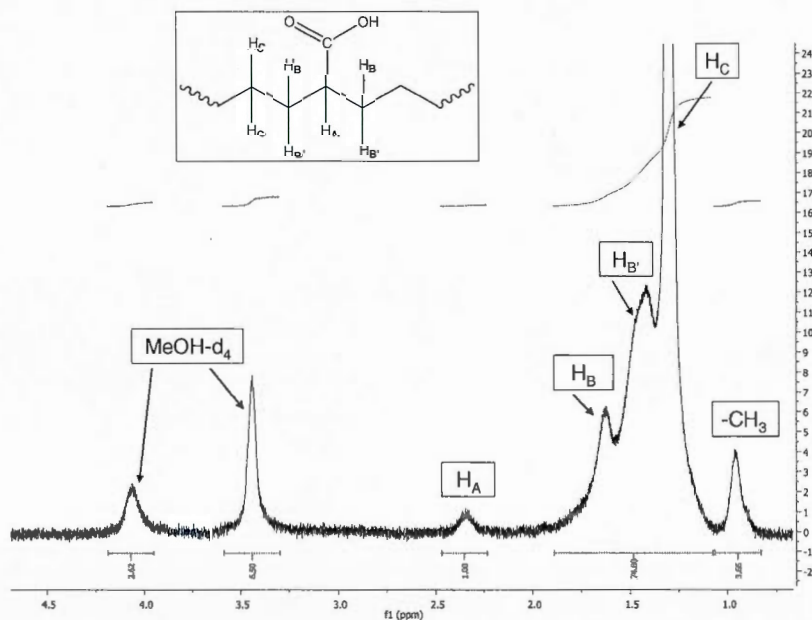
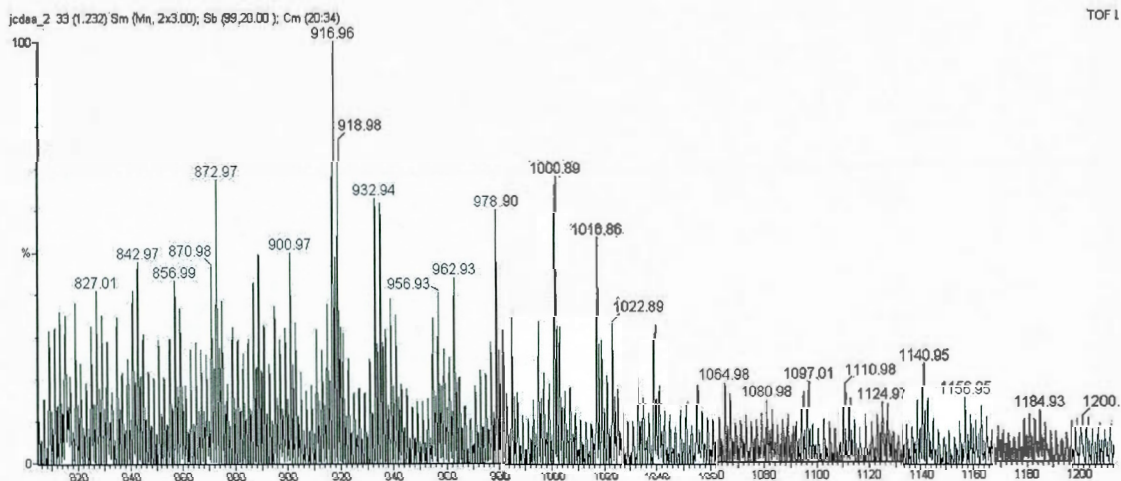


Figure B.1 ^1H NMR of poly(ethylene-co-AA) with 5 mol% of AA. ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, $T = 115^\circ\text{C}$).

^1H NMR (600 MHz, $T = 115^\circ\text{C}$, $\text{TCE-}d_2$, δ): 2.3 (m, 1H, CHCOOH), 1.6 (m, 2H, $\text{CH}_B\text{H}_{B'}\text{CHCOOHCH}_B\text{H}_{B'}$), 1.4 (m, 2H, $\text{CH}_B\text{H}_{B'}\text{CHCOOHCH}_B\text{H}_{B'}$), 1.2-1.3 (m, CH_2), 0.9 (m, $-\text{CH}_3$, end chain)

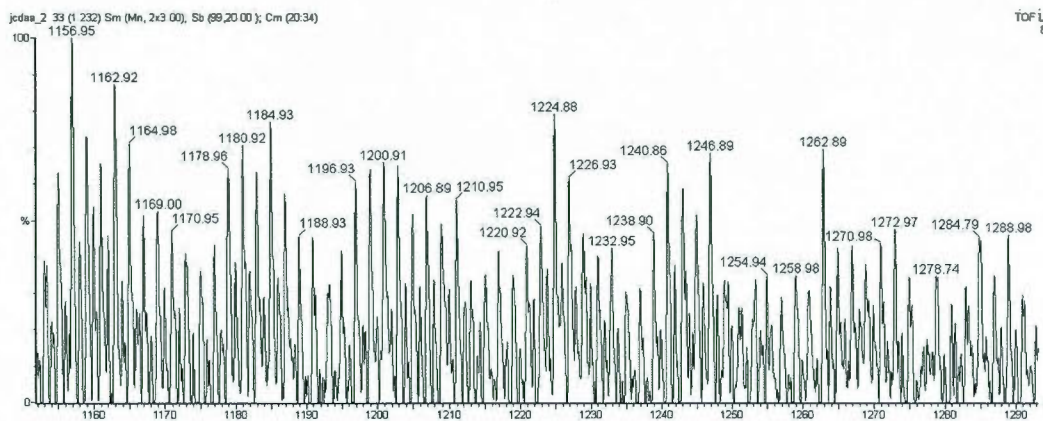


Attribution :

HE_xAA_y (resp CExAA_y) indicates a chain of x ethylene units,
y AA units and initiated by a hydride (respectively a methyl group)

m/z	structure
872.97	HE ₂₆ AA ₂
900.97	HE ₂₇ AA ₂
916.96	HE ₂₅ AA ₃
932.94	HE ₂₃ AA ₄
978.90	CE ₁₉ AA ₂
1000.89	HE ₂₈ AA ₃
1016.86	HE ₂₆ AA ₄

Figure B.2 MALDI-TOF MS of copolymers of AA with ethylene 1/2.



Attribution

m/z	Structure
1169.00	HE ₃₄ AA ₃
1170.95	CE ₃₁ AA ₄
1178.96	HE ₃₉ AA ₃
1180.92	HE ₃₆ AA ₁
1184.93	HE ₃₂ AA ₄
1188.93	CE ₃₄ AA ₃
1196.83	HE ₃₅ AA ₃
1200.91	HE ₃₀ AA ₄
1206.89	CE ₄₀ AA ₁
1210.95	CE ₃₅ AA ₃
1224.88	HE ₃₆ AA ₃
1226.93	CE ₃₃ AA ₄
1240.86	CE ₃₆ AA ₃

Figure B.3 MALDI-TOF MS of copolymers of AA with ethylene 2/2.

To identify each peak, the following tables B1 were prepared:

n	HEnAA1	HEnAA2	HEnAA3	HEnAA4	HEnAA5	HEnAA6	HEnAA7
10,00	352,33	424,36	496,38	568,40	640,42	712,44	784,46
11,00	380,37	452,39	524,41	596,43	668,45	740,47	812,49
12,00	408,40	480,42	552,44	624,46	696,48	768,50	840,52
13,00	436,43	508,45	580,47	652,49	724,51	796,53	868,55
14,00	464,46	536,48	608,50	680,52	752,54	824,56	896,59
15,00	492,49	564,51	636,53	708,55	780,58	852,60	924,62
16,00	520,52	592,54	664,56	736,59	808,61	880,63	952,65
17,00	548,55	620,57	692,60	764,62	836,64	908,66	980,68
18,00	576,58	648,61	720,63	792,65	864,67	936,69	1 008,71
19,00	604,62	676,64	748,66	820,68	892,70	964,72	1 036,74
20,00	632,65	704,67	776,69	848,71	920,73	992,75	1 064,77
21,00	660,68	732,70	804,72	876,74	948,76	1 020,78	1 092,81
22,00	688,71	760,73	832,75	904,77	976,79	1 048,82	1 120,84
23,00	716,74	788,76	860,78	932,80	1 004,83	1 076,85	1 148,87
24,00	744,77	816,79	888,81	960,84	1 032,86	1 104,88	1 176,90
25,00	772,80	844,82	916,85	988,87	1 060,89	1 132,91	1 204,93
26,00	800,83	872,86	944,88	1 016,90	1 088,92	1 160,94	1 232,96
27,00	828,87	900,89	972,91	1 044,93	1 116,95	1 188,97	1 260,99
28,00	856,90	928,92	1 000,94	1 072,96	1 144,98	1 217,00	1 289,02
29,00	884,93	956,95	1 028,97	1 100,99	1 173,01	1 245,03	1 317,06
30,00	912,96	984,98	1 057,00	1 129,02	1 201,04	1 273,07	1 345,09
31,00	940,99	1 013,01	1 085,03	1 157,05	1 229,08	1 301,10	1 373,12
32,00	969,02	1 041,04	1 113,06	1 185,09	1 257,11	1 329,13	1 401,15
33,00	997,05	1 069,08	1 141,10	1 213,12	1 285,14	1 357,16	1 429,18
34,00	1 025,09	1 097,11	1 169,13	1 241,15	1 313,17	1 385,19	1 457,21
35,00	1 053,12	1 125,14	1 197,16	1 269,18	1 341,20	1 413,22	1 485,24
36,00	1 081,15	1 153,17	1 225,19	1 297,21	1 369,23	1 441,25	1 513,27

37,00	1 109,18	1 181,20	1 253,22	1 325,24	1 397,26	1 469,28	1 541,31
38,00	1 137,21	1 209,23	1 281,25	1 353,27	1 425,30	1 497,32	1 569,34
39,00	1 165,24	1 237,26	1 309,28	1 381,31	1 453,33	1 525,35	1 597,37
40,00	1 193,27	1 265,29	1 337,32	1 409,34	1 481,36	1 553,38	1 625,40
41,00	1 221,30	1 293,33	1 365,35	1 437,37	1 509,39	1 581,41	1 653,43
42,00	1 249,34	1 321,36	1 393,38	1 465,40	1 537,42	1 609,44	1 681,46
43,00	1 277,37	1 349,39	1 421,41	1 493,43	1 565,45	1 637,47	1 709,49
44,00	1 305,40	1 377,42	1 449,44	1 521,46	1 593,48	1 665,50	1 737,53
45,00	1 333,43	1 405,45	1 477,47	1 549,49	1 621,51	1 693,54	1 765,56
46,00	1 361,46	1 433,48	1 505,50	1 577,52	1 649,55	1 721,57	1 793,59
47,00	1 389,49	1 461,51	1 533,53	1 605,56	1 677,58	1 749,60	1 821,62

n	CEnAA1	CEnAA2	CEnAA3	CEnAA4	CEnAA5	CEnAA6	CEnAA7
10	366,33	438,36	510,38	582,40	654,42	726,44	798,46
11	394,37	466,39	538,41	610,43	682,45	754,47	826,49
12	422,40	494,42	566,44	638,46	710,48	782,50	854,52
13	450,43	522,45	594,47	666,49	738,51	810,53	882,55
14	478,46	550,48	622,50	694,52	766,54	838,56	910,59
15	506,49	578,51	650,53	722,55	794,58	866,60	938,62
16	534,52	606,54	678,56	750,59	822,61	894,63	966,65
17	562,55	634,57	706,60	778,62	850,64	922,66	994,68
18	590,58	662,61	734,63	806,65	878,67	950,69	1022,71
19	618,62	690,64	762,66	834,68	906,70	978,72	1050,74
20	646,65	718,67	790,69	862,71	934,73	1006,75	1078,77
21	674,68	746,70	818,72	890,74	962,76	1034,78	1106,81
22	702,71	774,73	846,75	918,77	990,79	1062,82	1134,84
23	730,74	802,76	874,78	946,80	1018,83	1090,85	1162,87
24	758,77	830,79	902,81	974,84	1046,86	1118,88	1190,90
25	786,80	858,82	930,85	1002,87	1074,89	1146,91	1218,93
26	814,83	886,86	958,88	1030,90	1102,92	1174,94	1246,96
27	842,87	914,89	986,91	1058,93	1130,95	1202,97	1274,99
28	870,90	942,92	1014,94	1086,96	1158,98	1231,00	1303,02
29	898,93	970,95	1042,97	1114,99	1187,01	1259,03	1331,06
30	926,96	998,98	1071,00	1143,02	1215,04	1287,07	1359,09
31	954,99	1027,01	1099,03	1171,05	1243,08	1315,10	1387,12
32	983,02	1055,04	1127,06	1199,09	1271,11	1343,13	1415,15
33	1011,05	1083,08	1155,10	1227,12	1299,14	1371,16	1443,18
34	1039,09	1111,11	1183,13	1255,15	1327,17	1399,19	1471,21
35	1067,12	1139,14	1211,16	1283,18	1355,20	1427,22	1499,24
36	1095,15	1167,17	1239,19	1311,21	1383,23	1455,25	1527,27
37	1123,18	1195,20	1267,22	1339,24	1411,26	1483,28	1555,31
38	1151,21	1223,23	1295,25	1367,27	1439,30	1511,32	1583,34

39	1179,24	1251,26	1323,28	1395,31	1467,33	1539,35	1611,37
40	1207,27	1279,29	1351,32	1423,34	1495,36	1567,38	1639,40

Copolymers of ethylene and MA

Assignment of the resonances for this copolymer was based on the following publications:
 Komber, H. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 669-678, Drent, E. et al. *Chem Commun.* **2002**, 744, Yang, L. et al. *Macromolecules*, **2003**, 36 (13), 4709-4718 and Skupov, K. M. et al. *Macromolecules*, **2008**, 41 (7), 2309-2310

The copolymers of ethylene and MA are reactive, and have a tendency to undergo facile hydrolysis at high temperature with traces of moistures. The hydrolysis products were observed in all cases (see Figure B.4). One of the polymers was purposefully hydrolyzed (in acetone – H₂O) (see Figure B.5-B.6). Furthermore, polymers prepared in diethyl ether (used to solubilize MA) contained significant MA end-groups (Figure B.4).

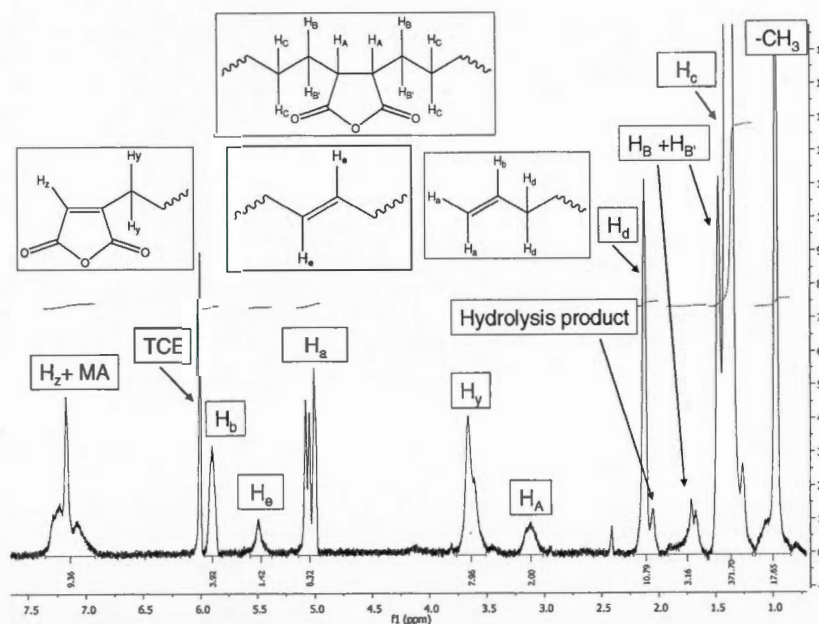


Figure B.4 ¹H NMR of poly(ethylene-co-MA) with 4 mol% of MA (entry 1 in Table 1). (C₂D₂Cl₄, T = 115 °C).

¹H NMR (600 MHz, T = 115 °C, TCE-d₂, δ): 7.2 (m, 1H, CH=CCH₂), 5.9 (m, 1H, CH₂=CHCH₂), 5.5 (m, 2H, CH₂CH=CHCH₂), 5.0 (m, 2H, CH₂=CHCH₂), 3.7 (m, 2H,

CH=CCH₂), 3.1 (m, 2H, CHCOOCOCH), 2.1 (m, 2H, CH₂=CHCH₂)1.8-1.5 (m, 2H, CH₂CHCH), 1.4-1.2 (m, CH₂), 0.9 (m, -CH₃ end chain);

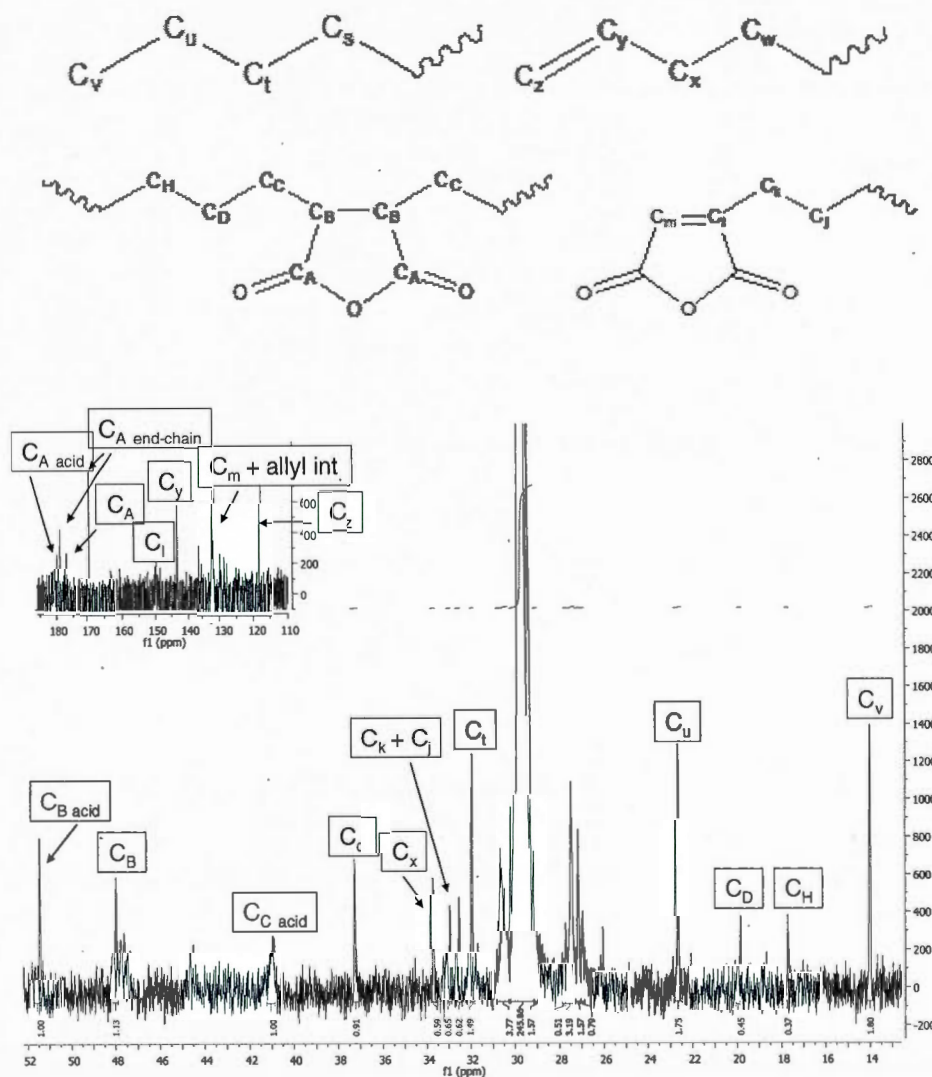


Figure B.5. ^{13}C NMR of poly(ethylene-co-MA) with 2 mol% of MA (entry 2 in Table 1). ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, $T = 90^\circ\text{C}$, 5000 scans).

