

ETUDE CINETIQUE DE LA POLYMERISATION DU SULFURE DE PROPYLENE DANS LE TETRAHYDROFURANNE DANS LE CAS D'UN CONTRE-ION SODIUM—IV

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE. DETERMINATION DES ENERGIES
D'ACTIVATION SUR LES PAIRES D'IONS ET SUR LES IONS LIBRES

P. HEMERY, S. BOILEAU et P. SIGWALT

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire associé au C.N.R.S., Université de Paris 6, 1, rue Victor
Cousin, Paris 5ème

(Reçu le 25 mai 1971)

Résumé—La cinétique de la polymérisation anionique du sulfure de propylène a été étudiée dans le tétrahydrofuranne, avec le contre-ion sodium, à différentes températures comprises entre -40° et 0° . La propagation s'effectue par l'intermédiaire de paires d'ions et d'ions libres et il est possible de déterminer les constantes de propagation relatives à ces différentes espèces grâce à des mesures cinétiques effectuées en présence et en l'absence de tétraphénylborure de sodium. La constante diélectrique du tétrahydrofuranne n'est pas modifiée par la présence du polysulfure de propylène, par contre, elle augmente lorsqu'on ajoute du monomère. De ce fait, l'ordre de la réaction par rapport à la concentration en monomère est légèrement supérieur à 1. Les ions libres sont environ mille fois plus réactifs que les paires d'ions. Les énergies d'activation de la propagation sont égales à $11 \text{ kcal mole}^{-1}$ pour les paires d'ions et à environ $10 \text{ kcal mole}^{-1}$ pour les ions libres. Les résultats obtenus semblent montrer que les paires d'ions n'existent que sous la forme de paires d'ions "en contact" entre 0° et -40° et qu'il n'y a pas intervention de phénomènes de solvation donnant des paires d'ions non intimes.

1. INTRODUCTION

L'ETUDE de la cinétique de polymérisation du sulfure de propylène amorcée par le naphthalène-sodium⁽¹⁾ et par le carbazylsodium⁽²⁾ en solution dans le tétrahydrofuranne, à -30° , a permis de montrer que la propagation s'effectue simultanément par l'intermédiaire de paires d'ions et par celui d'ions libres beaucoup plus réactifs, dans le domaine des faibles concentrations en centres actifs ($[C] < 10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$). La loi cinétique est plus complexe lorsque la concentration en extrémités actives thiolate est supérieure à $10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$ et il apparaît simultanément des phénomènes d'association.⁽³⁾ Nous avons maintenant déterminé les constantes de vitesse de propagation respectives sur les paires d'ions et sur les ions libres à différentes températures comprises entre -40° et 0° ainsi que les énergies d'activation correspondantes.⁽⁴⁾ Nous avons comparé également les valeurs des constantes de dissociation obtenues par voie cinétique et par voie conductimétrique.

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Toutes les expériences ont été effectuées sous vide poussé dans des appareils entièrement scellés afin d'éviter la destruction des centres actifs. La purification des différents réactifs^(5,6) ainsi que la technique des mesures cinétiques par dilatométrie^(1,2) a déjà été décrite.

Nous avons utilisé le carbazylsodium comme agent d'amorçage. En raison de difficultés de reproductibilité dans la préparation du carbazylsodium par réaction d'une solution de carbazole avec un miroir de sodium, la méthode suivante a été utilisée: nous avons préparé le dimère dicarbanionique du diphenyl 1-1, éthylène en faisant réagir une solution de diphenyléthylène dans le tétrahydrofurane avec un film de sodium en défaut. Par ailleurs, nous avons mis en solution du carbazole (Schuchardt 99%) recristallisé plusieurs fois dans le toluène et sublimé sous vide. nous avons fait ensuite réagir la solution de carbazole en excès avec la solution carbanionique. La formation de carbazylsodium est instantanée et quantitative.

La réaction d'amorçage du sulfure de propylène est lente à la température ordinaire. Afin d'éviter toute période d'induction lors de l'étude cinétique, nous avons utilisé des solutions de "semences", c'est à dire des solutions de polymère de faible masse moléculaire ($DP_n \approx 200$). La concentration initiale des centres actifs est déterminée à partir de la concentration en amorceur qui est dosé par spectrophotométrie.⁽⁷⁾

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1. *Reproductibilité des résultats*

Nous avons constaté certaines anomalies lors de la préparation de l'amorceur par action directe d'une solution de carbazole dans le tétrahydrofurane avec un miroir de sodium. Parfois, la réaction de formation de carbazylsodium était incomplète, l'amorçage du sulfure de propylène était très difficile, enfin les mesures cinétiques donnaient des résultats très différents d'une préparation à l'autre de l'amorceur. De plus, il n'était pas possible de relier les valeurs des masses moléculaires moyennes en nombre obtenues aux valeurs des vitesses observées.

