

Proposition de sujet de thèse de Doctorat 2024-2027 ED SMRE – Université de Lille

Laboratoires d'accueil : UCSS (UMR 8181 CNRS), axe CCM (Catalyse et Chimie Moléculaire)

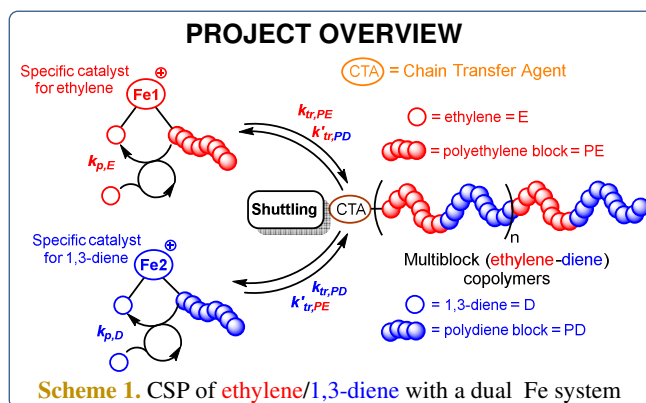
Directeur de thèse : CHAMPOURET Yohan, CR CNRS (yohan.champouret@univ-lille.fr), UCSS
Co-Directeur de thèse : VISSEAU Marc, Professeur (marc.visseaux@univ-lille.fr), UCSS
Partenaire : DINOI Chiara et DEL ROSAL Iker, INSA Toulouse, LPCNO
Partenaire : KANDIL Karim, ICAM Lille, LGCgE

Intitulé du sujet de thèse : « **FEATHER** : Polymérisation coordinative de l'éthylène et de 1,3-diène par navette catalysée par le fer »

Résumé du sujet de thèse

Les séquences répétées de segments de blocs durs et mous distincts dans une chaîne macromoléculaire, connues sous le nom de copolymères multiblocs (MBCPs), ont offert des opportunités uniques pour la conception d'élastomères thermoplastiques (TPEs) innovants.¹ Dans ce contexte, le projet FEATHER est consacré à la préparation et à la caractérisation de nouveaux MBCPs comprenant des séquences alternées de blocs linéaires de 1,3-diène et d'éthylène. Ces nouveaux MBCPs avec des séquences répétées de segments caoutchouteux (bloc 1,3-diène) et rigides (bloc éthylène linéaire) sont susceptibles de présenter des propriétés physico-chimiques et mécaniques uniques et diverses,² qui peuvent potentiellement être utilisées dans une variété d'applications telles que le remplacement des caoutchoucs thermodurcissables traditionnels en raison de leur facilité potentielle de mise en œuvre et de recyclabilité.^{3,4} Pour atteindre cet objectif, une polymérisation par navette de chaîne (CSP) du 1,3-diène (en commençant par l'isoprène, puis le butadiène et le myrcène d'origine biologique) et de l'éthylène sera réalisée à l'aide de deux catalyseurs à base de fer en présence d'un agent de transfert de chaîne (CTA) approprié. Dans ce processus en une étape, les deux catalyseurs génèrent des chaînes macromoléculaires discrètes en incorporant de manière sélective (ou prédominante) l'un des deux comonomères.

Avec l'aide du CTA, chaque chaîne en croissance sera transférée de manière réversible d'un catalyseur à l'autre, ce qui entraînera la formation d'architectures multi-segmentées contenant des séquences de blocs qui reflètent la signature microstructurale distincte de chaque catalyseur (schéma 1). Enfin, du point de vue de la chimie durable, ce projet encourage l'utilisation du fer, qui est un excellent candidat pour les catalyseurs à base de métaux en raison de sa disponibilité, de son faible coût, de sa faible toxicité et de son impact négligeable sur l'environnement.⁵



Compétences souhaitées :

Chimie de coordination et catalyse, science des polymères (synthèse, caractérisation, physico-chimie)

Financement (3 ans, à partir d'octobre 2024) : ANR FEATHER

¹ Bates, F. S. *et al.* Multiblock Polymers: Panacea or Pandora's Box? *Science* **2012**, 336 (6080), 434

² Baeza, G. P. Recent Advances on the Structure–properties Relationship of Multiblock Copolymers. *J. Polym. Sci.* **2021**, 59 (21), 2405

³ Zanchin, G.; Leone, G. Polyolefin TPE from Polymerization Catalysis. *Prog. Polym. Sci.* **2021**, 113, 101342

⁴ <https://omnexus.specialchem.com/tech-library/article/emerging-trends-and-developments-in-thermoplastic-elastomers>