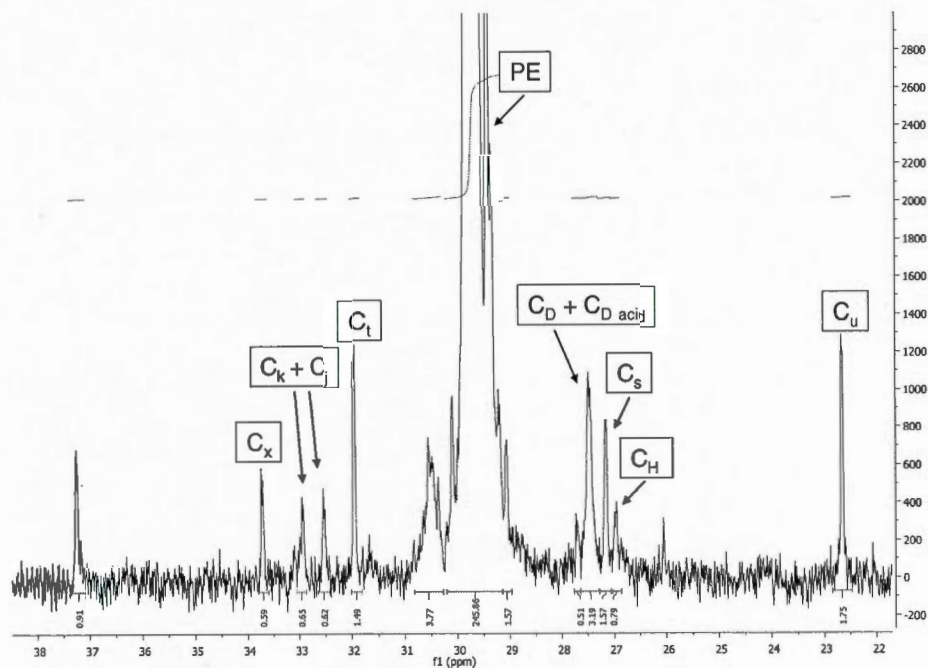


Figure B.6 ^{13}C NMR of poly(ethylene-co-MA) with 2 mol% of MA, zoom from 22 ppm to 35 ppm. (entry 2 in Table 1). ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, $T = 90^\circ\text{C}$, 5000 scans).

^{13}C NMR (121 MHz, $T = 90^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4-d_2$, δ): 175.8 ($\text{C}=\text{O}_{\text{end-chain}}$), 174.7 ($\text{C}=\text{O}_{\text{acid}}$), 172.7 ($\text{C}=\text{O}_{\text{end-chain}}$), 165.9 ($\text{C}=\text{O}$), 149.5 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{CHC}=\text{O}_{\text{end-chain}}$), 139.2 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 128.1 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{CHC}=\text{O}_{\text{end-chain}}$ and allyl int.), 114.9 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 51.5 ($\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}_{\text{acid}}$), 48.0 ($\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}$), 40.9 ($\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}_{\text{acid}}$), 37.2 ($\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}$), 33.7 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 32.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CHC}=\text{O}_{\text{end-chain}}$), 32.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CHC}=\text{O}_{\text{end-chain}}$), 31.9 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 30.5-28.7 (CH_2 , PE), 27.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}$ and $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHC}=\text{O}_{\text{acid}}$), 27.2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 19.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CHC}=\text{O}_{\text{end-chain}}$), 17.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CHC}=\text{O}_{\text{end-chain}}$), 14.0 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)

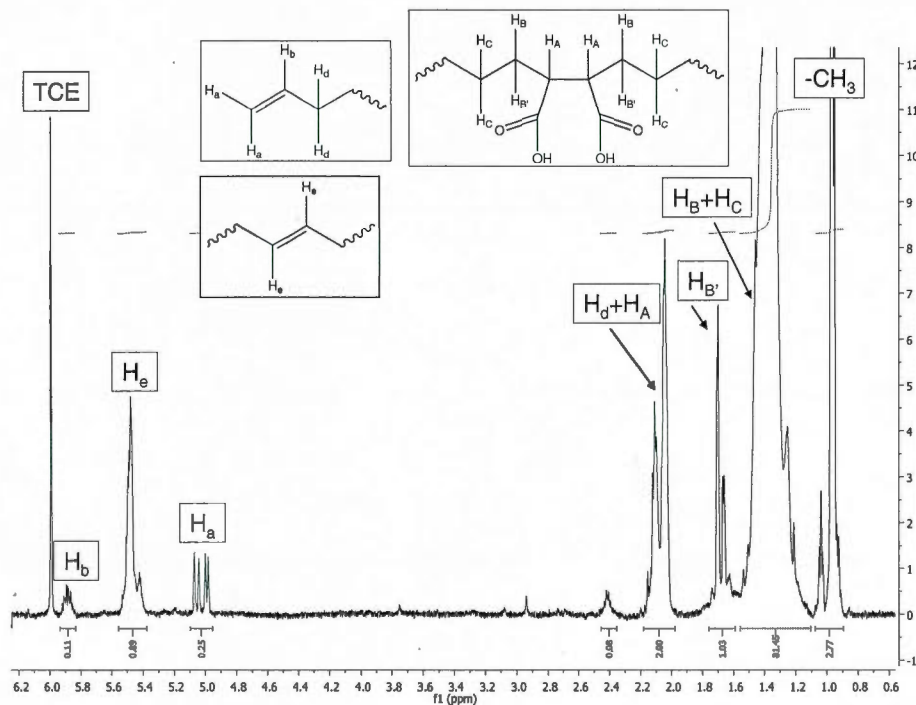


Figure B.7 ^1H NMR of poly(ethylene-co-hydrolyzed-MA) with 9 mol% of MA (entry 3 in Table 1). ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, $T = 115\text{ }^\circ\text{C}$). No MA end-groups were detected (no peaks above 6.0)

^1H NMR (600 MHz, $T = 115\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{TCE}-d_2$, δ): 5.9 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5.5 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$), 5.0 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 2.1-2.0 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 2.1-2.0 (m, 2H, COOHCHCHCOOH), 1.7 (m, 1H, $\text{CH}_B\text{-CH}_B\text{CHCH}$), 1.4-1.2 (m, 1H, $\text{CH}_B\text{-CH}_B\text{CHCH}$), 1.4-1.2 (m, CH_2), 0.9 (m, $-\text{CH}_3$ end chain);

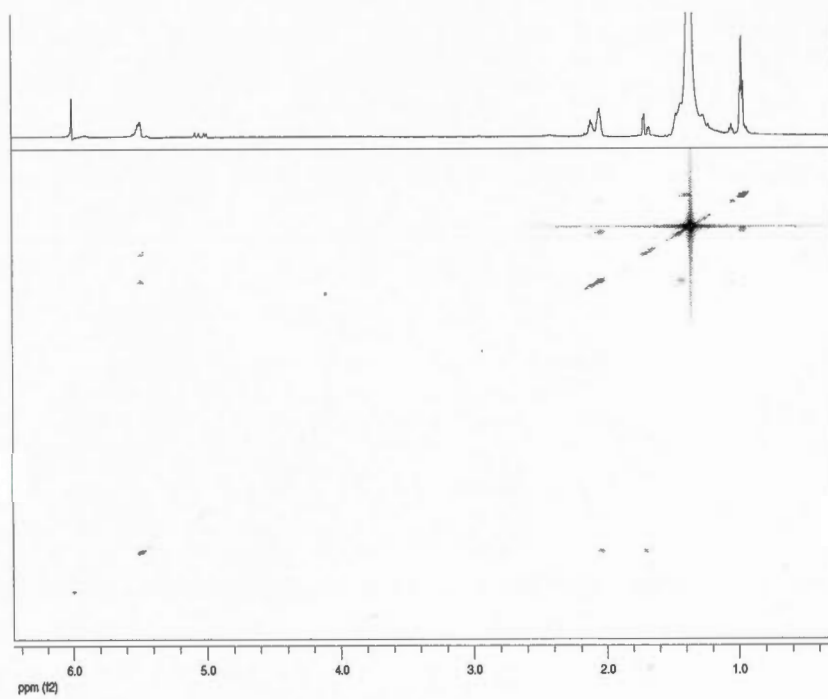


Figure B.8 COSY of poly(ethylene-co-*hydrolyzed*-MA) with 9 mol% of MA. ($C_2D_2Cl_4$, T = 115 °C).

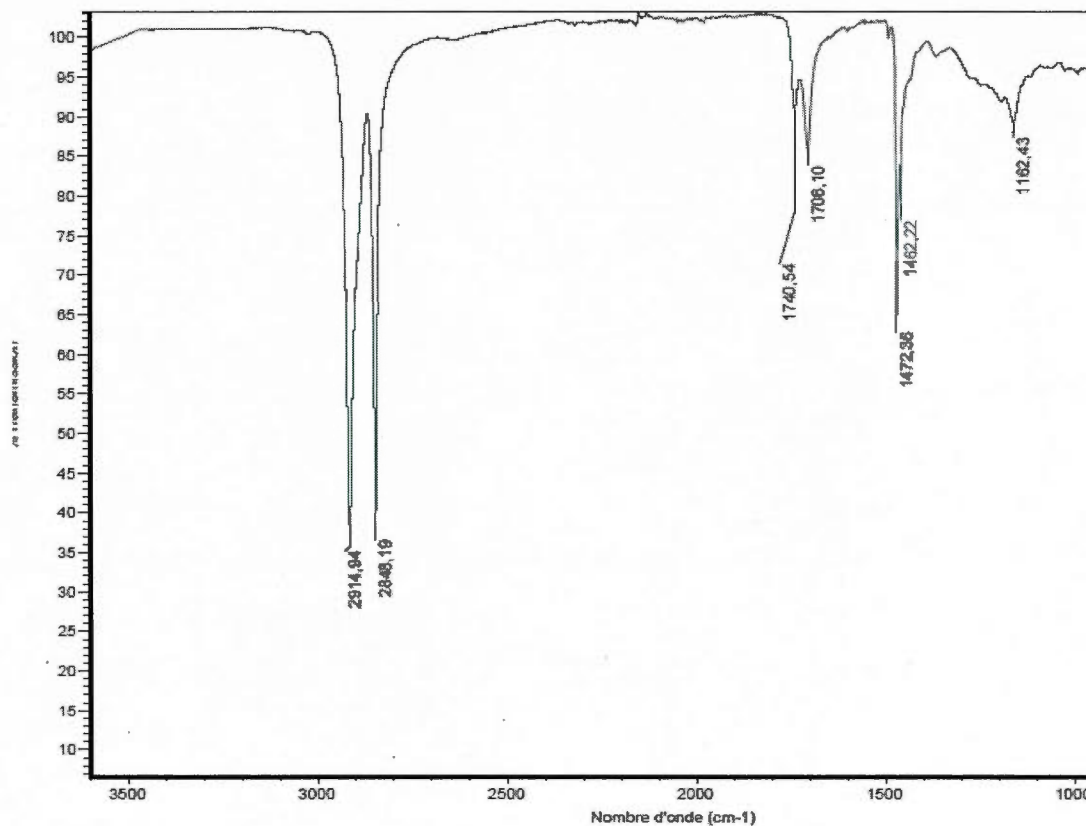


Figure B.9 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-MA) with 4 mol% of MA.

Assignations are based on Yang, L.; Zhang, F.; Endo, T.; Hirotsu T. *Macromolecules*, **2003**, 36, 4709-4718

IR (ATR): $\nu = 2914.9$ (m, CH₂, stretch), 2848.1 (m, CH₂, stretch), 1740.5 (m, C=O, stretch), 1706.1 (m, C=O, stretch of hydrolyzed MA, COOH), 1472.4 (s, CH₂, scissor), 1462.2 (m, CH₂, scissor) 1162 (w, CH₂, wag).

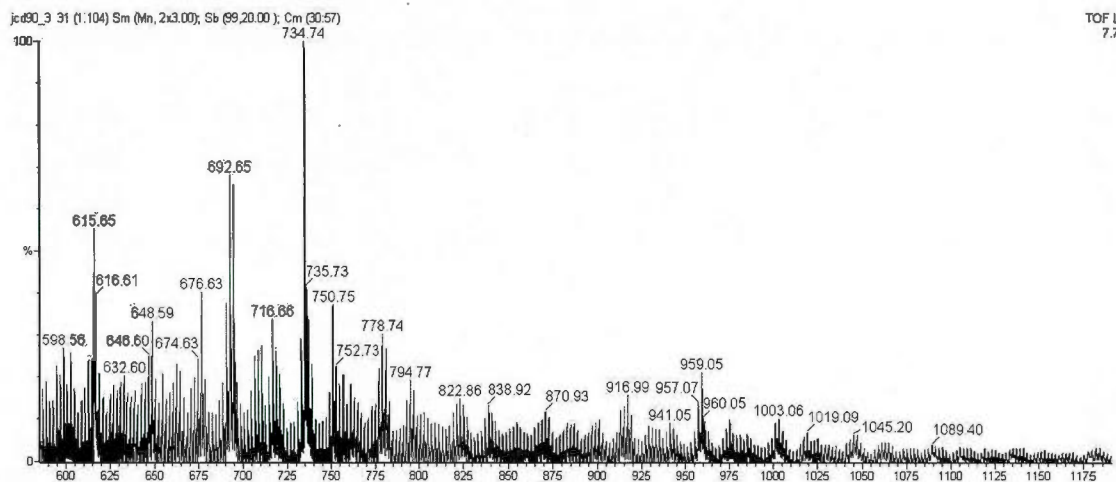
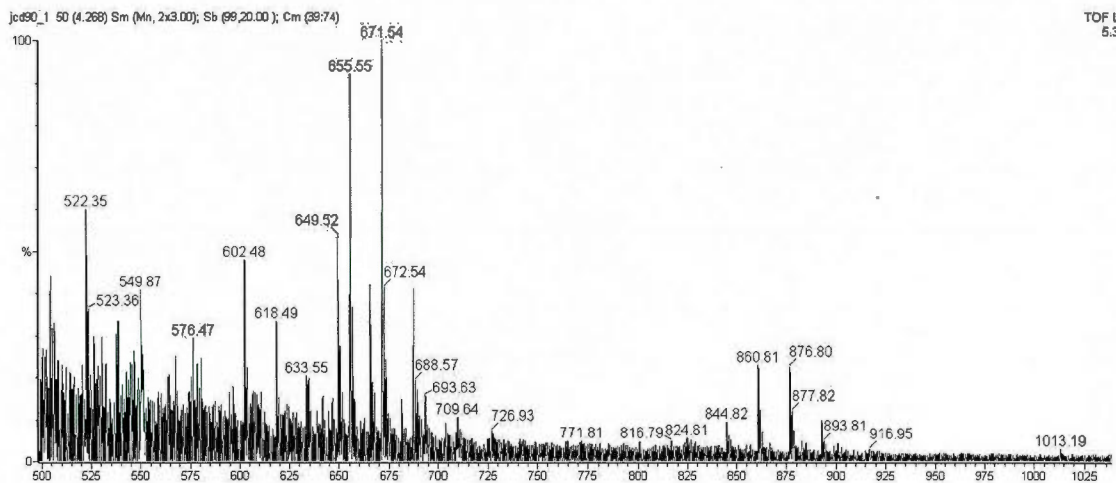


Figure B.10 MALDI-TOF MS of copolymers of MA with ethylene (for illustrative purpose only). No structural information could be obtained from these spectrograms, likely because the MA units are partially hydrolyzed.

Copolymers of ethylene and CA

Assignations are based on Tritto, I. et al. *Macromolecules*, 2000, 33 (24), 8931-8944

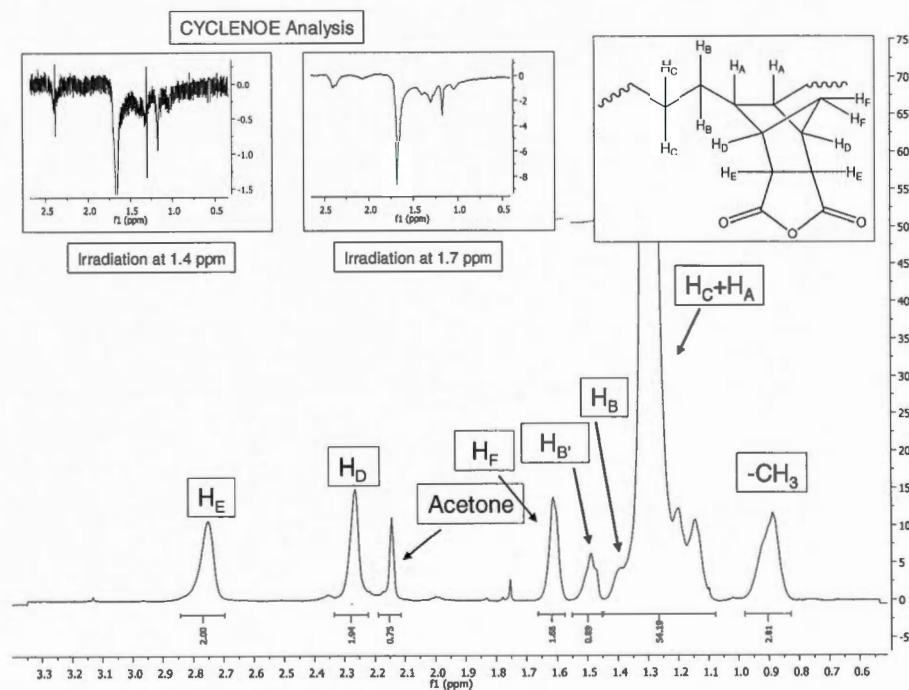


Figure B.11 ^1H NMR of poly(ethylene-co-CA) with 7 mol% of CA.

^1H NMR (600 MHz, $T = 90^\circ\text{C}$, Toluene- d_8 , δ): 2.8 (m, 2H, CHCOOCOCH), 2.2 (m, 2H, CHCH_2CH), 1.6 (m, 2H, CHCH_2CH), 1.5-1.4 (m, 2H, CH_2CHCH), 1.2-1.3 (m, CH_2), 1.3-1.2 (m, 2H, CH_2CHCH) 0.9 (m, $-\text{CH}_3$, end chain)

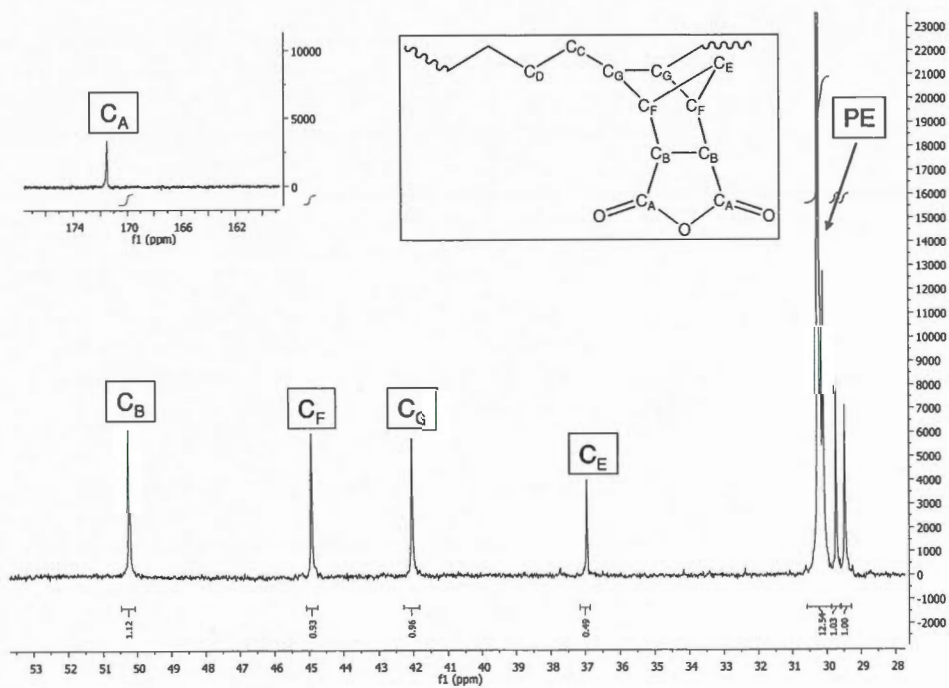


Figure B.12 ^{13}C NMR of poly(ethylene-co-CA) with 7 mol% of CA.

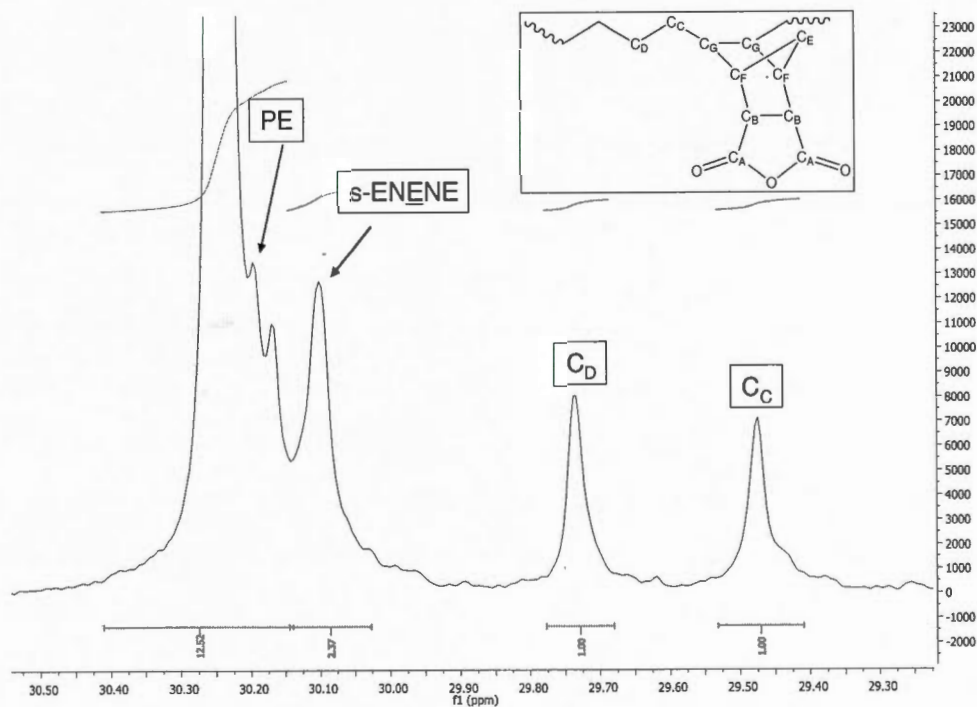


Figure B.13 ^{13}C NMR of poly(ethylene-co-CA) with 7 mol% of CA, zoom from 29 ppm to 31 ppm.