Nous avons constaté que, dans les spectres d'absorption des solutions d'amorceur donnant des résultats reproductibles, le rapport entre les densités du maximum à 380 nm et du minimum à 336 nm avait une valeur très proche de 3. Or dans de cas de solutions de carbazylsodium "anormales" ce rapport est inférieur à 3.

Afin d'améliorer la qualité de l'amorceur, nous avons essayé d'obtenir une très grande pureté des réactifs de départ. Le carbazole a été purifié par chromatographie sur alumine. Nous avons ainsi éliminé des traces d'anthracène et de phénanthrène. D'autre part nous avons utilisé du sodium à 99,95%. Mais nous n'avons pas observé de résultats différents. Nous avons aussi envisagé une éventuelle catalyse de la réaction par la présence d'hydrocarbures polycycliques. Nous avons effectué une préparation à partir de carbazole purifié auquel nous avons ajouté une petite quantité d'anthracène (2%). Le résultat a été négatif car le spectre du carbazylsodium obtenu présentait les mêmes anomalies que précédemment. La qualité du solvant ne semble pas intervenir non plus car des expériences faites avec le même solvant peuvent conduire à des résultats différents. Nous n'avons pas pu élucider jusqu'à présent la raison pour laquelle on obtient parfois des solutions d'amorceurs "anormales". Il semblerait qu'il se forme, dans ce cas, une métallation parasite des noyaux du carbazole au cours de la réaction. Un phénomène analogue a été observé par J. Smid⁽⁸⁾ lors de la préparation du fluorénylsodium par action directe d'une solution de fluorène avec un miroir de sodium.

Nous avons donc préparé le carbazylsodium par réaction de transfert du proton du carbazole au dimère dicarbanionique du diphenyl 1-1, éthylène. Les résultats sont alors bien reproductibles d'une préparation à l'autre.

Nous avons cherché une méthode de dosage des extrémités thiolate afin de vérifier que la concentration en centres actifs est bien égale à la concentration en carbazylsodium. Nous avons fait réagir les solutions de polymère vivant avec un acide dont

les sels sont colorés et présentent des spectres électroniques caractéristiques, par analogie avec la méthode de dosage des thiolate d'ammonium quaternaire mise au point par G. Tersac.^(9,10) Malheureusement le paranitrophénol donne un sel de sodium qui n'est pas suffisamment soluble dans le tétrahydrofurane. Par contre, le picrate de sodium est soluble et donne un spectre d'absorption caractéristique différent de celui de l'acide picrique. Nous avons déterminé le coefficient d'extinction molaire du maximum situé à 413 nm: $\epsilon_{413\text{nm}} = 9150$. Nous avons d'autre part vérifié la validité de la loi de Beer dans le domaine des concentrations examinées (10^{-4} mole $l^{-1} < C < 10^{-3}$ mole l^{-1}).

Quelques résultats donnés par cette méthode de dosage sont rassemblés dans le Tableau 1. On constate un bon accord entre les concentrations déterminées par le dosage avec l'acide picrique et celles de l'amorceur.

TABLEAU 1. DOSAGE DES CENTRES ACTIFS THIOLATE PAR L'ACIDE PICRIQUE

Carbazylsodium (10^4 mole l^{-1})	Picrate de sodium (10^4 mole l^{-1})
7,93	7,86
3,05	3,00
7,60	7,65

Toutefois on ne peut pas affirmer, d'après ces résultats, que les ions sodium ainsi dosés proviennent uniquement des centres actifs thiolate. Cependant nous avons vérifié que les solutions de carbazylsodium conduisent bien à des polymères possédant une extrémité thiolate par macromolécule et nous avons observé une bonne concordance entre les masses moléculaires osmométriques et les masses théoriques calculées d'après la relation: $\overline{DP}_n = [M] / [C]$ où $[M]$ et $[C]$ représentent respectivement les concentrations en monomère et en amorceur. Par exemple, pour une masse théorique de 210.000 nous avons obtenu une masse osmométrique de 230.000.

Nous avons donc utilisé cette méthode de dosage des ions sodium par l'acide picrique comme une méthode rapide de contrôle permettant d'éviter des erreurs lors de la dilution et de la répartition des solutions de semences

3.2. Mesures cinétiques effectuées en absence de tétraphénylborure de sodium

Considérons l'équilibre de dissociation des centres actifs thiolate:



Si l'on appelle k'_{SNa} et k''_{S^-} les constantes de vitesse de propagation respectives sur les paires d'ions et les ions libres, K_D la constante de dissociation et x la fraction des centres actifs dissociés, la constante de vitesse apparente k_p s'écrit:

$$k_p = \frac{V_p}{[M] \times [C]} = (1 - x) k'_{\text{SNa}} + x k''_{\text{S}^-} \quad (2)$$

or

$x = \frac{K_D}{[C]^{1/2}}$ est négligeable devant 1 dans le cas considéré, et l'on a:^(11,12)

$$k_p = k'_{\text{SNa}} + \frac{k''_{\text{S}} \cdot K_D^{1/2}}{[C]^{1/2}}. \quad (3)$$

Si l'on porte k_p en fonction de $[C]^{-1/2}$, on doit obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine donne k'_{SNa} et la pente $k''_{\text{S}} \cdot K_D^{1/2}$.

