

**DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT**

**(Arrêté du 25 mai 2016)**

Date de la soutenance : **5 octobre 2018**

Nom de famille et prénom de l’auteur : **HMAYED Ali Al Rida**

Titre de la thèse : « Polymérisations radicalaires et catalytiques des -oléfines : vers l'incorporation de CO2 ».



**Résumé**

Cette thèse se concentre principalement sur l'activation du CO2 dans les polymérisations radicalaires et catalytiques des oléfines. Le polyéthylène a tout d'abord été synthétisé par un procédé de polymérisation radicalaire dans du CO2 supercritique (scCO2) dans des conditions douces (T˂ 100 °C, P˂ 300 bar) sans ajout de solvant organique pour solubiliser l'amorçeur. Nous avons utilisé l'AIBN, le peroxyde de lauryle ou le peroxyde de benzoyle pour étudier différents modes d'amorçage. La décarboxylation de ce dernier peut être supprimée dans le scCO2 et conduit à la formation de polyéthylène fonctionnalisé par des groupements esters. En outre, une interaction entre le triéthylaluminium (AlEt3) et les radicaux a été dévoilée, l'effet d'AlEt3 sur la polymérisation radicalaire de l'éthylène a été étudié, révélant son rôle d'agent de transfert de chaîne irréversible dans ce processus. Cette interaction, en combinaison avec celle d'AlEt3 avec le CO2 ont été exploitées pour permettre l'incorporation de CO2 dans les chaînes de polymère. Ainsi, si le motif CO2 est présent dans les chaînes de polyéthylène en utilisant AlEt3, le CO2 est bien pour la première fois un réactif efficace dans la polymérisation radicalaire de l'éthylène. D'autre part, des copolymérisations aléatoires et séquencées d'éthylène-isoprène par des procédés de transferts de chaînes à l'Aluminium catalysés par des complexes de fer ont été réalisées. Ensuite, chaque monomère a été polymérisé indépendamment dans du CO2 supercritique en utilisant le catalyseur de fer optimal lui correspondant afin d'obtenir des procédés plus écologiques pour la polymérisation de ces monomères dont le but ultime sera l'incorporation de motifs carboxyliques. Les essais visant à fonctionnaliser le polyéthylène et d'autres polyoléfines avec du CO2 à l'aide de diverses stratégies constituent un domaine d'intérêt majeur pour de futurs développements au sein de notre laboratoire.