^{13}C NMR (121 MHz, T = 90 °C, Toluene- d_8 , δ): 171.5 (C=O), 50.2 (CHCOOCOCH), 44.9 (CHCH₂CH, bridgehead), 42.0 (CH₂CHCHCH₂), 37.0 (CHCH₂CH, bridge), 30.4-30.2 (CH₂), 30.1 (s-ENENE), 29.7 (CH₂CH₂CHCHCH₂CH₂), 29.5 (CH₂CH₂CHCHCH₂CH₂);

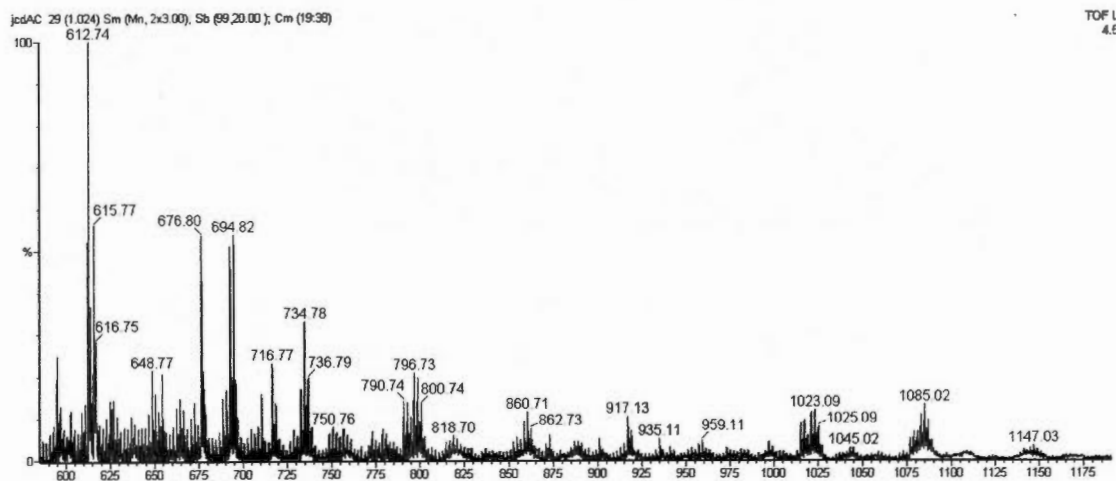


Figure B.14 Maldi TOF of the copolymer of CA and ethylene. Matrix peaks appear below 750 m/z (for attribution, see Figure 1 of the main paper).

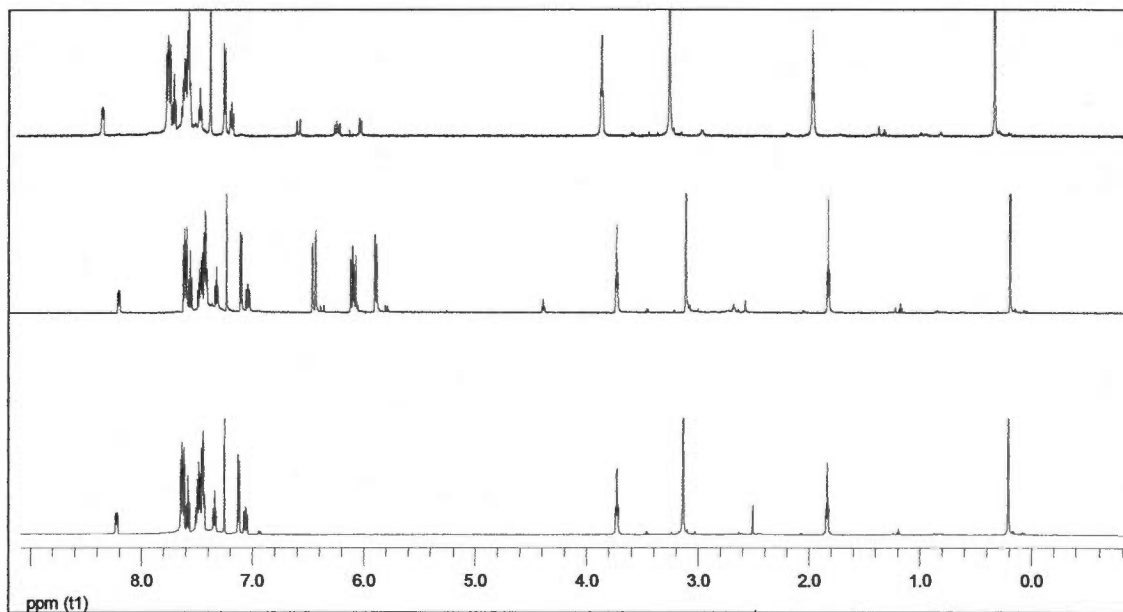


Figure B.15 Heating catalyst 1b ($c = 90$ mmol/L) in CDCl_3 in the presence of 2 equivalents of AA. Bottom spectrum : 1b alone – Central spectrum : 1b + AA – Top : 1b + AA after 8 hours heating at 50°C . Part of the AA has polymerized (insoluble white salt) via a thermally triggered radical mechanism (no inhibitor present). As a result, olefinic resonances (5.5 – 6.5 ppm) have disappeared. All catalysts resonances remain unchanged during this process.

APPENDICE C

SUPPORTING INFORMATION FOR

« A FUNCTIONAL POLYMER WITH CHEMICALLY SWITCHABLE CRYSTALLINITY »

Jean-Christophe Daigle, Alexandre A. Arnold, Laurence Piche and Jerome P. Claverie

Polym. Chem., 2013, 4, 449-452

Experimental

Materials. All manipulations for the synthesis of catalysts were done under argon using standard Schlenk techniques. Ligand **1** (2-[bis(2-methoxyphenyl)-phosphanyl]-4-benzenesulfonic acid and ligand and catalyst **1** was prepared and characterized according to the literature (references 13 and 7). Solvents were purified over a mBraun solvent purification system. Diacetone acrylamide (DAAM) was purified by crystallization in ethyl acetate. The DAAM was dried under vacuum for 12 hrs. Hydrazine hydrate was used without any purification.

Synthetic procedures.

2.1 Typical procedure for DAAM copolymerization. In a drybox, a 400 mL Parr stainless steel reactor was loaded with 26.4 mg of catalyst **1** (4.4×10^{-5} mol), 20 g of DAAM and 180 ml of toluene containing 2 mg of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT). The reactor was connected to a monitoring station outside the drybox, it was heated to the desired

temperature, and the mixture stirred with a four-blade impeller at 800 rpm. After 15 hrs of reaction time at 75°C under 300 psi of ethylene pressure, the reactor was cooled down to room temperature and slowly depressurized. The polymers were precipitated in four volumes of methanol, collected by centrifugation, washed with methanol by soxhlet extraction for 12 hrs and dried under vacuum.

Typical procedure for cross-linking. The cross-linking agent (hydrazine hydrate) was boiled at 100°C under a vacuum established by a rotary vane vacuum pump (Scheme 1). The vapors were then transported to a compressed ring containing the polymer (100 mg) and iodine (20 mg) (ID: 1cm). The ring was heated at 80 °C. After 5 hours of reaction, the apparatus was cooled down at room temperature. Iodine was neutralized by stirring the polymer in an aqueous solution of saturated potassium thiosulfate. The material was washed 4 times with acetone. Finally, the polymer was dried at 60 °C under vacuum for 12 hours.

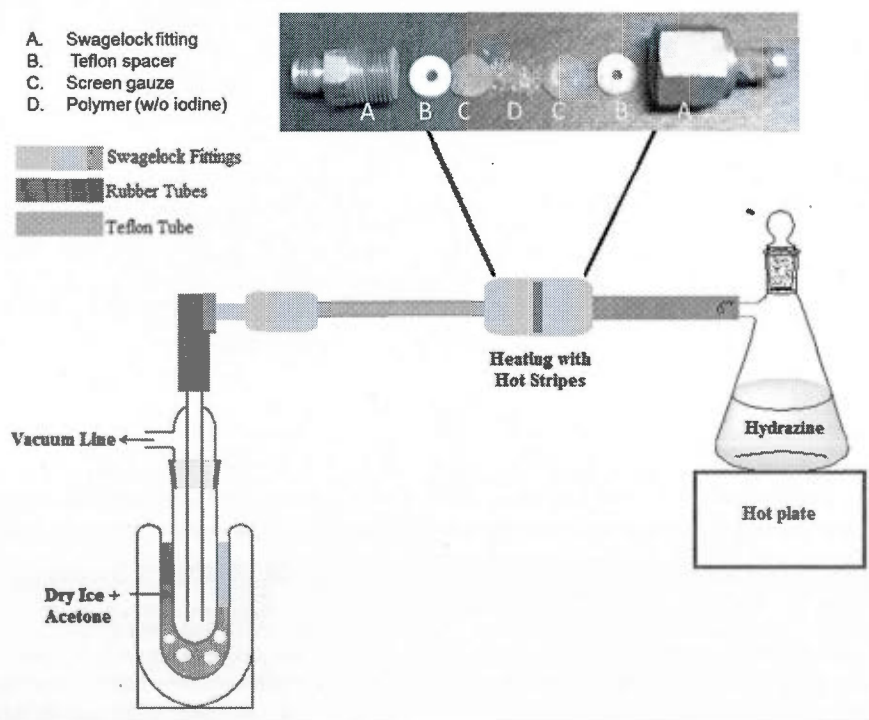


Figure C.1 Apparatus for crosslinked DAAM copolymer by hydrazine vapors

Characterization

GPC

The molecular weight distributions were determined by gel permeation chromatography (GPC) using a Viscotek HT GPC equipped with triple detection operating at 160 °C. The eluent was 1,2,4-trichlorobenzene, and separation was performed on three PolymerLabs Mixed B(-LS) columns. The dn/dc of pure linear polyethylene was found to be 0.106 mL/g at this temperature. Owing to the fact that the copolymers have low incorporations in polar monomer, their dn/dc was approximated to the one of pure PE.

FTIR

The solid polymers FTIR spectra were recorded on a Nicolet 6700 Spectrometer equipped with Smart ATR accessory (ThermoSci).

Liquid NMR

All the NMR spectra were recorded on Varian 600 MHz (Inova). NMR spectra of the polymers with DAAM were recorded in tetrachloroethane- d_2 (TCE) at 85°C and 115°C. For ^{13}C spectra (10000 scans), an ungated decoupling sequence with a pulse angle of 20° and a delay of 10s between two scans was used in order to ensure quantitative measurements.

Solid NMR

All ^{13}C spectra were recorded on a Varian Inova 600 MHz spectrometer using a 4 mm double resonance MAS probe and a spinning frequency of 12.5 kHz. Direct pulse spectra were initiated by a 3.33 μs pulse followed by a rotor-synchronized Hahn echo to reduce the probe signal. All cross-polarization spectra (including WISE) were initiated by a 1 ms long

Hartmann-Hahn period with RF fields of 75 kHz on ^{13}C and 97.5 kHz on ^1H (15% ramp). For all spectra TPPM-15 ^1H decoupling was used during the 20 ms-long acquisition time and the spectral width was 75 kHz. Recycle delays were 20 s for the direct pulse spectra and 10 s for the cross-polarization spectra. T_2 measurements were performed by varying the interpulse delay in a Hahn echo between 80 and 9600 μs , T_1 's using an inversion recovery sequence and delays between 0.1 and 100 s. WISE spectra were recorded at a spinning frequency of 5 kHz using 64 increments in the indirect dimension and a ^1H spectral width of 250 kHz.

DSC

Differential scanning calorimetry measurements (DSC) of solid samples were performed on a DSC823e equipped with an FRS5 sample cell, a sample robot, a Julabo FT400 intracooler and an HRS7 sensor from Mettler Toledo. Samples were heated from 20°C to 140°C at a rate of 10°C/minute and data were analyzed with STAR software. All reported values are for samples which have first been heated past their melting point and slowly cooled from the melt at a rate of 0.3 °C/minute, except for the crosslinked PE (stage B in Scheme 1 of article), for which the melting point was only observed for the first heating cycle (prior cooling). This sample does not crystallize after being melted.

The content of crystallinity was obtained from the enthalpy of melting, which was normalized by the heat of melting of a 100% crystalline PE sample (294 J/g).

Copolymer of ethylene and DAAM

Calculation of the molar incorporation x of DAAM

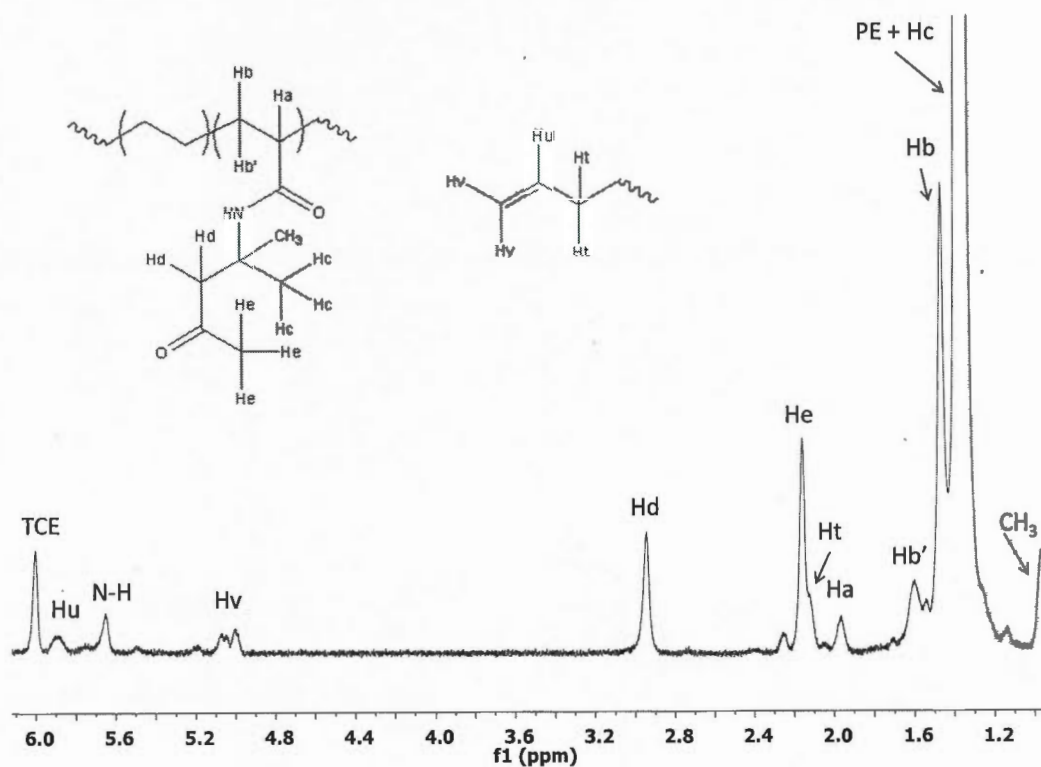


Figure C.2 ¹H NMR of poly(E-co-DAAM) with 1.7 mol% of DAAM using catalyst 2. (C₂D₂Cl₄, T = 115 °C).

¹H NMR (600 MHz, T = 115 °C, TCE-*d*₂, δ): 5.9 (m, 1H, CH₂=CH-, end group), 5.65 (m, 1H, N-H, amide), 5.0-5.1 (m, 2H, CH₂=CH-, end group), 2.95 (m, 2H, C=OCH₂C), 2.15 (m, 3H, CH₃C=OCH₂), 2.1 (m, 2H, CH₂=CH-CH₂-, end group), 1.95 (m, 1H, CH₂CHC=ONH), 1.6 (m, 1H, CH₂CHC=ONH), 1.45 (m, 1H, CH₂CHC=ONH), 1.35 (m, 4H, CH₂-CH₂, main chain PE + m, 6H, NHC(CH₃)₂), 0.95 (m, 3H, -CH₃, end chain)

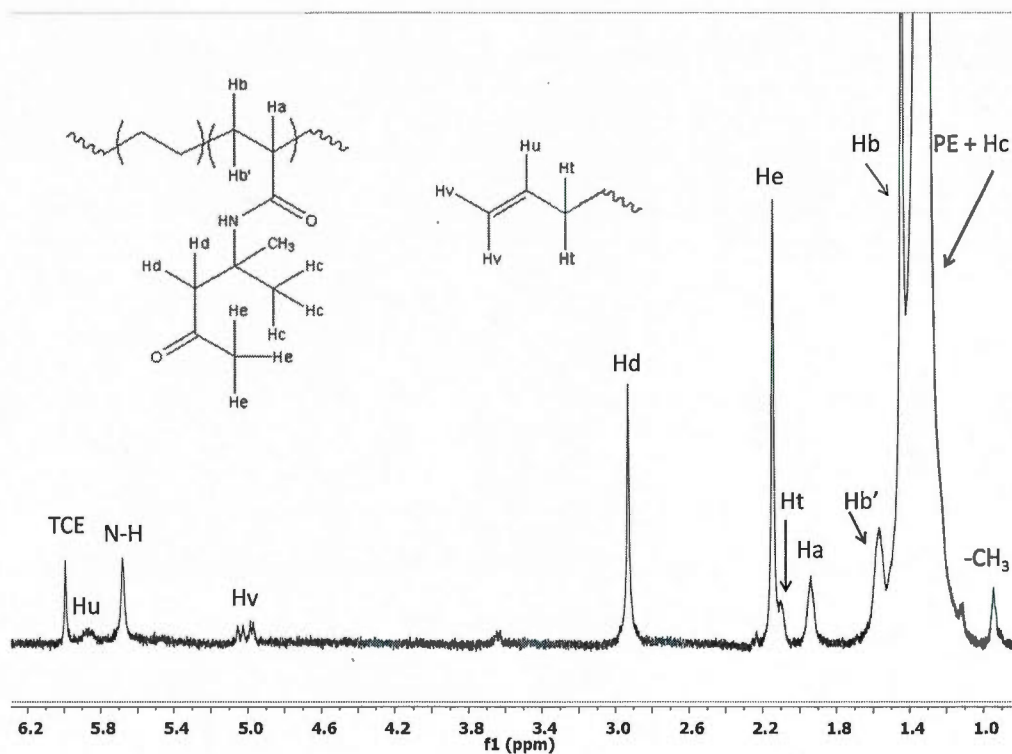


Figure C.3 ^1H NMR of poly(E-co-DAAM) with 2.8 mol% of DAAM using catalyst 1. ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, $T = 115^\circ\text{C}$).

^1H NMR (600 MHz, $T = 115^\circ\text{C}$, TCE- d_2 , δ): 5.9 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$ -, end group), 5.65 (m, 1H, N-H, amide), 5.0-5.1 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$ -, end group), 2.95 (m, 2H, $\text{C}=\text{OCH}_2\text{C}$), 2.15 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{OCH}_2$), 2.1 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ -, end group), 1.95 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{ONH}$), 1.6 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{ONH}$), 1.45 (m(m), 1H, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{ONH}$), 1.35 (m, 4H, CH_2-CH_2 , main chain PE + m, 6H, $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2$), 0.95 (m, 3H, $-\text{CH}_3$, end chain)

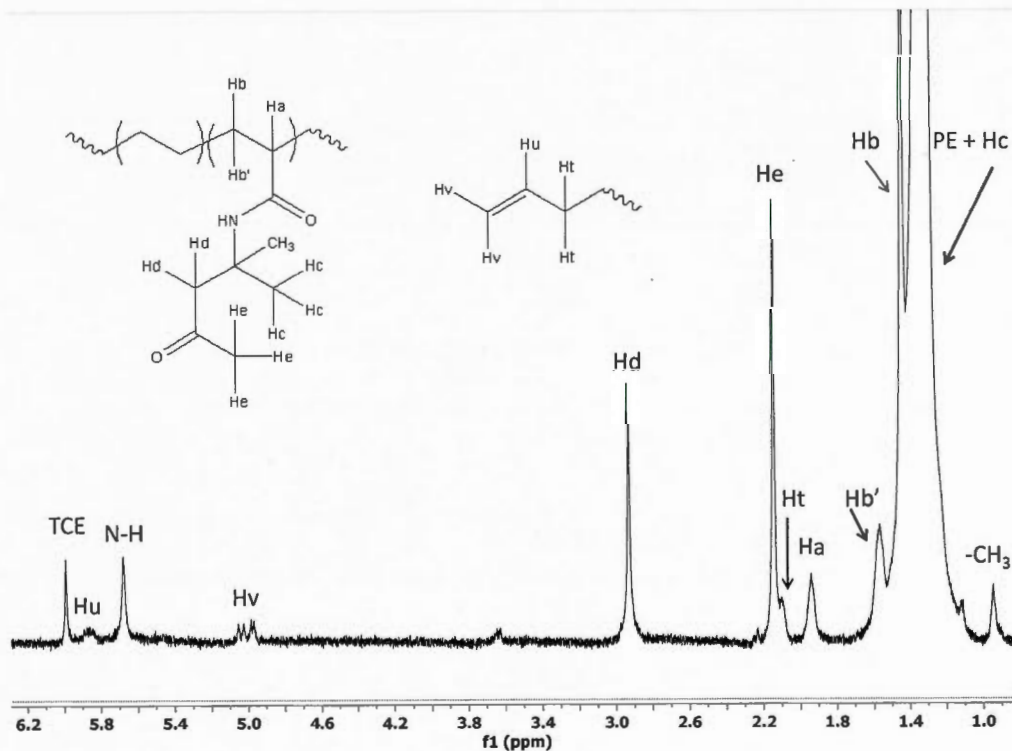


Figure C.4 ^1H NMR of poly(E-co-DAAM) with 5.6 mol% of DAAM using catalyst 1. ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, $T = 115\text{ }^\circ\text{C}$).