Nous avons effectué des mesures cinétiques à -40° , -30° , -20° , -10° et 0° en faisant varier la concentration en centres actifs de 10^{-4} à $8 \cdot 10^{-4}$ mole l^{-1} . Nous avons choisi cet intervalle de concentrations d'une part afin d'obtenir des vitesses facilement mesurables par dilatométrie et d'autre part pour ne pas être gênés par le phénomène d'associations observé par P. Guerin⁽³⁾ pour des concentrations supérieures à 10^{-3} mole l^{-1} à -30° . Le facteur de contraction a été déterminé aux différentes températures à partir de polymérisations suivies par dilatométrie jusqu'à conversion totale. Les valeurs sont les suivantes: 0,15; 0,16; 0,17; 0,18; 0,19 g/ml respectivement à -40° , -30° , -20° , -10° et 0° .

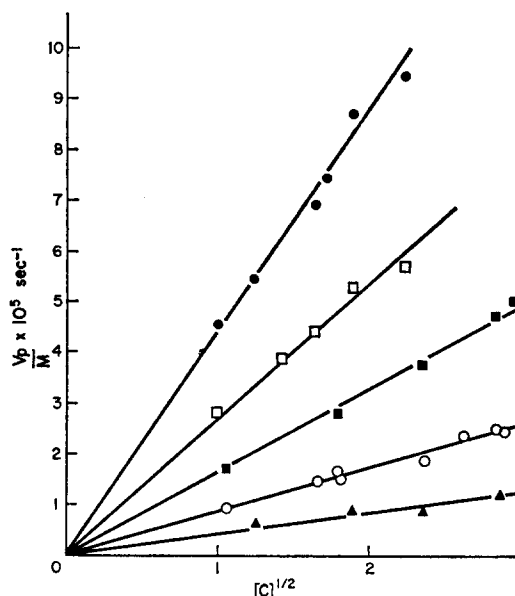


FIG. 1. Variation de la vitesse de polymérisation du sulfure de propylène en fonction de la concentration en centres actifs, à différentes températures. ● 0° ; □ -10° ; ■ -20° ; ○ -30° ; ▲ -40° .

Nous avons vérifié que pour chaque température l'ordre cinétique par rapport à la concentration en centres actifs était bien égal à 0,5 ainsi qu'on l'avait observé à -30° pour les polymères bifonctionnels⁽¹⁾ et pour les polymères monofonctionnels.⁽²⁾ Nous avons tracé $V_p/[M]$ en fonction de la racine carrée de la concentration en centres actifs sur la Fig. 1. On observe que les points s'alignent sur des droites passant par l'origine.

D'autre part, nous avons porté sur la Fig. 2, les valeurs des constantes apparentes de vitesse k_p en fonction de $[C]^{-1/2}$ à différentes températures. Les droites obtenues

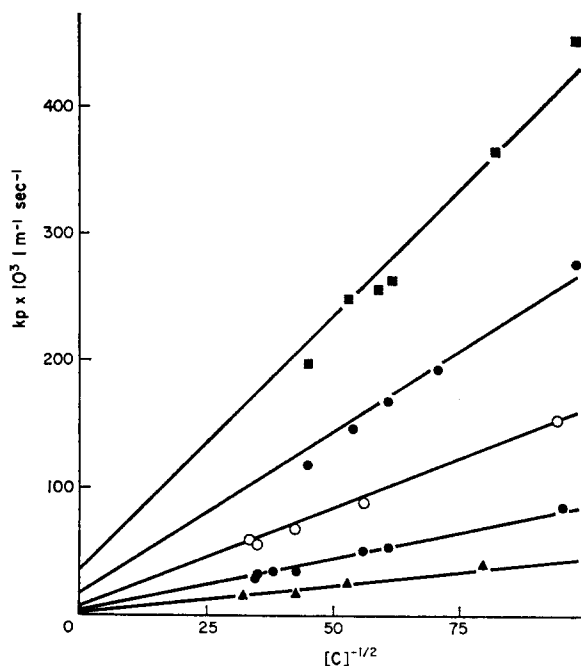


FIG. 2. Influence de la concentration en centres actifs sur la constante de vitesse apparente k_p , à différentes températures. ■ 0° ; ● -10° ; ○ -20° ; ● -30° ; ▲ -40° .

permettent de calculer la grandeur $k'_s \cdot K_D^{1/2}$ et de connaître la constante de propagation sur les paires d'ions par extrapolation à l'origine pour chaque température. A partir de la série des valeurs obtenues pour $k'_s \cdot K_D^{1/2}$, il est possible de calculer les constantes de propagation sur les ions libres en utilisant les valeurs des constantes de dissociation du polymère vivant.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2. RESULTATS CINETIQUES DE LA POLYMERISATION ANIONIQUE DU SULFURE DE PROPYLENE DANS LE THF. PROPAGATION SUR LES IONS LIBRES