⁵ a) Fürstner, A. Iron Catalysis in Organic. *ACS Central Science* **2016**, 2 (11), 778; b) Egorova, K. S. *et al.* Which Metals Are Green for Catalysis? *ACIE* **2016**, 55 (40), 12150

PhD proposal 2024-2027

ED SMRE – Université de Lille

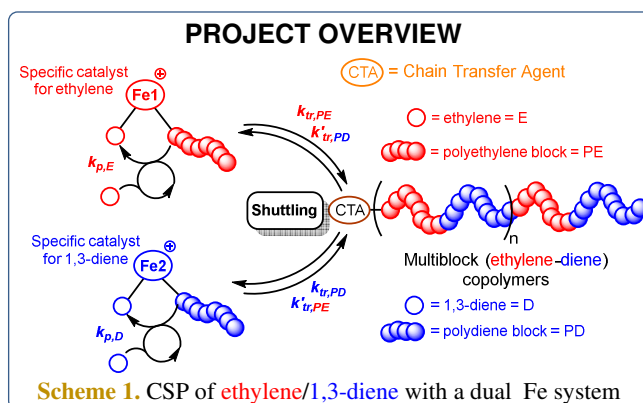
Host labs : UCCS (UMR 8181 CNRS), axis CCM (Catalysis and Molecular Chemistry)

PhD supervisor: Dr CHAMPOURET Yohan, CR CNRS (yohan.champouret@univ-lille.fr), UCCS
PhD Co-supervisor: Prof. VISSEAU Marc (marc.visseaux@univ-lille.fr), UCCS
Partner: DINOI Chiara and DEL ROSAL Iker, INSA Toulouse, LPCNO
Partner: KANDIL Karim, ICAM Lille, LGCgE

Thesis title: "**FEATHER: FE-cATalyzed chain sHuttling polymERization of ethylene/1,3-diene"**

Summary

Repeated sequences of distinct hard and soft block segments in a macromolecular chain, known as **multi-block copolymers (MBCPs)**, have provided unique opportunities for the design of innovative thermoplastic elastomers that outperform the current state-of-the-art; these could include di-, tri-block, random copolymers or polymer blends.⁶ In this context, the FEATHER project is devoted to the preparation and characterization of original MBCPs comprising **alternating sequences of 1,3-diene blocks** and **linear ethylene blocks**. These unprecedented MBCPs with **repeated sequences of rubbery** (1,3-diene block) and **rigid** (linear ethylene block) **segments** are likely to exhibit unique and diverse physico-chemical and mechanical properties,⁷ which can potentially be used in a variety of applications such as the replacement of traditional thermoset rubbers due to their potential ease of processing and recyclability.^{8,9} To achieve this goal, a **Chain Shuttling Polymerization (CSP)** of 1,3-diene (starting with **isoprene** and subsequently butadiene and bio-based myrcene) and ethylene will be carried out using **two iron-based catalysts** in the presence of a suitable Chain Transfer Agent (CTA). In this one-pot process, the two catalysts will generate discrete macromolecular chains by selectively (or predominantly) incorporating one of the two comonomers. With the help of the CTA, each growing chain will be reversibly transferred from one catalyst to another, resulting in the formation of multi-segmented architectures containing block sequences that reflect the distinct microstructural signature of each catalyst (**Scheme 1**). Finally, from a sustainable chemistry perspective, this project promotes the use of iron, which is an excellent candidate for metal-based catalysts owing to its availability, low cost, low toxicity and negligible environmental impact.¹⁰



Desired skills:

Coordination chemistry and catalysis, polymer science (synthesis, characterization, physical chemistry)

Funding (3 years, starting October 2024): ANR FEATHER

⁶ Bates, F. S. *et al.* Multiblock Polymers: Panacea or Pandora's Box? *Science* **2012**, 336 (6080), 434

⁷ Baeza, G. P. Recent Advances on the Structure-properties Relationship of Multiblock Copolymers. *J. Polym. Sci.* **2021**, 59 (21), 2405

⁸ Zanchin, G.; Leone, G. Polyolefin TPE from Polymerization Catalysis. *Prog. Polym. Sci.* **2021**, 113, 101342

⁹ <https://omnexus.specialchem.com/tech-library/article/emerging-trends-and-developments-in-thermoplastic-elastomers>

¹⁰ a) Fürstner, A. Iron Catalysis in Organic. *ACS Central Science* **2016**, 2 (11), 778; b) Egorova, K. S. *et al.* Which Metals Are Green for Catalysis? *ACIE* **2016**, 55 (40), 12150