^1H NMR (600 MHz, $T = 115\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{TCE-}d_2$, δ): 5.9 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH-}$, end group), 5.65 (m, 1H, N-H, amide), 5.0-5.1 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH-}$, end group), 2.95 (m, 2H, $\text{C}=\text{OCH}_2\text{C}$), 2.15 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{OCH}_2$), 2.1 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2-$, end group), 1.95 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{ONH}$), 1.6 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{ONH}$), 1.45 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{ONH}$), 1.35 (m, 4H, CH_2-CH_2 , main chain PE + m, 6H, $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2$), 0.95 (m, 3H, $-\text{CH}_3$, end chain)

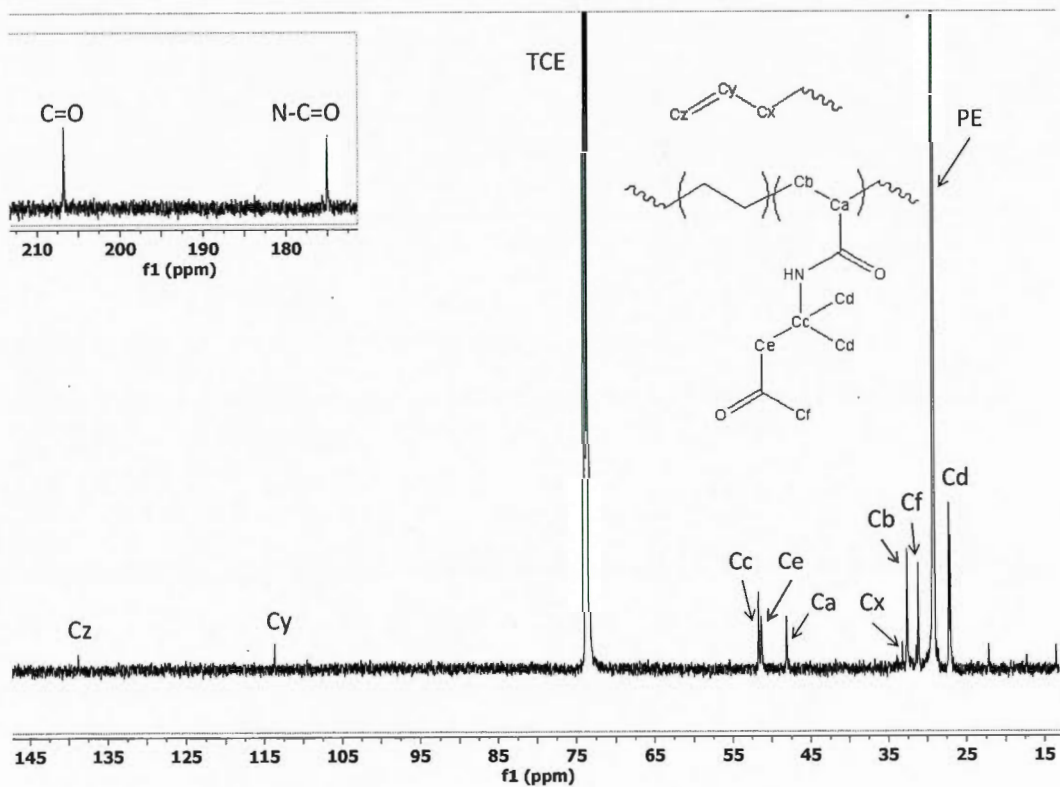


Figure C.5 ^{13}C NMR of poly(E-co-DAAM) with 5.6 mol% of DAAM using catalyst 2. ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, $T = 90^\circ\text{C}$).

^{13}C NMR (100 MHz, $T = 85^\circ\text{C}$, $\text{TCE-}d_2$, δ): 207.0 (m, 1C, $\text{CH}_2\text{C}=\text{OCH}_3$), 174.9 (m, 1C, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{ONH}$), 138.1 (m, 1C, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$), 113.5 (m, 1C, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$), 52.0 (m, 1C, $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2$), 51.5 (m, 1C, $\text{CH}_3\text{C}=\text{OCH}_2$), 47.6 (m, 1C, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{ONH}$), 32.7 (m, 1C, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$), 32.5 (m, 1C, $\text{CH}_2\text{CHC}=\text{ONH}$), 32.0 (m, 1C, $\text{CH}_2\text{C}=\text{OCH}_3$), 28.0 (m, 2C, main chain PE), 27.2 (m, 2C, $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2$)

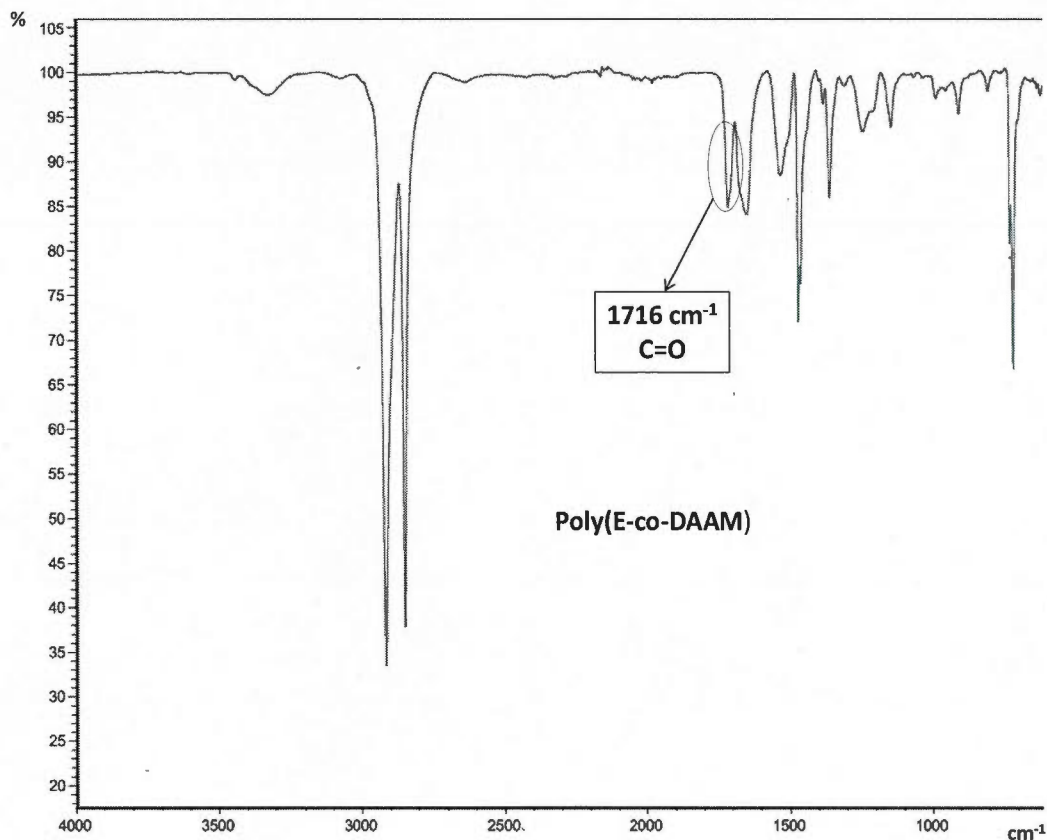
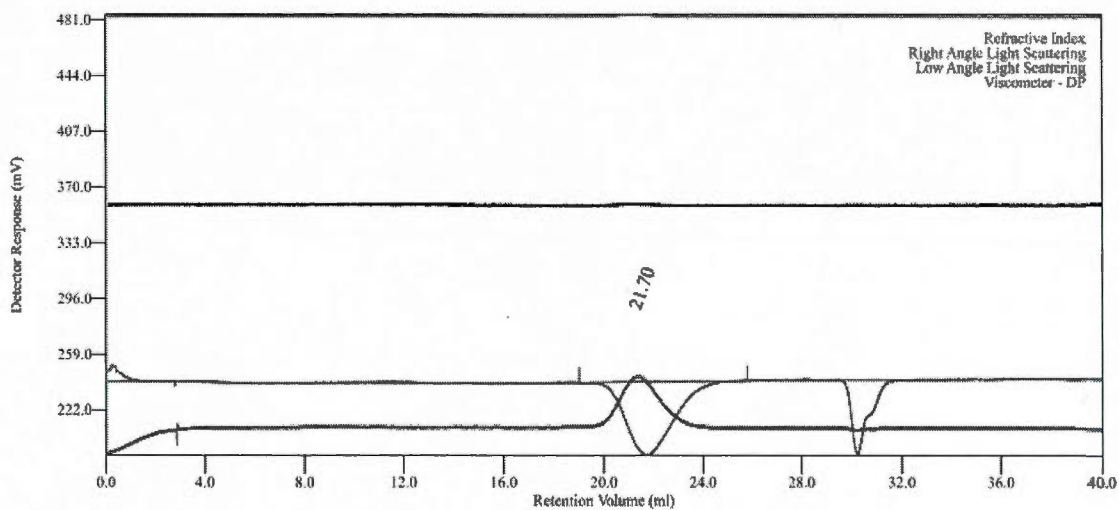


Figure C.6 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-DAAM) with 1.7 mol% of DAAM using catalyst 2.

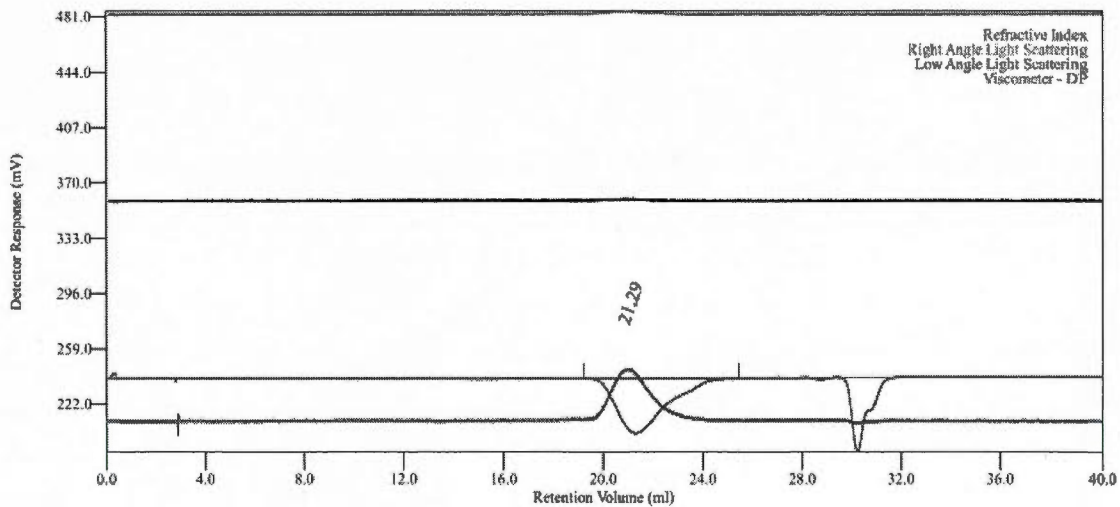
Assignations are based on: X. Zhang et al. *J. Applied Polymer Sc.*, **2012**, 123, 1822-1832

IR (ATR): $\nu = 2915.2 \text{ cm}^{-1}$ (m, CH₂, stretch), 2848.1 cm^{-1} (m, CH₂, stretch), 1716.3 cm^{-1} (m, C=O), 1734.4 cm^{-1} , 1472.5 cm^{-1} (s, CH₂, scissor), 1462.1 cm^{-1} (m, CH₂, scissor)



Multi-Detectors-Results		
Peak RV	ml	21.697
Mn	Daltons	2.669
Mw	Daltons	5.415
Mz	Daltons	8.320
Mp	Daltons	5.417
Mw/Mn		2.029
IV	dl/g	0.1753
Rh	nm	2.364
Rg	nm	No Calc
Wt Fr	Peak	1.000
Mark-Houwink a		0.682
Mark-Houwink logK		-3.284
Branches		0.000
Branch Freq.		0.000
RI Area	mvml	104.17
UV Area	mvml	0.00
RALS Area	mvml	1.85
LALS Area	mvml	0.53
IVDP Area	mvml	63.07

Figure C.7 GPC (HT) of poly(ethylene-co-DAAM) with 5.5 mol% using catalyst 2.



Multi-Detectors-Results		
Peak RV	ml	21.287
Mn	Daltons	6.824
Mw	Daltons	9.829
Mz	Daltons	14.483
Mp	Daltons	9.756
Mw/Mn		1.426
IV	dl/g	0.1889
Rh	nm	2.991
Rg	nm	No Calc
Wt Fr	Peak	1.000
Mark-Houwink a		0.682
Mark-Houwink logK		-3.454
Branches		0.000
Branch Freq.		0.000
RI Area	mvml	81.83
UV Area	mvml	0.00
RALS Area	mvml	2.57
LALS Area	mvml	1.43
IVDP Area	mvml	60.69

Figure C.8 GPC (HT) of poly(ethylene-co-DAAM) 1.7 mol% using catalyst 2.

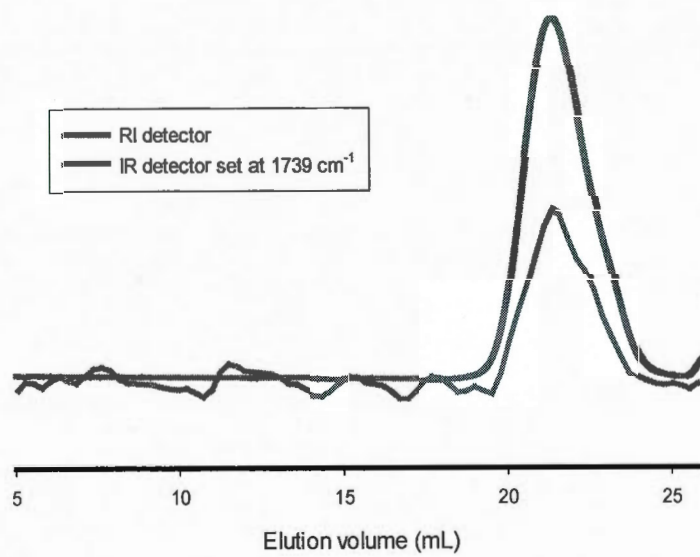


Figure C.9 GPC (HT) with FTIR detector of poly(ethylene-co-DAAM) 1.7 mol% using catalyst 2.

Cross-linked polymer of ethylene and DAAM

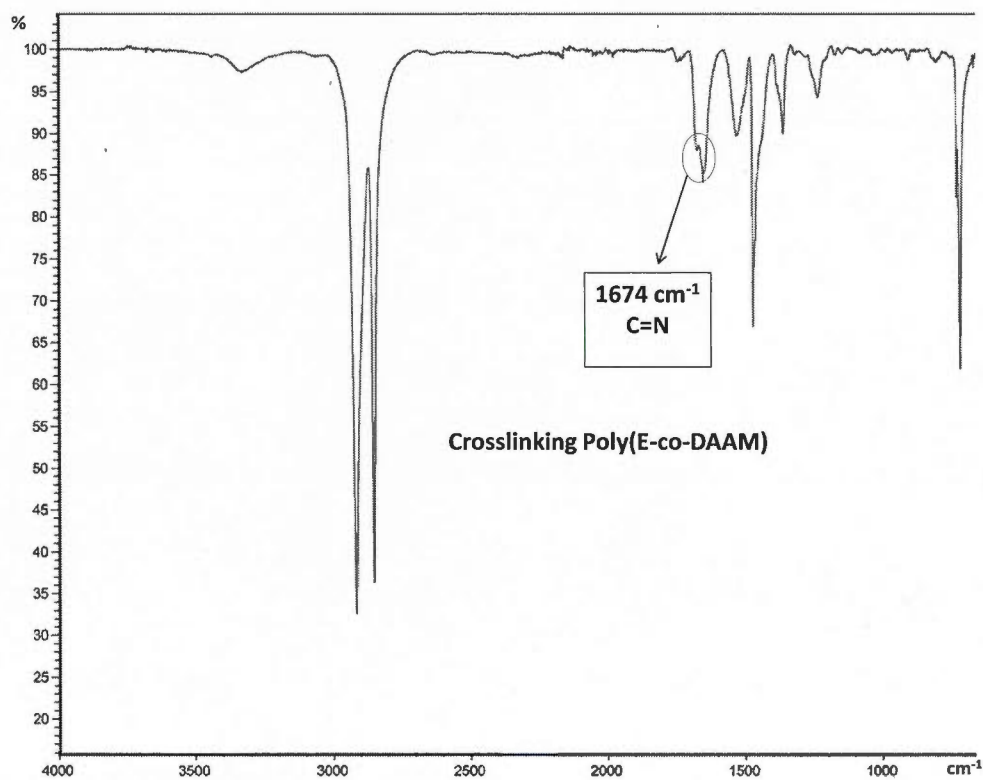


Figure C.10 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-DAAM crosslinking) with 1.7 mol% of DAAM using catalyst 2.

IR (ATR): $\nu = 2915.2 \text{ cm}^{-1}$ (m, CH₂, stretch), 2848.1 cm^{-1} (m, CH₂, stretch), 1674.0 cm^{-1} (m, C=N), 1734.4 cm^{-1} , 1472.5 cm^{-1} (s, CH₂, scissor), 1462.1 cm^{-1} (m, CH₂, scissor)

Cross-linked polymer of ethylene and DAAM after ozonolysis

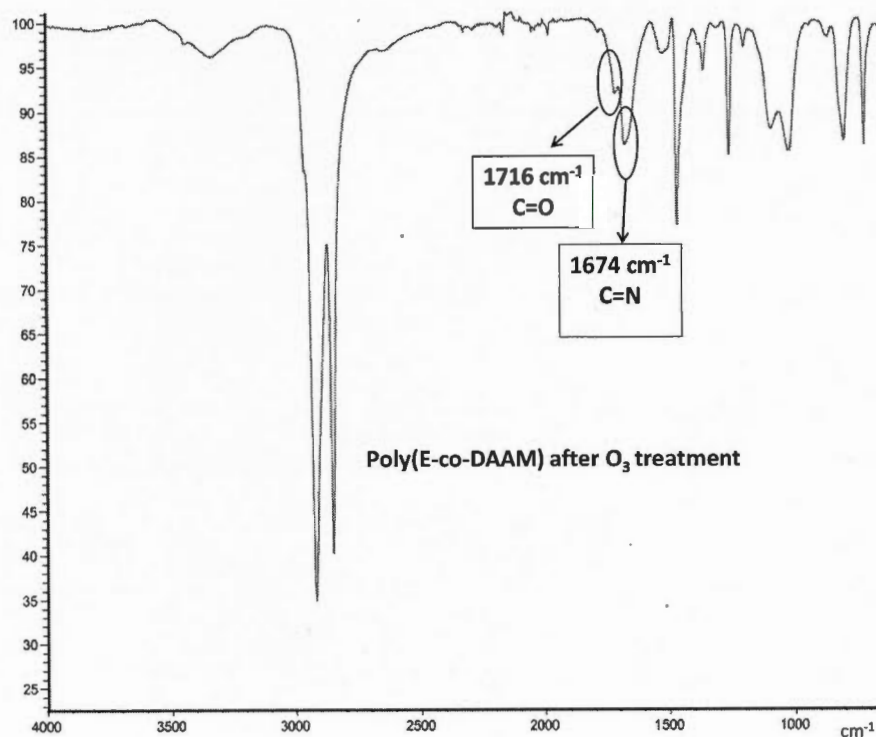


Figure C.11 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-DAAM crosslinking) with 1.7 mol% of DAAM using catalyst 2 after bubbling with O_3 .