T ($^\circ\text{C}$)	$k'_s \cdot K_D^{1/2} \cdot 10^3$	$K_D \cdot 10^8$ dans le THF pur	$K_D \cdot 10^8$ dans un mélange monomère THF = $\frac{1}{9}$	k'_s — ($1 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
—40	0,43	5,1	7,1	1,7
—30	0,88	3,0	4,7	4,0
—20	1,53	1,8	2,8	9,0
—10	2,62	1,1	1,7	20,4
0	4,00	0,69	1,1	38,3

Les valeurs des constantes de dissociation ont été déterminées par des mesures de conductivité dans le tétrahydrofurane pur puis recalculées à l'aide de la relation de Fuoss:

$$\frac{1}{K_D} = \frac{3000}{4 \pi N a^3} \exp(-e^2/aDkT)$$

afin d'utiliser des valeurs qui correspondent aux conditions de la polymérisation. En effet, la présence de sulfure de propylène dont la constante diélectrique [$D = 13,6$ à -30° ; $D = -2,76 + (3810)/(T)$] est supérieure à celle du tétrahydrofurane ($D = 9,3$ à -30°) peut modifier notablement la dissociation du polymère vivant. Ce calcul n'est en fait qu'une approximation car la relation de Fuoss n'est en principe pas applicable dans notre cas, un phénomène de solvation du cation intervenant lors de la dissociation.

Il faut enfin remarquer que les valeurs expérimentales des constantes de propagation sur les paires d'ions (ordonnées à l'origine) ne sont obtenues qu'avec une assez mauvaise précision. C'est pourquoi nous avons fait des mesures cinétiques en présence de très faibles quantités variables d'un sel à cation commun, le tétraphénylborure de sodium (voir 3.4).

3.3. Détermination de l'ordre par rapport à la concentration en monomère

J. C. Favier⁽¹⁾ a montré que l'ordre par rapport à la concentration en monomère était voisin de 1 pour des concentrations en sulfure de propylène comprises entre 0,7 et 1,1 mole l^{-1} . Ce résultat peut sembler anormal car la présence du sulfure de propylène, de constante diélectrique plus élevée que celle du tétrahydrofurane pur, doit provoquer une augmentation de la dissociation du polymère. D'autre part, une mesure de la capacité d'une solution de polymère dans le tétrahydrofurane ($C = 33$ g l^{-1}) a montré que la présence de polysulfure de propylène ne modifie que très peu la constante diélectrique du solvant pur. La constante de dissociation du polymère doit donc diminuer avec l'avancement de la polymérisation. Nous avons effectué des mesures cinétiques à -30° avec des concentrations en monomère comprises entre 0,1 et 1,5 mole l^{-1} . Sur la Fig. 3, nous avons tracé $V_p/[C]^{1/2}$ en fonction de la concentration en monomère en reportant également les résultats obtenus antérieurement.⁽¹⁾ On obtient une courbe et l'ordre par rapport à la concentration en monomère est

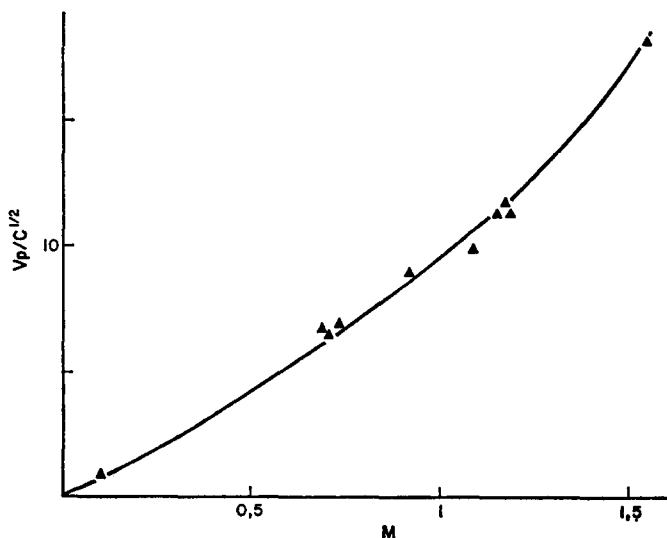


FIG. 3. Influence de la concentration en monomère sur la vitesse de polymérisation à -30° .
Polymères bifonctionnels.

voisin de 1,1. On voit cependant qu'il est possible d'admettre que pour l'intervalle de concentrations en monomère dans lequel nous avons effectué les mesures, cet ordre est sensiblement égal à 1.