IR (ATR): $\nu = 3333.9 \text{ cm}^{-1}$ (m, PE chain scission), 2915.2 cm^{-1} (m, CH_2 , stretch), 2848.1 cm^{-1} (m, CH_2 , stretch), 1674.0 cm^{-1} (m, C=N), 1716.3 cm^{-1} (m, C=O) 1734.4 cm^{-1} , 1472.5 cm^{-1} (s, CH_2 , scissor), 1462.1 cm^{-1} (m, CH_2 , scissor), $1092\text{-}1020 \text{ cm}^{-1}$ (m, PE chain scission)

Evolution of the melting points of linear copolymers of ethylene with polar monomers

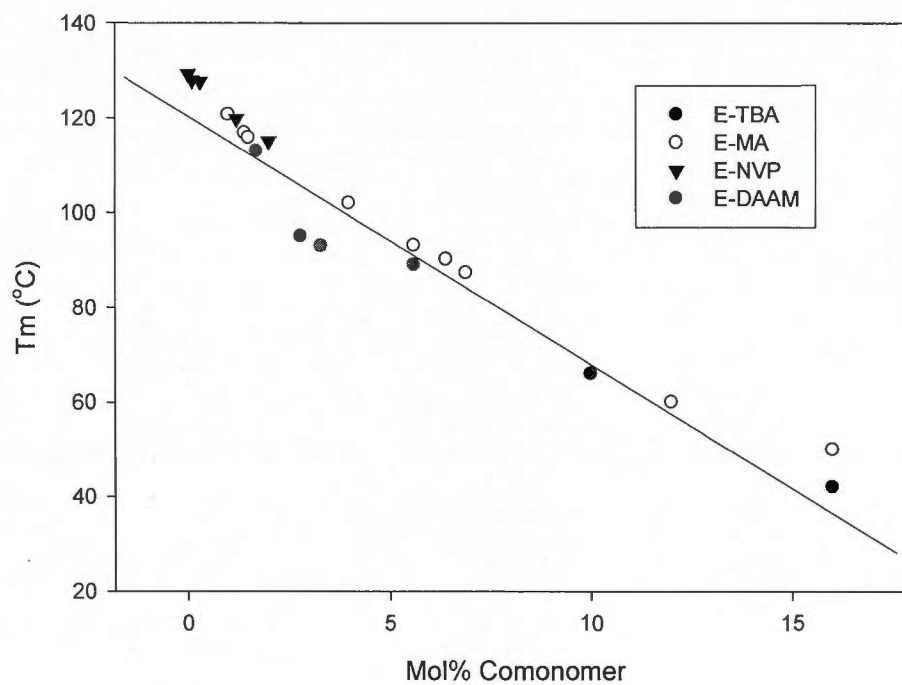


Figure C.12. Traces of melting temperatures (°C) of various polymers containing different polar monomers (%mol) using Pd based catalysts.

Heat stability of the non cross-linked and cross-linked polymers

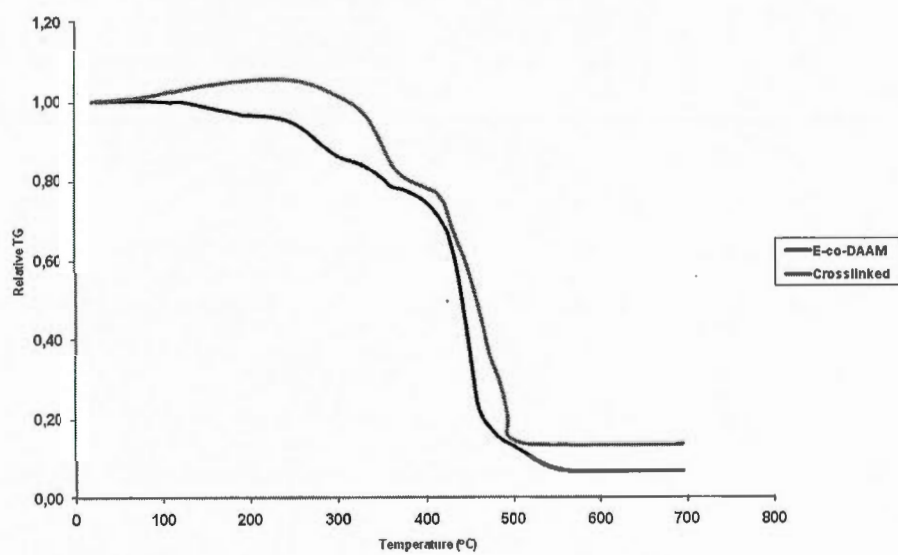


Figure C.13 TGA traces of both polymers before and after crosslinked (1.7 mol%)

Crystallinity recovery after O₃ treatment

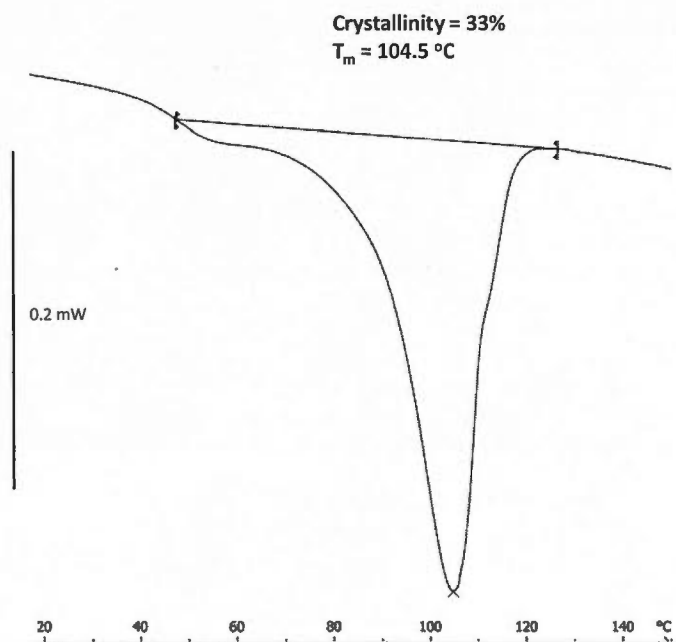


Figure C.14 DSC spectrum of polymer after ozone treatment. First heating 10 °C/min

APPENDICE D

SUPPORTING INFORMATION FOR

« COPOLYMERS OF ETHYLENE AND SULFONATED NORBORNENES FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANES »

Jean-Christophe Daigle, Vincent Dubé-Savoie, Ana C. Tavares and Jerome P. Claverie

Journal of Polymer Science : Part A, 2013

Experimental Section

General

All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich. All manipulations for the synthesis of catalysts were done under argon using standard Shlenk techniques. Ligand **1** (2-[(2-phenyl)-(2-isopropyl)-phosphanyl]-4-benzenesulfonic acid and ligand **2** (2-[bis(phenyl)-phosphanyl]-4-benzenesulfonic acid and catalysts **1** and **2** were prepared and characterized according to the literature (ref. 38, 41) Solvents were purified by distillation over CaH₂ and degassed using three freeze-pump-thaw cycles and kept over activated molecular sieves. The NBE was passed either distilled over Na, or passed through a bed of basic alumina then mixed with anhydrous toluene and degassed using three freeze-pump-thaw cycles. The solution, of known concentration, was kept in a nitrogen-filled glove box.

Synthesis of Norbornene-5-*exo*-methyl alcohol (*exo*-NBE-CH₂OH)

Synthesis of Norbornene-5-*tert* butyl ester

Dicyclopentadiene was cracked at 180 °C to obtain cyclopentadiene (DCPD). DCPD (25 g, 0.38 mol., 1.0 eq.) was added to 200 ml of anhydrous dichloromethane (DCM) in a single neck flask of 500 ml equipped with a condenser. *Tert*-Butyl acrylate (58 g, 0.45 mol., 1.2 eq.) was added slowly to the reaction flask. The mixture was refluxed overnight. The solvent was rotoevaporated to yield an impure clear solution. Which was used without any further purification.

Yield = 70%, *exo* = 5-10%

Norbornene-5-*tert* butyl ester: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 6.0-6.1 (d, 2H, -CH=CH), 3.14 (m, 1H, -CH=CHCH-CHC=OtBu, bridgehead), 2.97 (m, 1H, -CHC=OtBu, *exo*) 2.85 (m, 1H, -CHC=OtBu, *endo*), 2.3 (s, 2H, -CHCH₂CH-, bridge), 1.6 (m, 1H, -CHCH₂CHC=OtBu, bridgehead), 1.2-1.5 (m, 1H, -CHCH₂CHC=OtBu and *t*Bu group).

Isomerization of Norbornene-5-*tert* butyl ester (NBE-*t*BA)

The resulting product (60 g of crude, 0.27 mol of NBE-*t*BA) was dissolved in 1,4-dioxane (300 ml) in a single neck flask of 500 ml equipped with a condenser. Potassium *tert*-butoxide (30 g, 0.27 mol.) was added and the reaction mixture was refluxed for 5 hours. Then, the solvent was rotoevaporated and the paste was distilled under vacuum (1 mm Hg) at 85 °C. A mixture of DCPD and norbornene-5-*tert* butyl ester was recovered and analyzed by NMR (using the data above). It was not necessary to separate the DCPD from the norbornene to perform the following step.

Exo = 30-40%

Norbornene-5-*exo*-carboxylic acid (NBE-COOH)

The mixture of DCPD and NBE-*t*BA recovered at the last step (20 g) was added to DCM (500 ml) in a 1L round bottom flask equipped with a condenser. Then, trifluoroacetic acid

(TFA, 20 ml) was added to the solution and the reaction was refluxed overnight. The solvent and excess TFA were removed by rotoevaporation to yield a yellow oil

Yield = 85%

The separation of the exo monomer was then performed according to D. D. Manning et al., *Tetrahedron*, 1997, 53 (35), 11937-11952

In order to obtain a highly pure monomer, the product was distilled under vacuum (1 mm hg) at 115 °C. A uncolored solid was recovered.

Yield = 12 g

Synthesis of Norbornene-5-*exo*-methyl alcohol (*exo*-NBE-CH₂OH)

In a drybox filled with nitrogen, LiAlH₄ (5g, 0.11 mol, 1.5 equiv) was added to 200 ml of anhydrous Et₂O in a 500 mL Schlenk flask. Outside the box, the flask was cooled to 4 °C and a solution of NBE-COOH (12 g, 0.07 mol, 1.0 equiv) in anhydrous Et₂O (50 ml) was added dropwise to the slurry under vigorous stirring. The reaction was then refluxed for 8 hours under nitrogen. The mixture was cooled down in an ice bath for 15 min., and then a saturated aqueous solution of ammonium chloride was added slowly to it. The mixture was stirred for 30 min and filtered and the biphasic mixture was separated in a separatory funnel. The organic phase was dried for 4 hours on MgSO₄, and evaporated by rotary evaporation. Finally, the product was distilled under vacuum (1 mm Hg at 95 °C).

Yield = 9 g (85 %)

Purity = 90% exo +

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 6.0-6.1 (d, 2H, -CH=CH), 3.4-3.8 (m, 2H, -CHCH₂OH, exo), 2.9 (s, 1H, -CH=CHCHCH₂OH, bridgehead), 2.7 (s, 1H, -CHCH₂OH), 2.3 (s, 2H, -CHCH₂CH-, bridge), 1.6 (m, 1H, -CHCH₂CHCH₂OH, bridgehead), 1.2-1.5 (m, 1H, -CHCH₂CHCH₂OH)

¹³C NMR (60 MHz, CDCl₃, δ) 136.5-137.0 (d, 2C, -CH=CH-), 67.5 (d, 1C, -CHCH₂OH, exo), 45.0 (s, 1C, -CHCH₂CH-, bridge), 43.3 (s, 1C, -CH=CHCHCH₂OH, bridgehead),

41.8 (s, 1C, -CHCH₂OH), 41.9 (s, 1C, -CHCH₂CHCH₂OH, bridgehead), 29.7 (s, 1C, -CHCH₂CHCH₂OH)

Copolymerization of *exo*-NBE-CH₂OH, NBE and ethylene

Typical copolymerization and terpolymerization procedure

The polymerizations were carried out in a stainless steel reactor (400 mL, Parr) at pressures of 100 psi. In a N₂ filled glove box, 12 mg of catalyst **1a** (2.0×10^{-5} mol) and 2 g. of NBE-CH₂OH (*exo*) were added to 100 ml of toluene containing 2 mg of 2,6-di-*tert*butyl-4-methylphenol (BHT). In the case of terpolymerization, 10 g of a solution of NBE in toluene (43 wt%) was also added. The reagents were combined to the reactor which was sealed in the drybox. The reactor was then connected to a monitoring station outside the drybox, it was heated and pressurized, and the mixture was stirred with a four-blade impeller at 600 rpm. After 3 hrs of reaction time, the reactor was cooled down to room temperature and slowly depressurized. The polymers were precipitated in four volumes of acetone, collected by centrifugation, washed 3 times with acetone and dried under vacuum. For terpolymers another purification step was also applied. The polymers were dissolved in trichlorobenzene at 110 °C and poured in cold acetone and washed 3 times to remove all unreacted NBE.

Post polymerization modification of the polymer

Formation of the mesylated polymer

In a round bottom flask equipped with a condenser, a typical polymer (1 g) was added at a mixture of THF (50 ml) and toluene (200 ml). Triethylamine (1.8 g) was then added slowly to this solution, followed by mesyl chloride (MsCl, 1 g). The solution was heated to reflux for 6 hours. The mixture was then concentrated down to 25 mL of solvent using a rotary evaporation and it was precipitated in 250 ml of acetone. The polymer was washed 3 times

and isolated by centrifugation. For NMR and FTIR characterization see figures and corresponding captions below.

Yield = 0.8 g.

Formation of the thioacetate polymer

A solution of toluene (200 ml), DMF (50 ml) and potassium thioacetate (0.8 g.) were degassed for 1 hour with argon. Still under argon, the polymer (0.8 g) was then added and the reaction was refluxed for 12 hours under inert atmosphere. The solution was heated to reflux for 6 hours. The mixture was then concentrated down to 25 mL of solvent using a rotary evaporation and it was precipitated in 250 ml of acetone. The polymer was washed 3 times with acetone and isolated by centrifugation. For NMR and FTIR characterization see figures and corresponding captions below.

Yield = 0.8 g.

Formation of the sulfonic acid polymer

In a round bottom flask, the polymer (0.8 g) was added to 2-propanol (250 ml), aqueous H₂O₂ 30% v:v (85 ml) and acetic acid (170 ml). The resulting slurry was left at 65 °C for 12 hours. The mixture was then concentrated down to 25 mL of solvent using a rotary evaporation and it was precipitated in 250 ml of acetone. The polymer was washed 3 times with acetone and isolated by centrifugation. For NMR and FTIR characterization see figures and corresponding captions below.

Yield = 0.7 g.

Film formation

The polymer under its thioacetate form (120 mg.) was dissolved in a mixture of 1,2-dichlorobenzene (3 g) and DMSO (3g) or anisole (3 g) at 110 °C or 150 °C, respectively. The solution was casted in a petri dish and left for 4 days at room temperature. The film was removed from the petri dish and placed in a beaker. A solution of 2-propanol (15 ml),

aqueous H₂O₂ 30% v:v (5 ml) and acetic acid (10 ml) was added to the beaker and left for 4 days. The oxidative solution was changed every day. The film was separated from the solution and was washed 5 times with 2-propanol. It was dried at 70 °C for 2 days, and then pressed at 110 °C for 3 min. In certain cases, the film was immersed in a solution of 2-propanol (15 ml), aqueous H₂O₂ 30% v:v (5 ml) and acetic acid (10 ml) at 65 °C for 2 hours before conductivity measurements.

Characterization

General informations

GPC

The molecular weight distribution was determined by gel permeation chromatography (GPC) using a Viscotek HT GPC equipped with triple detection operating at 160 °C. The eluent was 1,2,4-trichlorobenzene, and the separation was performed on three PolymerLabs Mixed B(-LS) columns. The dn/dc of pure linear polyethylene was found to be 0.106 mL/g at this temperature. For copolymers rich in norbornene, universal calibration was rather used, due to the low light scattering and refractive index signals (as the polymer refractive index nearly matched the refractive index of the solvent)

FTIR

The solid polymers FTIR spectra were recorded on a Nicolet 6700 Spectrometer equipped with Smart ATR accessory (ThermoSci).

NMR

All spectra were recorded on a Varian Inova 600 (Varian, Walnut Creek, CA, USA) spectrometer operating at frequencies of 599.95 MHz for ¹H and 150.89 MHz for

^{13}C . NBE-MeOH polymers were solubilised in tetrachloroethane- d_2 (TCE) at 90°C and 120°C. NBE-Mesylate and NBE-MeSO $_3$ H polymers were solubilized in tetrachloroethane- d_2 (TCE) and pyridine d_5 with a proportion of 3:1 at 90°C and 120°C. The ^1H and ^{13}C chemical shifts were referenced using the residual signals of TCE at 6 ppm and at 74 ppm, respectively. ^1H spectra were obtained using an acquisition time of 1.9 s, 8 kHz spectral width, and a recycle delay of 10s. The ^1H COSY spectrum was recorded with an acquisition time of 500 ms, spectral widths of 8 kHz in both dimensions and a recycle delay of 1 s. 512 increments were recorded in the indirect dimension with 8 transients added per increment. ^{13}C spectra were obtained using an ungated ^1H decoupled sequence with an excitation pulse angle of 20° and a recycle delay of 10 s in order to obtain quantitative measurements. The ^{13}C spectra were recorded using an acquisition time of 500 ms and a spectral width of 38 kHz.

DSC

Differential scanning calorimetry measurements (DSC) of solid samples were performed on a DSC823e (TOPEM modulation) equipped with an FRS5 sample cell, a samplerobot, a Julabo FT400 intracooler and an HRS7 sensor from Mettler Toledo. Samples 4-8 were heated from -40 °C to 170°C at a rate of 20°C/minute (first heating/cooling) and 10 °C/minute (second heating/cooling) for T_g detection. and Samples 1-3 were heated from -40 °C to 170°C at a rate of 10°C/minute (first heating/cooling) and 2 °C/minute (second heating/cooling) for T_m detection. Datas were analyzed with STAR software.

Calculations and equations

Calculation of polymer constituents (NBE, NBE-MeOH and E)

The method was modified from reference 46.

$$2a = x \quad (1)$$

where $a = \text{NBE} - \text{CH}_2\text{OH}$ and $x = \text{integral of methyl alcohol protons signal}$

$$\therefore a = \frac{x}{2} \quad (2)$$

$$9a + 10b + 4c = y \quad (3)$$

where $b = \text{NBE}$, $c = \text{ethylene}$ and $y = \text{integral of remaining protons signals}$
2 in 3

$$10b + 4c = y - 9a$$

$$\text{mol\% NBE} - \text{CH}_2\text{OH} = \frac{a}{(10b + 4c) + a} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{mol\% NBE and NBE} - \text{CH}_2\text{OH} = \frac{2d}{e - 2d} \times 100 \quad (5)$$

where $d = \text{integral of bridgehead protons signals}$,
and $e = \text{integral of remaining protons signals}$

$$\text{mol\% Ethylene} = 100 - (5)$$

$$\text{mol\% NBE} = (5) - (4)$$

Calculation of the number of monomeric units in each of the copolymers

Table D.1 Molar composition of the polymer, average number molecular weight of the polymer as determined by GPC, molecular weight of the average repeat unit (MW_{ave}), degree of polymerization of the polymer (DP) and degree of polymerization (X) for each of the three monomers (NBEOH = exo-NBE-CH₂OH). Green: polymers obtained with catalyst 1, orange: polymers obtained with catalyst 2

Polymer	Composition (mol %)			M _n g/mol	MW _{ave} g/mol	DP	X _E	X _{NBE}	X _{NBEOH}
	E	NBE	NBEOH						
1	96	0	4	8200	32	257	247	0	10
2	94	0	6	11600	34	343	323	0	21
3	90	0	10	9400	38	250	225	0	25
4	58	22	21	33400	64	518	311	114	114
5	59	26	15	19500	59	330	195	85	49
6	52	28	20	41000	65	631	328	177	126
7	57	12	31	3000	65	46	26	5	14

Water uptake (Wup)

The membranes were immersed in hot water (at 80 °C) for 3 hours. The films were blotted dry on filter paper and weighed to determine the wet mass. The membranes were then dried at 80 °C for 2 h in a vacuum oven and weighed (m_{dry}). Water uptake was calculated following this equation (1):

$$\text{Wup}(\text{wt}\%) = \left[\frac{(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}})}{W_{\text{dry}}} \right] \times 100 \quad (1)$$

Ion Exchange Capacity (IEC)

The film was soaked in a solution of sodium sulfate 1.0M for 24 hours. The film was removed and the solution was titrated with NaOH 0.001M at the end point (pH = 7.0). This procedure was repeated twice to ensure the complete exchange between the film and the solution. IEC was calculated using the equation (2):

$$IEC \left(\frac{mmol}{g} \right) = \left[\frac{(V_{NaOH} \times Conc. NaOH)}{W_{film}} \right] \quad (2)$$

Where V = ml, Conc. = mol/L and W = g.

In plane conductivity – membranes immersed in water and exposed to 100%RH

a) Membranes immersed in water at room temperature. The films were first immersed in hot water at 80°C, cooled to room temperature, and then installed in a Bekktech conductivity cell fixture with four Pt electrodes. The cell fixture was immersed in water to keep the membranes fully hydrated. A four-electrode DC technique was applied, and a high-impedance digital voltmeter and a potentiostat/galvanostat (AMEL Instruments Model 2051) were used. The two external platinum electrodes were connected to the galvanostat and the two central platinum electrodes were connected to the digital voltmeter to measure the potential drop along the film section. A DC current was linearly varied between the external electrodes, and the potential difference between the two inner Pt electrodes recorded. The slope on the E-I plot corresponds to the membrane resistance, R_{mem} . The membranes' proton conductivity was calculated from equation (3):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R_{mem} A} \quad (3)$$

Where l denotes the distance between the two inner Pt electrodes (0.45 cm), A is the product of the membrane width and thickness (in cm^2).

b) Membranes exposed to 100% RH as a function of the temperature. Films were conditioned as above and installed in the same Bekktech conductivity cell fixture. The cell was assembled in a Fuel Cell Technologies 5 cm^2 fuel cell test hardware and connected to a Scribner 850C fuel cell testing station through heated gas lines. The cell resistance measurements were carried out between 25 and 80°C at 100% RH. Humidified nitrogen was fed to the cell through the anode line at 0.99 l min^{-1} . The ion conductivity was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy using the frequency response analyzer incorporated in the fuel cell testing station. The amplitude of the sinusoidal wave was 100 mV in the frequency interval 1 Hz to 3MHz. Using the Bode plot, the membrane resistance was determined from the constant impedance value in the frequency range where the phase is zero.¹ Equation (3) was used to determine the membranes' conductivity.

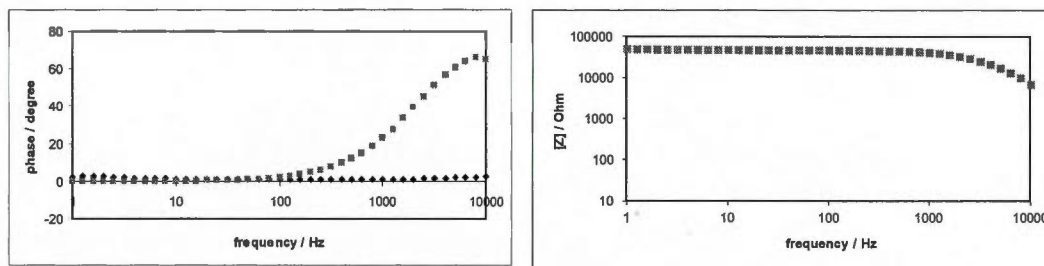


Figure D.1 Typical Bode plot using to calculate the In plane conductivity.

Cross-section conductivity –at 100%RH vapor phase

Membranes were conditioned as above. The film's cross section ion conductivity was evaluated by two-probe Impedance Spectroscopy (IS) between 20–110°C and at 100% RH. Films were sandwiched between two carbon cloth electrodes (in order to facilitate the equilibrium with water vapors), and placed in a homemade Teflon sample holder equipped with stainless steel terminal leads. The sample holder was inserted in an airtight stainless

steel chamber containing distilled water and kept at room temperature and 100%RH for 12 hours at 60°C prior to conductivity measurements. A frequency response analyzer (Solartron 1260) was used, and the amplitude of the sinusoidal wave was 10 mV in the 1 Hz to 3MHz frequency interval. The resistance was obtained by extrapolating the high frequency end of the Nyquist plot on the real axis. The conductivity values were calculated using equation (3) where l is the membrane's thickness (in cm) and A is the electrodes surface (0.71 cm^2).

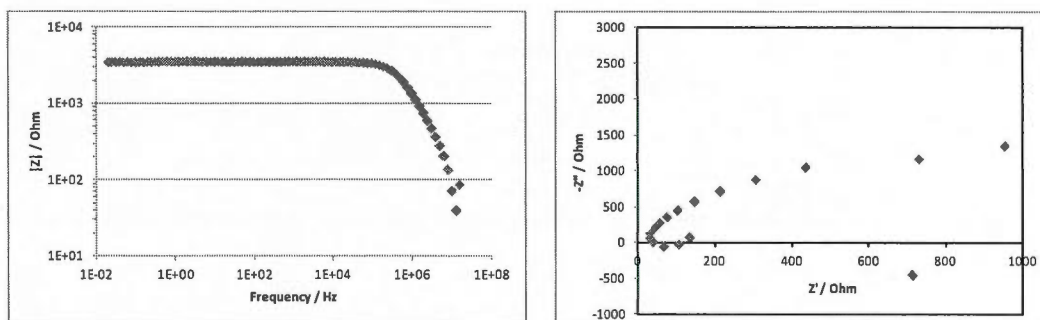


Figure D.2 Typical Bode plot (left) and Nyquist plot (right) using in this study to calculate the Cross-section conductivity.

Figures and Traces

Monomers

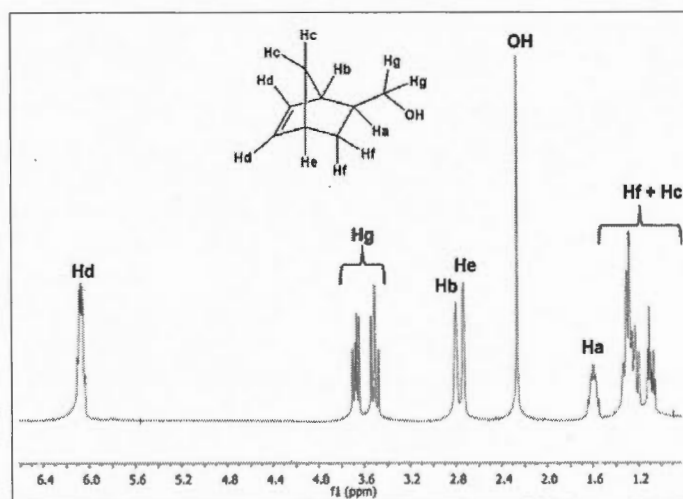


Figure D.3. ^1H NMR of Norbornene-5-*exo*-methyl alcohol (95% *exo*) in CDCl_3

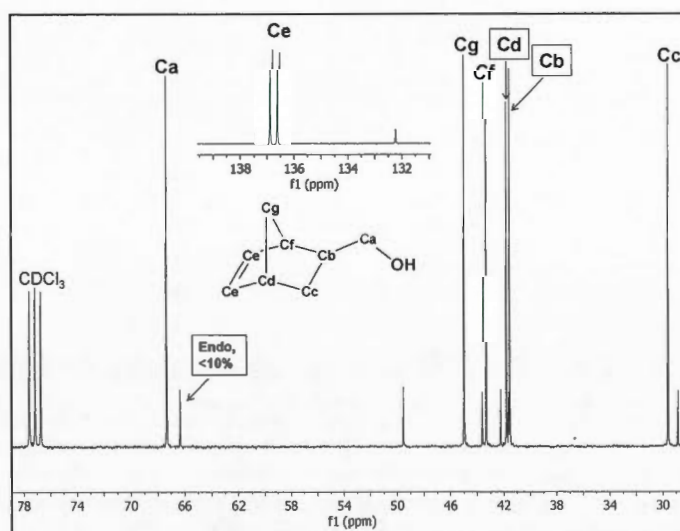


Figure D.4. ^{13}C NMR of Norbornene-5-*exo*-methyl alcohol (90% *exo*) in CDCl_3

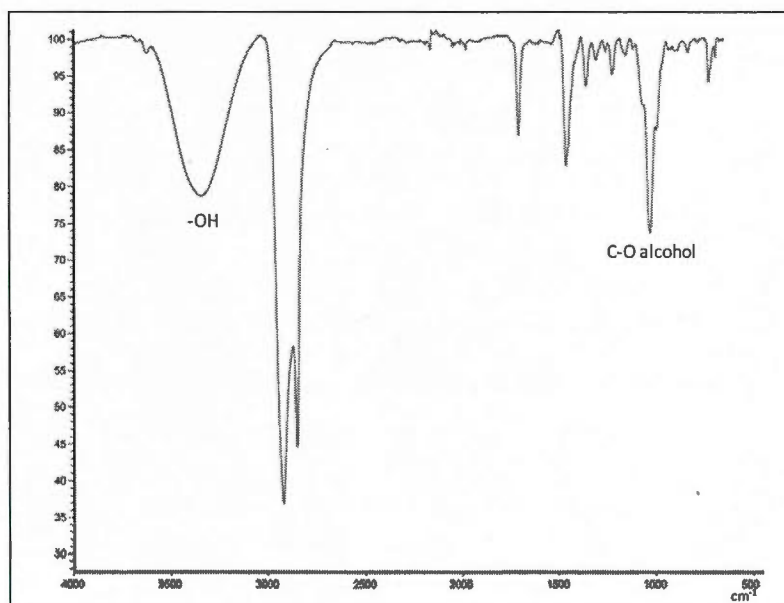
PolymersFTIR

Figure D. 5 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-NBE-CH₂OH (exo)) with 3.8 mol% (polymer 1) of NBE-CH₂OH (exo) using catalyst 1.

IR (ATR): $\nu = 3342.6$ (m, OH, stretch), 2915.2 (m, CH₂, stretch), 2851.1 (m, CH₂, stretch), 1706.6 (m, C=C, stretch) 1463.6 (s, CH₂, scissor), 1361.0 (m, CH₂, scissor), 1028.3 (m, CH₂-O, alcohol, stretch),

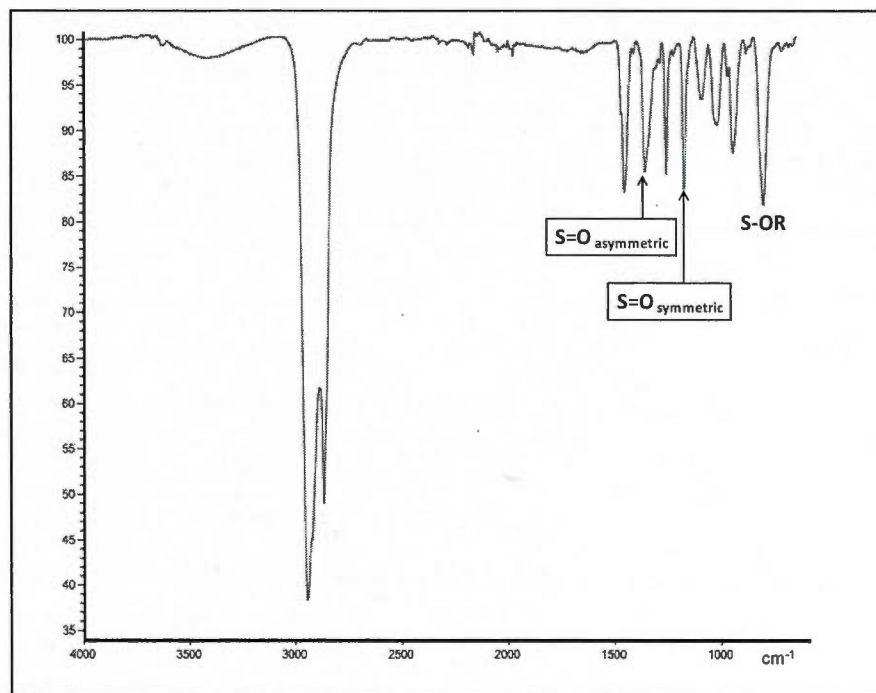


Figure D.6 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-NBE-mesylate (exo)) with 10 mol% (polymer 3) of NBE-CH₂OH (exo) using catalyst 1

IR (ATR): $\nu = 2924.2$ (m, CH₂, stretch), 2866.3 (m, CH₂, stretch), 1456.3 (s, CH₂, scissor), 1360.7 (m, S=O, asymmetric), 1260.0 (m, CH₂, scissor), 1176.2 (m, S=O, symmetric), 802.8 (m, S-OR, stretch)

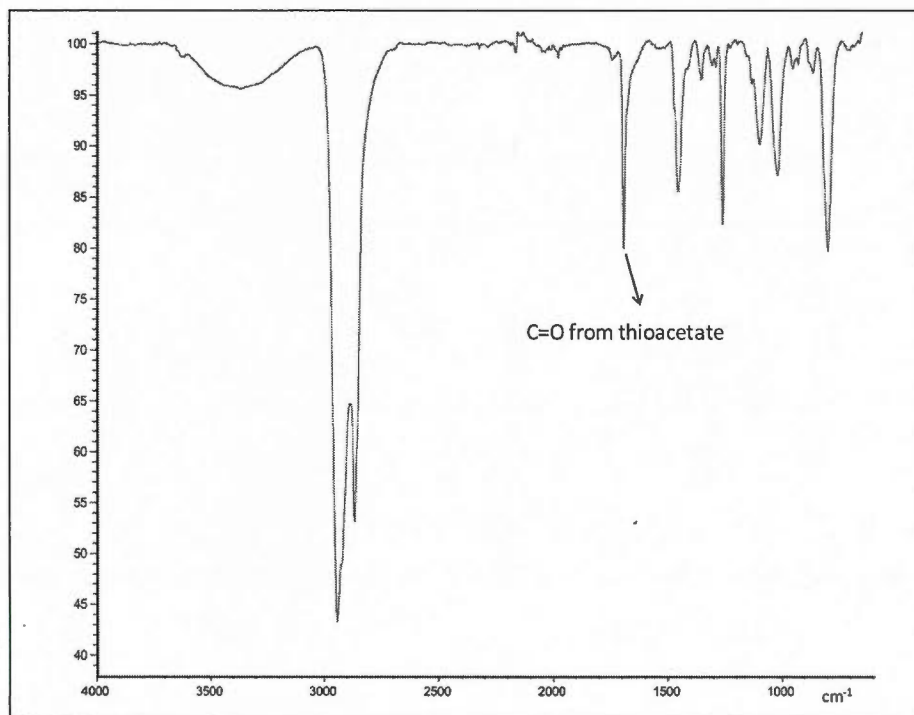


Figure D.7 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-NBE-thioacetate(exo)-co-NBE) with 22.0 mol% (polymer 4) of NBE-thioacetate (exo) using catalyst 1.

IR (ATR): $\nu = 2924.2$ (m, CH₂, stretch), 2866.3 (m, CH₂, stretch), 1694.3 (m, C=O, thioacetate, stretch), 1456.3 (s, CH₂, scissor), 1260.0 (m, CH₂, scissor), 1099.8 (m, CH₂-S thioacetate, stretch), 1018.7 (mCH₂-S, thioacetate, stretch),

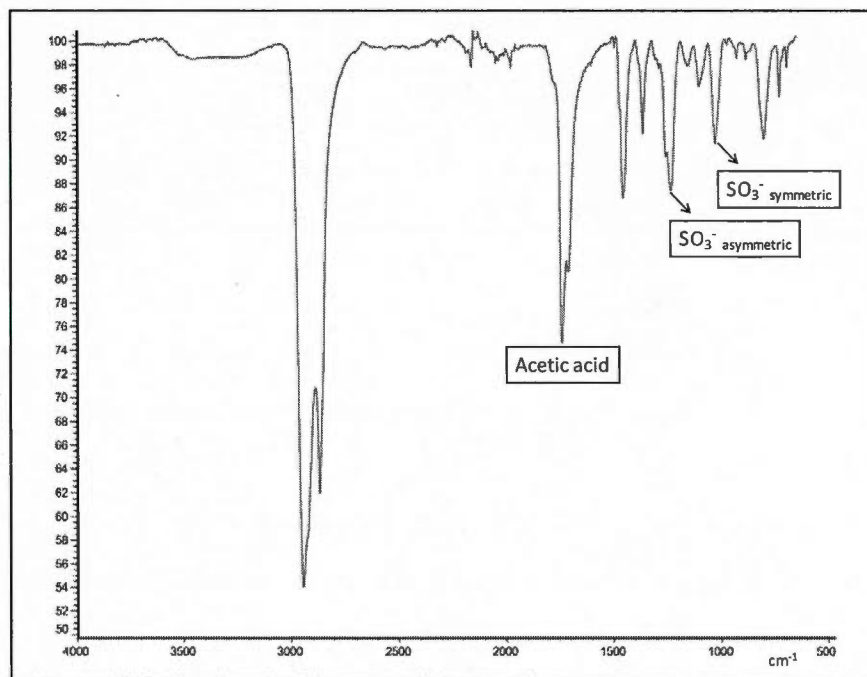


Figure D.8 FTIR (ATR) of poly(ethylene-co-NBE-MeSO₃H(exo)-co-NBE) with 22.0 mol% (polymer 4) of NBE-MeSO₃H (exo) prepared using catalyst 1.

Assignments are based on: Z. Liang et al., *Journal of Membrane Science*, **2004**, 233, 39-44,

IR (ATR): $\nu = 2924.2$ (m, CH₂, stretch), 2866.5 (m, CH₂, stretch), 1739.5 (acetic acid), 1456.1 (s, CH₂, scissor), 1363.9 (m, CH₂, scissor), $1235.1-1029.5$ (m, SO₃, stretch),

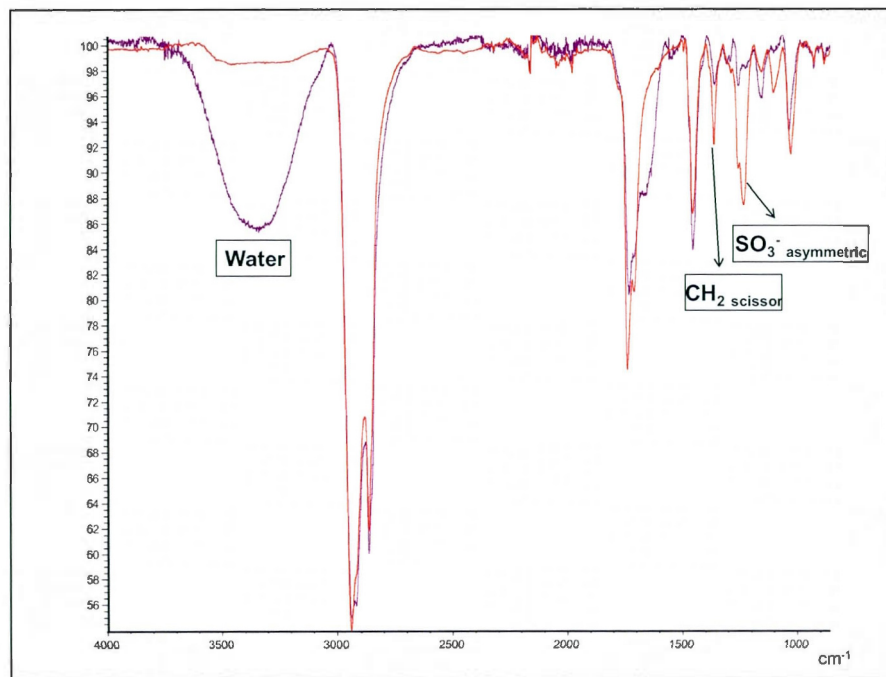


Figure D.9 FTIR (ATR) of powder (red trace) and film (purple trace) of poly(ethylene-co-NBE-MeSO₃H(exo)-co-NBE) with 22.0 mol% (polymer 4) of NBE-MeSO₃H(exo) using catalyst 1.