3.4. Mesures cinétiques effectuées en présence de tétraphénylborure de sodium

L'addition de faibles quantités convenablement choisies de tétraphénylborure de sodium provoque une rétrogradation partielle de l'équilibre de dissociation du polymère en favorisant la formation de paires d'ions. La fraction x de centres actifs dissociés est alors déterminée à partir de la concentration en ions $[\text{Na}^+]$ libres présents dans la solution; ceux-ci proviennent principalement de la dissociation de l'électrolyte ajouté. En reprenant l'expression de la constante de dissociation K_D de l'équilibre (1) on a:

$$x = \frac{K_D}{[\text{Na}^+]}$$

La concentration en ions $[\text{Na}^+]$ peut être calculée si l'on connaît la constante de dissociation du tétraphénylborure de sodium et sa concentration dans le milieu.

L'expression de la constante de vitesse apparente k_p donnée par la relation (2) devient:

$$k_p = k'_{\text{SNa}} (1 - x) + k''_{\text{s-}} \frac{K_D}{[\text{Na}^+]} \quad (4)$$

soit en négligeant x devant 1:

$$k_p = k'_{\text{SNa}} + k''_{\text{s-}} \frac{K_D}{[\text{Na}^+]}. \quad (5)$$

Si l'on trace k_p en fonction de $1/[\text{Na}^+]$, on doit obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine donne k'_{SNa} et la pente $k''_{\text{s-}} \cdot K_D$.

Ceci a été vérifié dans le cas du styrène⁽¹¹⁻¹³⁾ et également dans le cas du sulfure de propylène à -30° .⁽²⁾

Les constantes de dissociation du tétraphénylborure de sodium ont été déterminées dans le tétrahydrofurane pur par des mesures de conductivité^(14,15) puis recalculées à l'aide de la relation de Fuoss en utilisant une valeur de la constante diélectrique correspondant à celle du milieu.

Les résultats sont reportés sur la Fig. 4.

Les valeurs des constantes de propagation sur les paires d'ions déterminées par extrapolation des droites $k_p = f 1/[\text{Na}^+]$ sont connues avec une précision bien meilleure que dans le cas des expériences effectuées en l'absence de tétraphénylborure de sodium. Les valeurs de $k''_{\text{s-}} \cdot K_D$ obtenues peuvent être combinées aux valeurs de $k''_{\text{s-}} \cdot K_D^{1/2}$ provenant des mesures cinétiques effectuées sans addition de sel et permettent de calculer la constante de propagation sur les ions libres $k''_{\text{s-}}$ et la constante de dissociation du polymère K_D , pour chaque température, en ne faisant intervenir que des mesures cinétiques. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.

3.5. Détermination des énergies d'activation

L'énergie d'activation E_p selon Arrhénius est donnée par la relation: $k_p = A_p \exp(-E_p/RT)$ dans laquelle A_p est le facteur de fréquence. En portant $\log k_p$ en fonction

de $1/T$, on doit obtenir une droite si l'énergie d'activation est constante dans l'intervalle de température considéré. Sur la Fig. 5, nous avons tracé $\log k'_{\text{SNa}}$ en fonction de $1/T$. Nous obtenons une droite dont la pente donne une énergie d'activation de 11 kcal/mole⁻¹. Par extrapolation, nous tirons une valeur du facteur de fréquence qui est égale à $1,8 \cdot 10^7$.

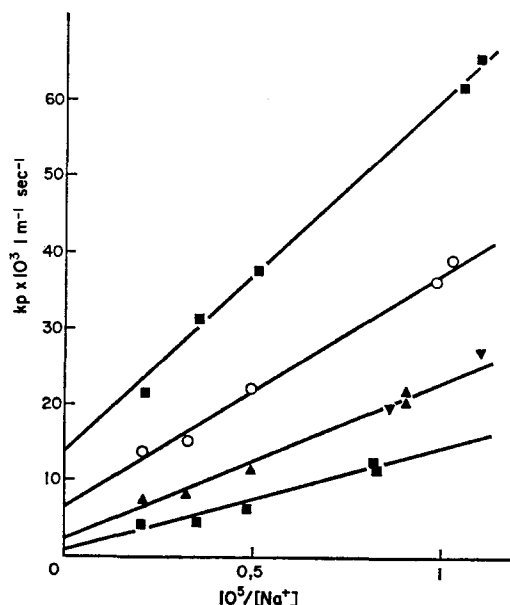


FIG. 4. Influence de la concentration en ions sodium présents dans la solution sur la constante de vitesse k_p à différentes températures. (Les ions sodium sont introduits par addition de tétraphénylborure de sodium). ■ -10° ; ○ -20° ; ▲ -30° ; ▼ -40° .

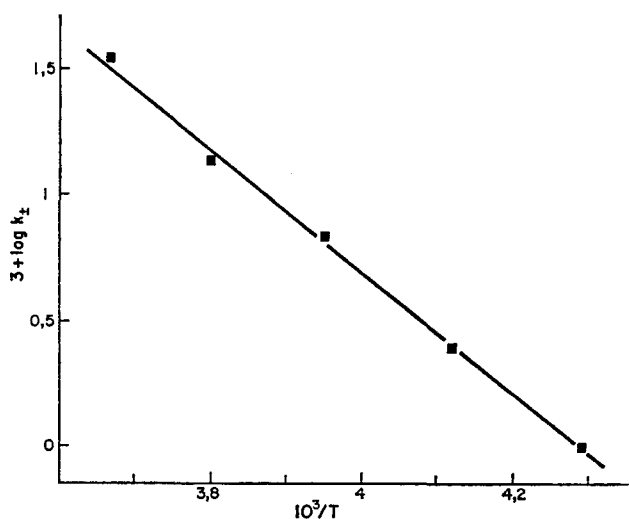


FIG. 5. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de propagation sur les paires d'ions.

TABLEAU 3. CONSTANTES DE VITESSE DE PROPAGATION DE LA POLYMERISATION ANIONIQUE DU SULFURE DE PROPYLENE AVEC LE CONTRE-ION SODIUM DANS LE THF

T (°C)	$k'_{\text{SNa}} \cdot 10^3$ ($1 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)	$K_D \text{ cond.} \cdot 10^8$ ($1 \cdot \text{mole}^{-1}$)	$k''_{\text{s- cond.}}$ ($1 \cdot \text{mole}^{-1} \text{sec}^{-1}$)	$K_D \text{ cin.} \cdot 10^8$ ($1 \cdot \text{mole}^{-1}$)	$k''_{\text{s- cin.}}$ ($1 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
-40	1	7,1	1,7	8,0	1,5
-30	2,5	4,7	4,0	5,4	3,8
-20	6,7	2,8	9,0	4,0	7,4
-10	14,0	1,7	20,4	2,9	16
0	32 ± 5	1,1	38,6	—	—

Nous avons porté, sur la Fig. 6, d'une part les valeurs obtenues en utilisant les constantes de dissociation mesurées par conductivité et d'autre part celles provenant de la combinaison des deux séries de mesures cinétiques. Dans les deux cas nous obtenons des droites qui permettent de déterminer l'énergie d'activation sur les ions libres. La valeur obtenue est égale à $10 \text{ kcal mole}^{-1}$ dans le cas où nous avons introduit les constantes de dissociation mesurées directement par conductivité (compte tenu de la variation de constante diélectrique du milieu) et à $9,5 \text{ kcal mole}^{-1}$ dans le cas où seules les mesures cinétiques interviennent. Les valeurs des facteurs de fréquence correspondants sont respectivement égaux à $2,5 \cdot 10^9$ et 10^9 .

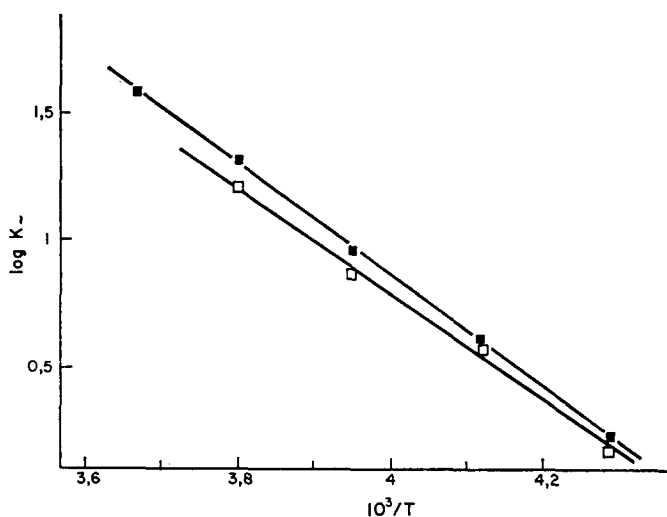


FIG. 6. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de propagation sur les ions libres. ■ Valeurs calculées à l'aide de K_D mesuré par conductivité. □ Valeurs obtenues au moyen des mesures cinétiques seules.

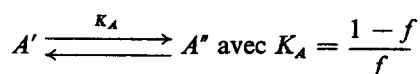
4. DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSION

La cinétique de la polymérisation du sulfure de propylène a été étudiée avec le contre-ion sodium, en solution dans le tétrahydrofurane, entre -40° et 0° et à des concentrations en centres actifs comprises entre 10^{-4} et $8 \cdot 10^{-4} \text{ mole l}^{-1}$. Dans ces conditions, la vitesse de polymérisation est proportionnelle à la racine carrée de la

concentration en centres actifs; ce qui s'interprète par l'intervention d'un équilibre entre paires d'ions et ions libres beaucoup plus réactifs.