NMR

Assignments are based on Tritto, I. et al. *Macromolecules*, **2000**, 33, 8931-8944, Mecking, S. et al., *Macromolecules*, **2010**, 43, 3589-3590 and Tritto, I. et al., *Macromolecules*, **2011**, 44, 4180-4186

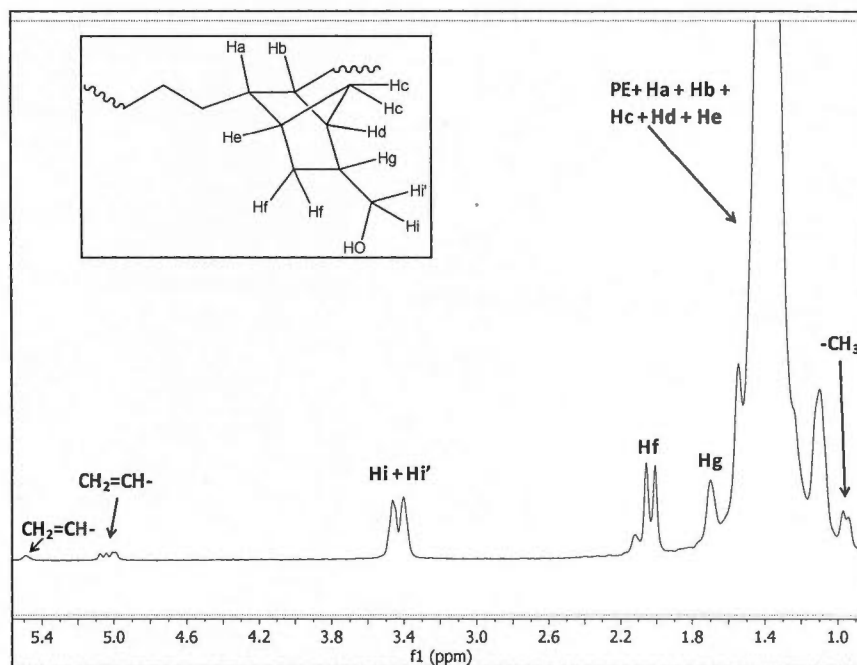


Figure D.10 ^1H NMR of poly(ethylene-co-NBE- $\text{CH}_2\text{OH}(\text{exo})$) with 4 mol% (polymer 1) of NBE- CH_2OH in $\text{TCE } d_2$ at $110\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H NMR (600 MHz, $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, δ): 5.5 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$) 5.1 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 3.4-3.5 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 2.0-2.1 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$), 1.7 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$), 1.6-1.4 (m, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$, bridgehead), 1.4-1.2 (m, CH_2), 1.4-1.2 (m, 2H, $-\text{CHCH}-$), 1.4-1.2 (m, 1H, $\text{CHCH}_2\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$, bridgehead), 1.4-1.2 (m, 2H, CHCH_2CH , bridge), 1.0 (m, $-\text{CH}_3$, end chain)

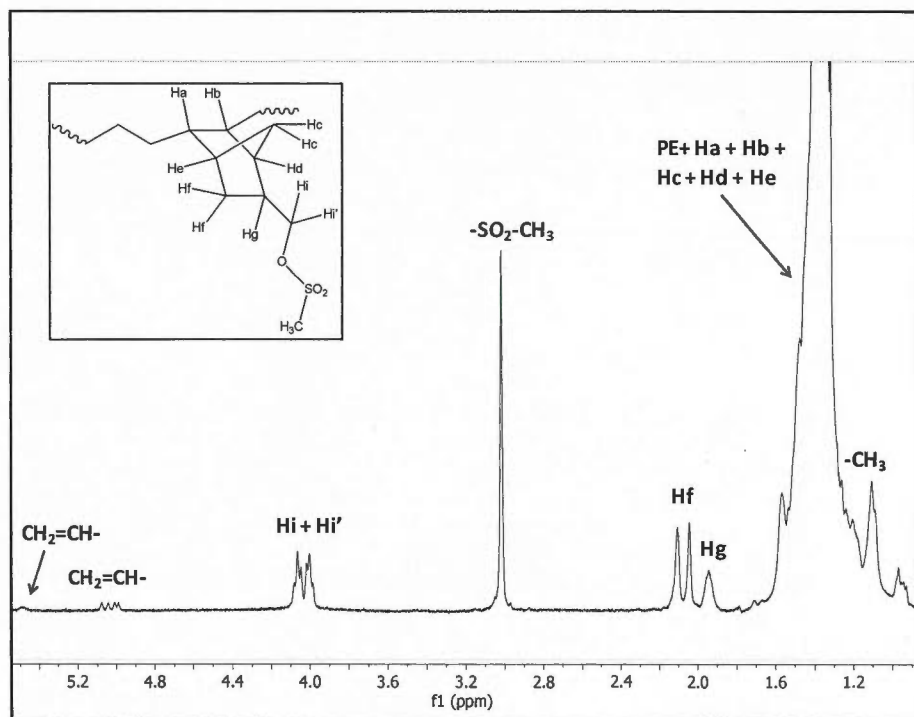


Figure D.11 ^1H NMR of poly(ethylene-co-NBE-mesylate(exo)) with 4 mol% (polymer 1) of NBE-Mesylate in TCE-d_2 at $110\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H NMR (600 MHz, $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, δ): 5.5 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH-}$) 5.1 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH-}$), 4.0-4.1 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{OMs}$), 3.05 (s, 3H, $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$), 2.05-2.15 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OMs}$), 1.95 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OMs}$), 1.7-1.1 (m, 2H, $\text{CHCH}_2\text{CH-CH-CH}_2\text{OMs}$, bridgehead, 2H, $-\text{CHCH}_2\text{CH-}$, bridge, 2H, $-\text{CH-CH-}$, PE), 1.0 (m, $-\text{CH}_3$, end chain)

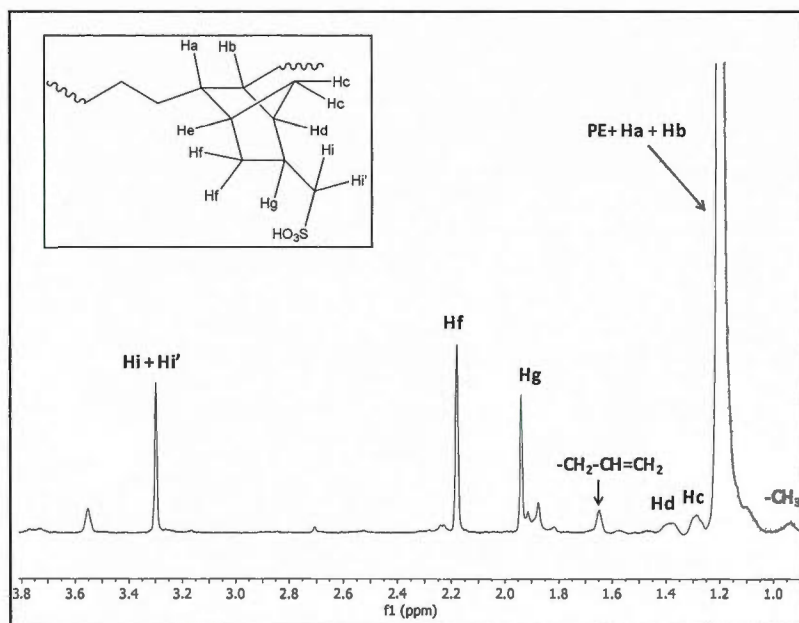


Figure D.12 ^1H NMR of poly(ethylene-co-NBE-MeSO₃H(exo)) with 10 mol% (polymer 3) of NBE-MeSO₃H in TCE-d₂ and pyridine-d₅ (3:1) at 110 °C.

^1H NMR (600 MHz, T = 110 °C, C₂D₂Cl₄, δ): 5.5 (m, 1H, CH₂=CH-), 5.1 (m, 2H, CH₂=CH-), 3.3 (m, 2H, -CH₂SO₃H), 2.0-2.1 (m, 2H, -CH₂CHCH₂OH), 1.7 (m, 1H, -CH₂CHCH₂OH), 1.6-1.4 (m, 1H, CHCH₂CH-CH-CH₂OH, bridgehead), 1.4-1.2 (m, CH₂), 1.4-1.2 (m, 2H, -CHCH-), 1.4-1.2 (m, 1H, CHCH₂CH-CH-CH₂OH, bridgehead), 1.4-1.2 (m, 2H, CHCH₂CH, bridge), 1.0 (m, -CH₃, end chain)

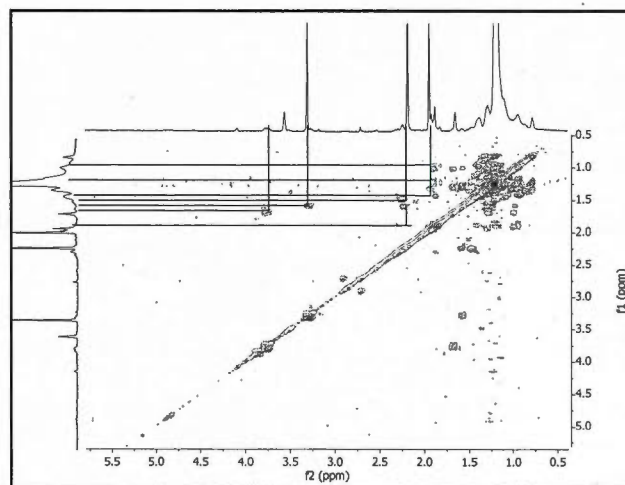


Figure D.13 2D COSY NMR of poly(ethylene-co-NBE-MeSO₃H(exo)) with 10 mol% (polymer 3) of NBE-MeSO₃H in TCE-d₂ and pyridine-d₅ (3:1) at 110 °C.

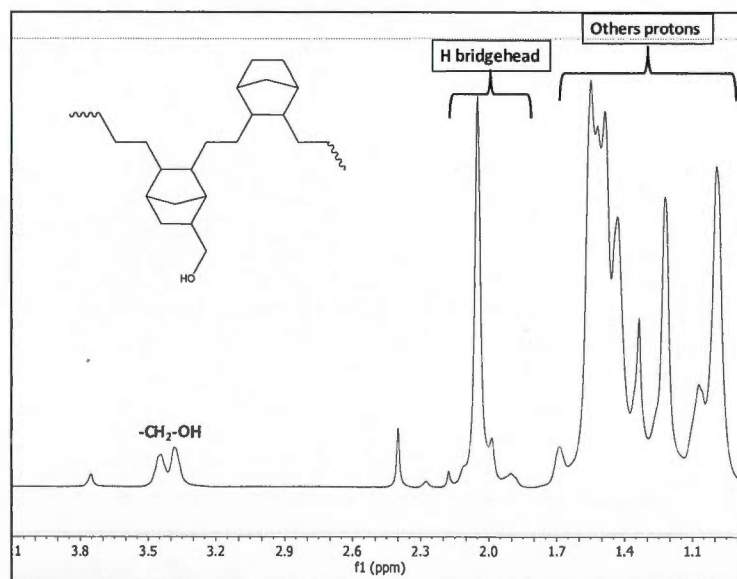


Figure D.14 ¹H NMR of poly(ethylene-co-NBE-co-NBE-CH₂OH(exo)) with 20 mol% (polymer 6) of NBE-CH₂OH in TCE-d₂ at 90 °C.

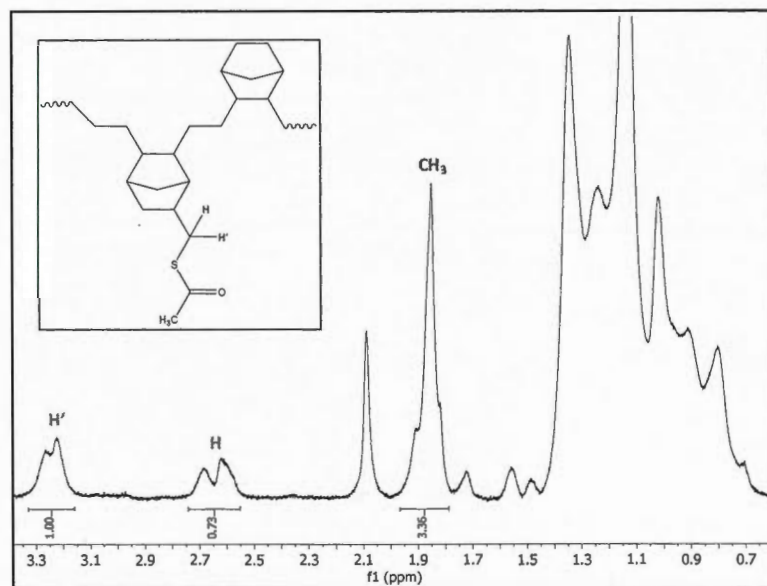


Figure D.15 ^1H NMR of poly(ethylene-co-NBE-co-NBE-thioacetate(exo)) with 20 mol% (polymer 6) of NBE-thioacetate at 120 °C in TCE- d_2 and pyridine d_5 (3:1)

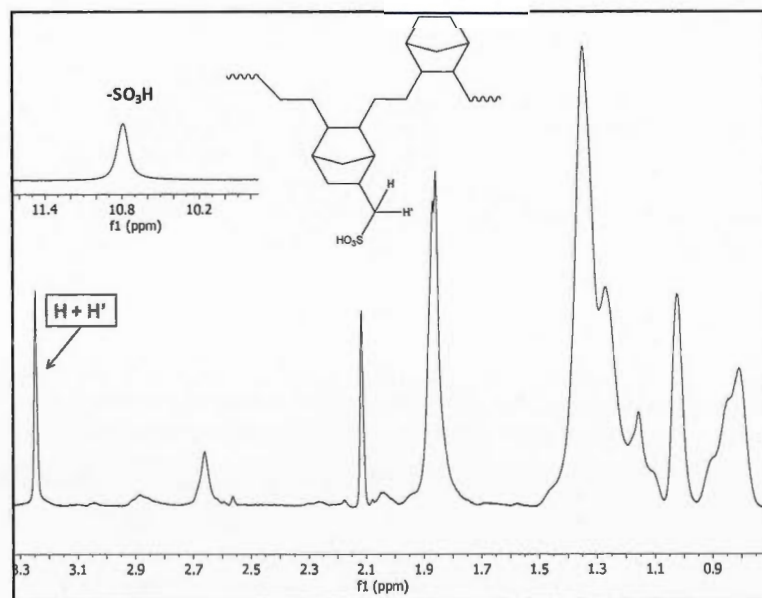


Figure D.16 ^1H NMR of poly(ethylene-co-NBE-co-NBE- MeSO_3H (exo)) with 15 mol% (polymer 5) of NBE- MeSO_3H at 120 °C in TCE- d_2 and pyridine- d_5 (3:1)

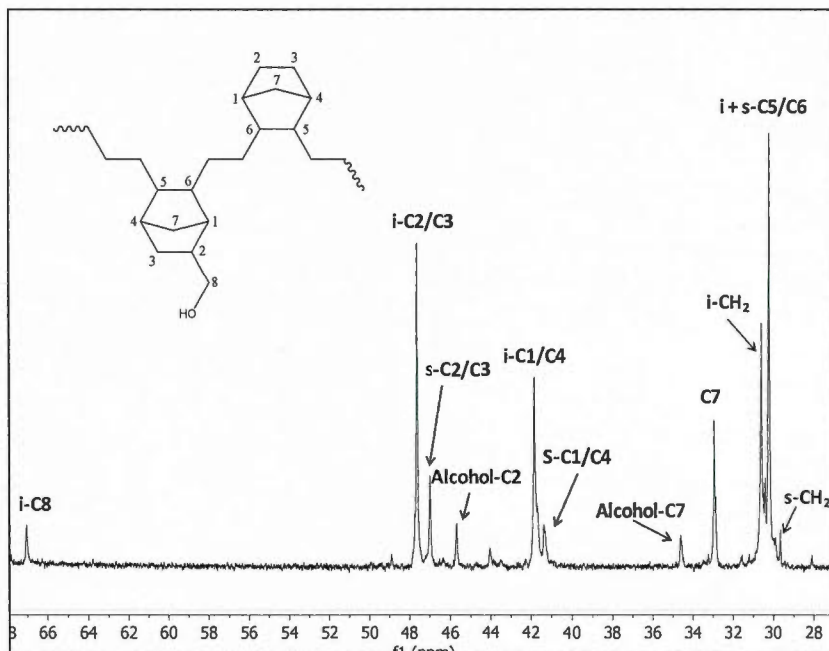


Figure D.17 ^{13}C NMR of poly(ethylene-co-NBE-co-NBE- $\text{CH}_2\text{OH}(\text{exo})$) with 15 mol% (polymer 5) of NBE- CH_2OH at 90°C in TCE-d_2

^{13}C NMR (121 MHz, $T = 90^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$): 66.5 (CHCH_2OH), 47.0-45.1 ($\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$), 41.3-40.8 (CHCH_2CH , bridgehead), 34.1-32.4 (CHCH_2CH , bridge), 30.0 (i-CH_2), 29.6 (s+i-ENENE), 29.1 (s-CH_2)

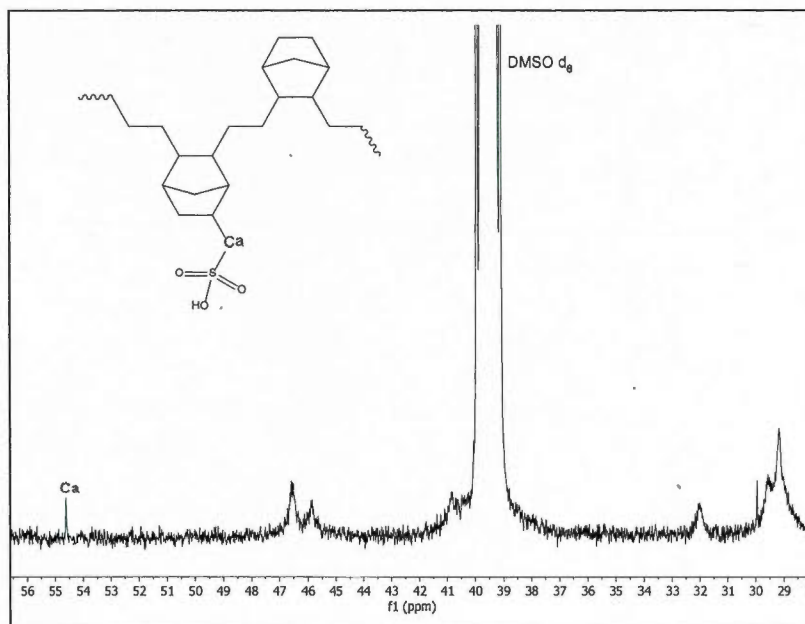


Figure D.18 ^{13}C NMR of poly(ethylene-co-NBE-co-NBE- $\text{MeSO}_3\text{H}(\text{exo})$) with 15 mol% (polymer 5) of NBE- MeSO_3H at 90°C in $\text{TCE-}d_2$ and $\text{DMSO-}d_6$ (3:1) (polymer partially soluble at 90°C)

GPC

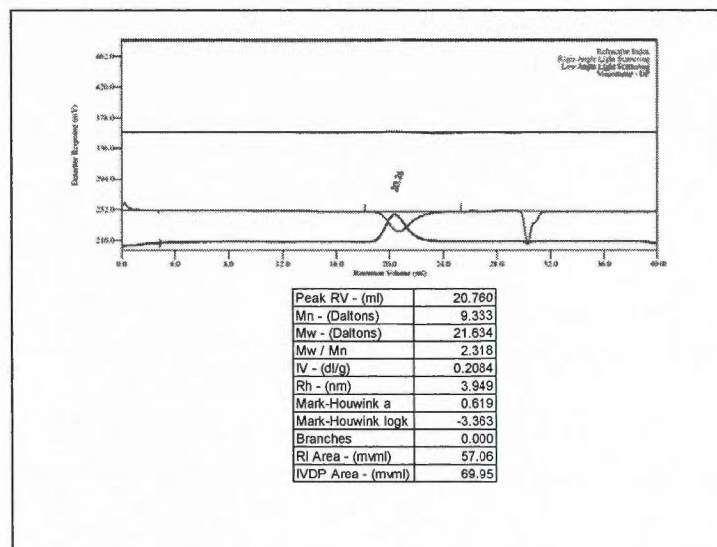


Figure D.19 GPC (HT) of poly(ethylene-NBE-CH₂OH(exo)) with 10 %mol (polymer 3) of NBE-CH₂OH using catalyst 1

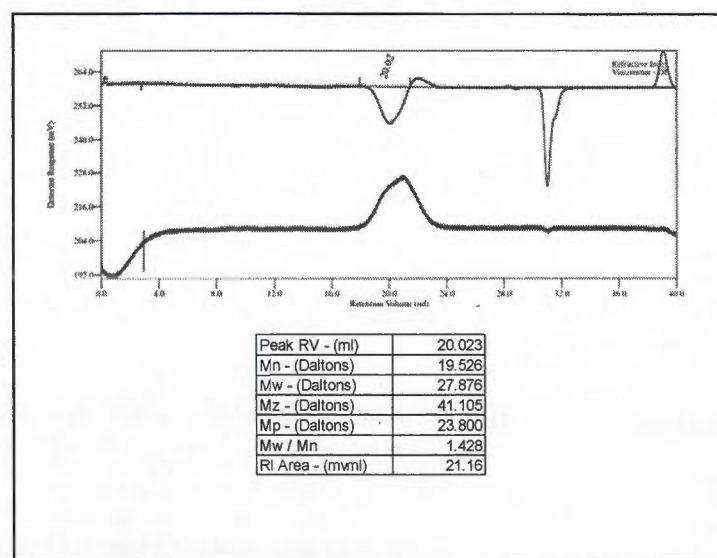


Figure D.20 GPC (HT) of poly(ethylene-co-NBE-co-NBE-CH₂OH(exo)) with 15 %mol (polymer 5) of NBE-CH₂OH using catalyst 1

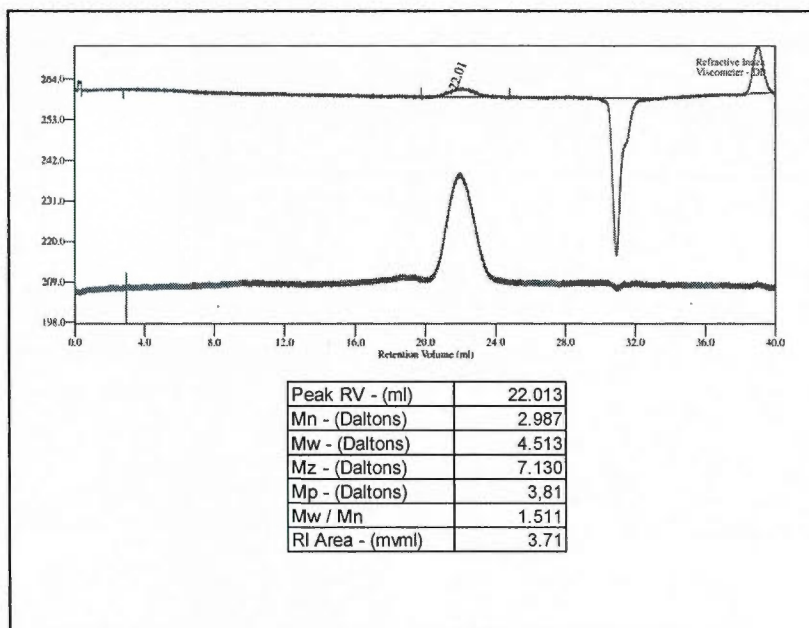


Figure D.21 GPC (HT) of poly(ethylene-co-NBE-co-NBE-CH₂OH(exo)) with 31 %mol (polymer 7) of NBE-CH₂OH using catalyst 2

Films characterizations

Thermogravimetric Analysis (in air) of the Sulfonated Polymer

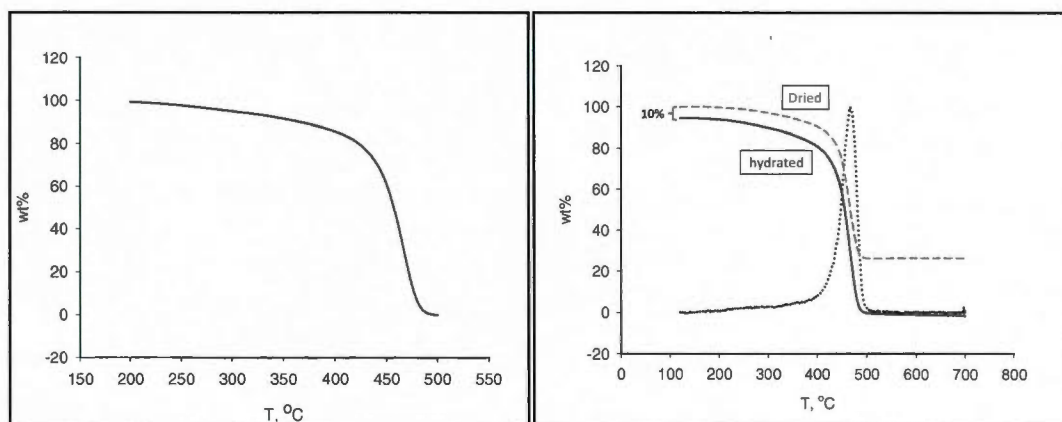


Figure D.22 Thermograms of polymer 4. Left, zoom between 200°C and 500°C of hydrated ionomer. Right, hydrated and dried ionomers : the difference of 10% corresponds to the water uptake for this sample.