Nous avons pu déduire les valeurs des constantes de propagation sur les paires d'ions par extrapolation des résultats obtenus en présence de faibles quantités de tétraphénylborure de sodium, qui a pour effet de provoquer une rétrogradation partielle de la dissociation des centres actifs. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues par P. Guerin⁽²⁾ qui a opéré avec un large excès de tétraphénylborure de sodium. Il est probable qu'il se forme dans ce dernier cas des quantités non négligeables d'ions triples résultant de l'association des centres actifs avec l'ion tétraphénylborure, ainsi que l'a suggéré M. Szwarc⁽¹⁶⁾ pour expliquer des anomalies identiques observées dans le cas du dérivé sodé du polystyrène en solution dans le tétrahydropyranne. De tels ions triples seraient plus réactifs que les paires d'ions et la constante de propagation mesurée serait ainsi plus élevée.

La forte valeur de l'énergie d'activation sur les paires d'ions (11 kcal mole⁻¹), ainsi que le fait que la variation de $\log k'_{\text{SNa}}$ en fonction de $1/T$ soit linéaire, nous permettent de penser que les paires d'ions n'existent que sous une seule forme. En effet, si l'on suppose l'existence d'un équilibre entre paires d'ions en contact (A') et paires d'ions séparées par le solvant (A''), on a :



si f est la fraction de paires d'ions en contact. Ces deux espèces contribuent à la réaction de propagation avec des constantes de vitesse respectivement égales à k' et k'' et la constante de vitesse sur les paires d'ions observée est égale à :

$$k'_{\text{SNa}} = fk' + (1-f)k''$$

si l'on suppose $k'' \gg k'$, l'expression de k'_{SNa} est alors :

$$k'_{\text{SNa}} = k'' \frac{K_A}{1 + K_A}$$

et l'énergie d'activation observée est égale à :

$$E'_{\text{SNa}} = E'' + \frac{\Delta H_A}{1 + K_A}$$

Le terme $\Delta H_A / 1 + K_A$ étant négatif et variable avec la température, E'_{SNa} ne sera pas constant.⁽¹³⁾ En outre, si l'on estime que l'énergie d'activation sur les paires d'ions séparées par le solvant est très voisine de celle relative aux ions libres, on aura :

$$E'_{\text{SNa}} = E_{\text{S-}} + \frac{\Delta H_A}{1 + K_A}$$

et l'énergie d'activation observée sera toujours inférieure à l'énergie d'activation sur les ions libres, ce qui ne correspond pas à ce que nous avons observé dans ce système.

Il est intéressant de comparer la valeur de la constante de propagation sur les paires d'ions obtenue par extrapolation à 20° de nos résultats dans le tétrahydrofuranne, avec la valeur observée par G. Tersac⁽¹⁷⁾ dans le tétrahydropyranne :

$$k'_{\text{SNa}} \simeq 150 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ dans le THF à } 20^\circ$$

$$k'_{\text{SNa}} = 60 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ dans le THP à } 20^\circ.$$

Cet écart peut s'expliquer par les pouvoirs solvatants différents de ces deux solvants. Le tétrahydrofurane pourrait provoquer une meilleure solvation externe des paires d'ions qui faciliterait leur dissociation dans l'état de transition.

D'autre part, on constate une augmentation très importante de la constante de propagation sur les paires d'ions lorsqu'on passe du contre-ion sodium au contre-ion tétrabutylammonium beaucoup plus volumineux.^(9,10) Les valeurs sont les suivantes dans le tétrahydrofurane à -30° :

$$k'_{\text{SNa}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$k'_{\text{SNBu}_4} = 3 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Ces valeurs sont en accord avec le fait que les paires d'ions ne sont pas séparées par le solvant dans le cas du contre-ion sodium.

En ce qui concerne les constantes de propagation sur les ions libres, nous observons une légère différence entre les résultats à -30° donnés ici et ceux précédemment publiés.⁽²⁾ Celle-ci est due au fait que nous avons tenu compte, dans le présent article, de l'augmentation de la constante diélectrique du milieu lorsqu'on ajoute du sulfure de propylène au tétrahydrofurane. Les valeurs des constantes de propagation sur les ions libres ont été obtenues de deux façons différentes suivant que l'on utilise, pour les constantes de dissociation du polymère, les valeurs mesurées par conductivité ou celles déduites des résultats cinétiques. On peut considérer que l'accord entre les deux méthodes de détermination est très satisfaisant compte tenu de la précision des mesures cinétiques et conductimétriques (voir Tableau 3). G. Tersac⁽⁹⁾ a trouvé une valeur de $6 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ pour $k''_{\text{s-}}$, dans le tétrahydrofurane à -30° , pour des polysulfures amorcés par un sel de tétrabutylammonium. Cependant, ce résultat a été obtenu en utilisant une valeur de la constante de dissociation calculée d'après la relation de Fuoss, car il est très difficile de faire des mesures de conductivité dans ce cas à cause du manque de stabilité des thiolates d'ammonium quaternaire. On peut donc considérer que l'accord est satisfaisant avec la valeur de $k''_{\text{s-}} = 4 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ obtenue ici.