Measures of conductivity

Table D.2 Conductivity (mS cm^{-1}) at 25 °C vs time of immersion in oxidative solution (IPA, H_2O_2 , AcOH) at 65 °C.

<i>Time, min.</i>	0^a	30	60	120
Polymer 4	0,83	nd	nd	1,1
Polymer 5	1,1	1,4	1,7	2,0

^a After 4 days immersed in oxidative solution at 25 °C

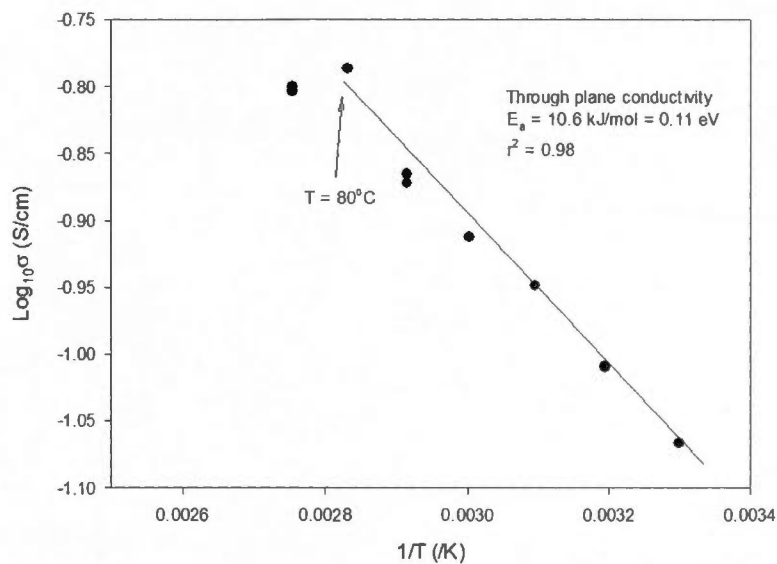


Figure D.23 Arrhenius plot for the through plane conductivity measurement of Nafion 117 (98% RH). Note that the conductivity starts to decrease above 80°C.

Figure D.24 Photo of film formed with polymer 5 after immersion 4 days in the oxidative solution at 25 °C.

References

- (1) Ekdunge, Y. S. P.; Simonsson, D.; *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143 (4), 1254.
- (2) Tritto, I. et al. *Macromolecules*, **2000**, 33, 8931-8944,
- (3) Mecking, S. et al., *Macromolecules*, **2010**, 43, 3589-3590
- (4) Tritto, I. et al., *Macromolecules*, **2011**, 44, 4180-4186

APPENDICE E

CONTRIBUTIONS

Kryuchkov, V. A.; Daigle, J.-C.; Skupov, K. M.; Claverie, J.P.; Winnik, F. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2010**, 132, 15573.

Piche, L.; Daigle, J.-C.; Poli, R.; Claverie, J. P.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4595.

Piche, L.; Daigle, J.-C.; Claverie, J. P.; *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7836.

Piche, L.; Daigle, J.-C.; Rehse, G.; Claverie J. P., *Chem. Eur. J.* **2011**, 18, 3277.

RÉFÉRENCES

- (1) Kricheldorf, H. R.; Nuyken, O.; Swift, G.; Editors *Handbook of Polymer Sciences: Second Edition*. [In: *Plast. Eng. (N. Y., NY, U. S.)*; 2005, 70]; Marcel Dekker, Inc., 2005, chap. 1, pp. 1-3, 6-16
- (2) Carothers, W. H.; Hill, J. W.; Kirby, J. E.; Jacobson, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 5279.
- (3) Koch, H.; Ibing, G. *Brennst.-Chem.* **1935**, 16, 141.
- (4) White, J. L.; Choi, D. D. *Polyolefins: Processing, Structure Development, and Properties*; Carl Hanser Verlag, 2005, pp. 2-6, 110, 113
- (5) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, 67, 426.
- (6) Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708.
- (7) Chanda, M.; Roy, S. K.; Editors *Plastics Technology Handbook, Third Edition, Revised and Expanded*; Dekker, 1998, pp. 1-1-1-8, 1-42-1-43, 1-153-1-154, 2-91-2-93,
- (8) *Applied Plastics Engineering Handbook*; 1 ed.; Kutz, M., Ed.; Elsevier, 2011, pp. 27-32, 35-38, 60-62, 79-83, 88, 163
- (9) Gardner, K.; Parsons, I. W.; Haward, R. N. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1978**, 16, 1683.
- (10) Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, 3, 80.
- (11) Arlman, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, 3, 99.
- (12) Soga, K.; Siono, T. *Polym. Bull.* **1982**, 8, 261.
- (13) Cheremisinoff, N. P.; Editor *Handbook of Polymer Science and Technology, Vol. 1: Synthesis and Properties*; Dekker, 1989, pp. 105-110
- (14) Soga, K.; Shiono, T.; Doi, Y. *Polym. Bull.* **1983**, 10, 168.
- (15) Clark, A.; Hogan, J. P.; Banks, R. L.; Lanning, W. C. *J. Ind. Eng. Chem.* **1956**, 48, 1152.
- (16) Clark, A. *Ind. Eng. Chem.* **1967**, 59, 29.

- (17) Hogan, J. P. *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1970**, *8*, 2637.
- (18) Boffa, L. S.; Novak, B. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1479.
- (19) Gadkari, A.; Farona, M. F. *Polym. Bull.* **1986**, *16*, 229.
- (20) Farona, M. F.; Kennedy, J. P.; University of Akron, USA . 1986, p 6.
- (21) Bavarian, N.; Baird, M. C.; Parent, J. S. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3248.
- (22) Baldwin, F. P.; Borzel, P.; Makowski, H. S. *Rubber Chem. Technol.* **1969**, *42*, 1167.
- (23) Makowski, H. S.; Agarwal, P. K.; Weiss, R. A.; Lundberg, R. D. *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **1979**, *20*, 281.
- (24) Makowski, H. S.; Lundberg, R. D.; Westerman, L.; Bock, J. *Adv. Chem. Ser.* **1980**, *187*, 3.
- (25) Bae, Y. O.; Ha, C. S.; Cho, W. J. *Eur. Polym. J.* **1991**, *27*, 121.
- (26) Caywood, S. W., Jr.; du Pont de Nemours, E. I., and Co. . 1974, p 39
- (27) Caywood, S. W., Jr.; du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA . 1977, p 10
- (28) White, W. G.; Union Carbide Corp. . 1960.
- (29) Graham, P. J.; Wolff, V. C.; E. I. du Pont de Nemours & Co. . 1964, p 3
- (30) Mortimer, G. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1974**, *18*, 2847.
- (31) Clampitt, B. H.; Hughes, R. H. *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 449.
- (32) Lehman, S. E.; Wagener, K. B.; Baugh, L. S.; Rucker, S. P.; Schulz, D. N.; Varma-Nair, M.; Berluche, E. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2643.
- (33) Otocka, E. P.; Kwei, T. K. *Macromolecules* **1968**, *1*, 244.
- (34) Eisenberg, A. *Macromolecules* **1970**, *3*, 147.
- (35) Nakamura, A.; Ito, S.; Nozaki, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5215.
- (36) Wu, S.; Zhang, J.; Xu, X. *Polym. Int.* **2003**, *52*, 1527.
- (37) Scott, H. G.; Midland Silicones Ltd. . 1970, p 21
- (38) Shah, G. B.; Fuzail, M.; Anwar, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 3796.
- (39) BICC Ltd., UK; Etablissements Maillefer S. A. . 1976, p 13
- (40) Special Chem SA, Sioplass Process, consulté le 2012-08-20,
<http://www.specialchem4polymers.com/tc/silane-crosslinking-agents/index.aspx?id=sioplas>,
- (41) Padwa, A. R. *Prog. Polym. Sci.* **1989**, *14*, 811.

- (42) Bacskai, R. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1965**, *3*, 2491.
- (43) Clark, K. J.; Powell, T. *Polymer* **1965**, *6*, 531.
- (44) Clark, K. J.; Powell, T.; Imperial Chemical Industries Ltd. . 1966, p 3
- (45) Overberger, C. G.; Davidson, E. B. *J. Polym. Sci.* **1962**, *62*, 23.
- (46) Giannini, U.; Brueckner, G.; Pellino, E.; Cassata, A. *J. Polym. Sci., Part C.* **1968**, *No. 22*, 157.
- (47) Carlini, C. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 799.
- (48) Chung, T. C.; Rhubright, D.; Jiang, G. J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3467.
- (49) Chung, T. C.; Janvikul, W.; Bernard, R.; Jiang, G. J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 26.
- (50) Wang, Z. M.; Hong, H.; Chung, T. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8966.
- (51) Marathe, S.; Sivaram, S. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1083.
- (52) Bruin, P.; Booij, M.; Teuben, J. H.; Oskam, A. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 17.
- (53) Stehling, U. M.; Stein, K. M.; Kesti, M. R.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2019.
- (54) Stehling, U. M.; Malmström, E. E.; Waymouth, R. M.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4396.
- (55) Van, K. G.; Vrieze, K. *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 151.
- (56) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- (57) Svejda, S. A.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10634.
- (58) Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267.
- (59) Mecking, S.; Johnson, L. K.; Wang, L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888.
- (60) Johnson, L. K.; Bennett, A. M. A.; Ittel, S. D.; Wang, L.; Parthasarathy, A.; Hauptman, E.; Simpson, R. D.; Feldman, J.; Coughlin, E. B.; et, a.; E. I. Du Pont de Nemours & Co., USA; Johnson, Lynda Kaye; Bennett, Alison Margaret Anne; Ittel, Steven Dale; Wang, Lin; Parthasarathy, Anju; Hauptman, Elisabeth; Simpson, Robert D. . 1998, p 149

- (61) Wang, L.; Hauptman, E.; Johnson, L. K.; Marshall, W. J.; McCord, E. F.; Wang, Y.; Ittel, S. D.; Radzewich, C. E.; Kunitzky, K.; Ionkin, A. S. *PMSE Prepr.* **2002**, *86*, 322.
- (62) Brookhart, M. S.; Johnson, L. K.; Killian, C. M.; McCord, E. F.; McLain, S. J.; Kreutzer, K. A.; Ittel, S. D.; Tempel, D. J.; E. I. Du Pont de Nemours & Co., USA . 1999, p 122
- (63) Eilerts, N. W.; Guatney, L. W.; McDaniel, M. P.; Hsieh, E. T.-y.; Byers, J. D.; Phillips Petroleum Co., USA . 1998, p 11
- (64) Park, S.; Takeuchi, D.; Osakada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3510.
- (65) Wang, C.; Friedrich, S.; Younkin, T. R.; Li, R. T.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A.; Day, M. W. *Organometallics* **1998**, *17*, 3149.
- (66) Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A. *Science* **2000**, *287*, 460.
- (67) Connor, E. F.; Younkin, T. R.; Henderson, J. I.; Waltman, A. W.; Grubbs, R. H. *Chem. Commun.* **2003**, 2272.
- (68) Connor, E. F.; Younkin, T. R.; Henderson, J. I.; Hwang, S.; Grubbs, R. H.; Roberts, W. P.; Litzau, J. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2842.
- (69) Waltman, A. W.; Younkin, T. R.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2004**, *23*, 5121.
- (70) Keim, W.; Kowaldt, F. H.; Goddard, R.; Krueger, C. *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 493.
- (71) Klabunde, U.; Mulhaupt, R.; Herskovitz, T.; Janowicz, A. H.; Calabrese, J.; Ittel, S. D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1987**, *25*, 1989.
- (72) Liu, W.; Malinoski, J. M.; Brookhart, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2836.
- (73) Murray, R. E.; Union Carbide Corp., USA . 1987, p 18
- (74) Drent, E.; van, D. R.; van, G. R.; van, O. B.; Pugh, R. I. *Chem. Commun.* **2002**, 744.
- (75) Drent, E.; van Dijk, R.; van Ginkel, R.; van Oort, B.; Pugh, R. I. *Chem. Commun.* **2002**, 964.
- (76) Hearley, A. K.; Nowack, R. J.; Rieger, B. *Organometallics* **2005**, *24*, 2755.
- (77) Kochi, T.; Yoshimura, K.; Nozaki, K. *Dalton Trans.* **2005**, 25.

- (78) Skupov, K. M.; Marella, P. R.; Simard, M.; Yap, G. P. A.; Allen, N.; Conner, D.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2033.
- (79) Liu, S.; Borkar, S.; Newsham, D.; Yennawar, H.; Sen, A. *Organometallics* **2006**, *26*, 210.
- (80) Reisinger, C. M.; Nowack, R. J.; Volkmer, D.; Rieger, B. *Dalton Trans.* **2007**, 272.
- (81) Vela, J.; Lief, G. R.; Shen, Z.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2007**, *26*, 6624.
- (82) Anselment, T. M. J.; Anderson, C. E.; Rieger, B.; Boeddinghaus, M. B.; Fassler, T. F. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8304.
- (83) Anselment, T. M. J.; Wichmann, C.; Anderson, C. E.; Herdtweck, E.; Rieger, B. *Organometallics* **2011**, *30*, 6602.
- (84) Haras, A.; Anderson, G. D. W.; Michalak, A.; Rieger, B.; Ziegler, T. *Organometallics* **2006**, *25*, 4491.
- (85) Noda, S.; Nakamura, A.; Kochi, T.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14088.
- (86) Guironnet, D.; Caporaso, L.; Neuwald, B.; Göttker-Schnetmann, I.; Cavallo, L.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4418.
- (87) Skupov, K. M.; Hobbs, J.; Marella, P.; Conner, D.; Golisz, S.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6953.
- (88) Kochi, T.; Noda, S.; Yoshimura, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8948.
- (89) Nozaki, K.; Kusumoto, S.; Noda, S.; Kochi, T.; Chung, L. W.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16030.
- (90) Friedberger, T.; Wucher, P.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1010.
- (91) Runzi, T.; Guironnet, D.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16623.
- (92) Guironnet, D.; Roesle, P.; Ruenzi, T.; Goettker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 422.
- (93) Piche, L.; Daigle, J.-C.; Rehse, G.; Claverie, J. P. *Chem.--Eur. J.* **2012**, *18*, 3277.

- (94) Piche, L.; Daigle, J.-C.; Poli, R.; Claverie, J. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4595.
- (95) Ruenzi, T.; Froehlich, D.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17690.
- (96) Daigle, J.-C.; Piche, L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1760.
- (97) Weng, W.; Shen, Z.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15450.
- (98) Luo, S.; Vela, J.; Lief, G. R.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8946.
- (99) Ito, S.; Munakata, K.; Nakamura, A.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14606.
- (100) Guironnet, D.; Roesle, P.; Rünzi, T.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 422.
- (101) Skupov, K. M.; Marella, P. R.; Hobbs, J. L.; McIntosh, L. H.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4279.
- (102) Ravasio, A.; Boggioni, L.; Tritto, I. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4180.
- (103) Skupov, K. M.; Piche, L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2309.
- (104) Borkar, S.; Newsham, D. K.; Sen, A. *Organometallics* **2008**, *27*, 3331.
- (105) Bouilhac, C.; Runzi, T.; Mecking, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3589.
- (106) Ito, S.; Kanazawa, M.; Munakata, K.; Kuroda, J.-I.; Okumura, Y.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1232.
- (107) Takahashi, Y.; Ishida, T.; Furusaka, M. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1988**, *26*, 2267.
- (108) Olson, J. A.; Boyd, R.; Wilson Quail, J.; Foley, S. R.; *Organometallics*, **2008**, *27*, 5333.
- (109) Skupov, K. M.; Hobbs, J.; Marella, P.; Conner, D.; Golisz, S.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6953.
- (110) Skupov, K. M.; Hobbs, J.; Claverie, J. P. *Prog. Org. Coat.* **2009**, *65*, 314.
- (111) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2009**, *110*, 1746.
- (112) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- (113) Gin, D. L.; Conticello, V. P.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3167.

- (114) Hillmyer, M. A.; Laredo, W. R.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6311.
- (115) Lindmark-Hamberg, M.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2949.
- (116) Wagener, K. B.; Boncella, J. M.; Nel, J. G. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2649.
- (117) Wagener, K. B.; Brzezinska, K. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5273.
- (118) Schwendeman, J. E.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4031.
- (119) Boz, E.; Ghiviriga, I.; Nemeth, A. J.; Jeon, K.; Alamo, R. G.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2008**, *41*, 25.
- (120) Boz, E.; Nemeth, A. J.; Wagener, K. B.; Jeon, K.; Smith, R.; Nazirov, F.; Bockstaller, M. R.; Alamo, R. G. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1647.
- (121) Boz, E.; Wagener, K. B.; Ghosal, A.; Fu, R.; Alamo, R. G. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4437.
- (122) Baughman, T. W.; Chan, C. D.; Winey, K. I.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6564.
- (123) Opper, K. L.; Fassbender, B.; Brunklaus, G.; Spiess, H. W.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4407.
- (124) Opper, K. L.; Markova, D.; Klapper, M.; Mullen, K.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3690.
- (125) Hopkins, T. E.; Pawlow, J. H.; Koren, D. L.; Deters, K. S.; Solivan, S. M.; Davis, J. A.; Gómez, F. J.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7920.
- (126) Hopkins, T. E.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2206.
- (127) Leonard, J. K.; Hopkins, T. E.; Chaffin, K.; Wagener, K. B. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1485.
- (128) Hopkins, T. E.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1180.
- (129) Kryuchkov, V. A.; Daigle, J.-C.; Skupov, K. M.; Claverie, J. P.; Winnik, F. *M. J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15573.
- (130) Zhou, X.; Bontemps, S.; Jordan, R. F.; *Organometallics*, **2008**, *27*, 4821.
- (131) Seitz, M. E.; Chan, C. D.; Opper, K. L.; Baughman, T. W.; Wagener, K. B.; Winey, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8165.
- (132) Buitrago, C. F.; Opper, K. L.; Wagener, K. B.; Winey, K. I. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 71.

- (133) Wucher, P.; Caporaso, L.; Roesle, P.; Ragone, F.; Cavallo, L.; Mecking, S.; Goettker-Schnetmann, I. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2011**, *108*, 8955.
- (134) Wang, Z. M.; Hong, H.; Chung, T. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8966.
- (135) Mowry, S. W.; Rutledge, G. C.; *Macromolecules* **2002**, *35*, 4539.
- (136) Schmidt-Rohr, K.; Chen, Q. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 75
- (137) Sherazi, T. A.; Ahmad, S.; Kashmiri, M. A.; Kim, D. S.; Guiver, M. D. *J. Membr. Sci.* **2009**, *333*, 59