En outre, il est intéressant de comparer les résultats obtenus pour les ions libres à 20° , avec le contre-ion sodium, dans le tétrahydrofurane et dans le tétrahydropyranne:

$$k''_{\text{s-}} \simeq 180 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ dans le THF à } 20^\circ$$

$$k''_{\text{s-}} = 250 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ dans le THP}^{(17)} \text{ à } 20^\circ.$$

La première valeur a été obtenue par extrapolation de nos mesures en prenant une énergie d'activation égale à $10 \text{ kcal mole}^{-1}$. On constate que la nature du solvant n'a qu'une faible influence sur la réactivité des ions libres, ce qui est analogue aux résultats trouvés pour le styrolène.⁽¹⁸⁾ Les valeurs obtenues pour l'énergie d'activation de la propagation sur les ions libres sont légèrement différentes suivant le mode de détermination utilisé. Dans le cas où nous avons fait intervenir les constantes de dissociation obtenues par conductivité, cette valeur ($10 \text{ kcal mole}^{-1}$) est très proche de celle relative à la propagation sur les paires d'ions ($11 \text{ kcal mole}^{-1}$). Dans le cas où seules les mesures cinétiques interviennent, on trouve $9,5 \text{ kcal mole}^{-1}$.

La différence entre les énergies d'activation des réactions de propagation sur les paires d'ions et sur les ions libres est donc très faible et ceci est analogue aux conclusions de l'étude de la polymérisation anionique du styrolène.⁽¹³⁾ Les différences considérables entre les constantes de vitesse sont donc dues essentiellement aux valeurs beaucoup plus élevées des facteurs de fréquence dans le cas des ions libres ainsi que M. Szwarc l'a observé pour le sel de césium du polystyrène dans le tétrahydrofurane.⁽¹³⁾ L'étude de la polymérisation du styrolène avec le contre-ion sodium présente des difficultés en raison de l'intervention de paires d'ions non intimes dont la concentration ne peut être évaluée directement. Le cas de la polymérisation du sulfure de propylène étudié ici est beaucoup plus simple et il est intéressant de constater que la situation est analogue à celle du polystyrène avec le contre-ion césium dans le tétrahydrofurane.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. C. Favier, S. Boileau et P. Sigwalt, *Europ. Polym. J.* **4**, 3 (1968).
- (2) P. Guerin, P. Hemery, S. Boileau et P. Sigwalt, *Europ. Polym. J.* **7**, 953 (1971).
- (3) P. Guerin, S. Boileau et P. Sigwalt, *Europ. Polym. J.* **7**, 1119 (1971).
- (4) P. Hemery, Thèse 3e cycle, Paris (1971).
- (5) S. Boileau, G. Champetier et P. Sigwalt, *Makromolek. Chem.* **69**, 180 (1963).
- (6) S. Boileau, G. Champetier et P. Sigwalt, *J. Polym. Sci.* **C16**, 3021 (1967).
- (7) S. Boileau et P. Sigwalt, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1418 (1968).
- (8) T. Ellingsen et J. Smid, *J. phys. Chem.* **73**, 2712 (1969).
- (9) G. Tersac, S. Boileau et P. Sigwalt, A paraître.
- (10) G. Tersac, Thèse, Paris (1971).
- (11) D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid et M. Szwarc, *J. phys. Chem.* **69**, 612 (1965).
- (12) H. Hostalka et G. V. Schulz, *J. Polym. Sci.* **B3**, 175 (1965).
- (13) T. Shimomura, K. J. Tölle, J. Smid et M. Szwarc, *J. Am. chem. Soc.* **89**, 796 (1967).
- (14) G. Tersac, S. Boileau et P. Sigwalt, *J. Chim. phys.* sous presse.
- (15) D. Nicholls, C. Sutphen et M. Szwarc, *J. phys. Chem.* **72**, 1021 (1968).
- (16) M. Van Beylen, M. Fischer, J. Smid et M. Szwarc, *Macromolecules* **2**, 575 (1969).
- (17) G. Tersac, S. Boileau et P. Sigwalt, *J. Chim. phys.* **65**, 1141 (1968).
- (18) M. Szwarc, *Carbanions, Living Polymers and Electron-Transfer Processes*, p. 421. Interscience, New York (1968).

Abstract—A kinetic study of the anionic polymerization of propylene sulphide has been made in tetrahydrofuran, with sodium as counter-ion, at temperatures between -40° and 0° . Propagation proceeds through ion-pairs and also through free ions; it was possible to determine the propagation constants relative to these different species using kinetic measurements performed with and without sodium tetraphenylboride. The dielectric constant of tetrahydrofuran is not affected by the presence of polypropylene sulphide but is increased by adding monomer. Thus, the kinetic order of the reaction with respect to monomer concentration is slightly higher than one. Free ions are about one thousand fold more reactive than ion-pairs. The activation energies are $11 \text{ kcal mole}^{-1}$ for ion pairs and about $10 \text{ kcal mole}^{-1}$ for free ions. The results seem to show that ion pairs exist only in the form of contact ion-pairs between 0° and -40° ; and that, in this system, there is no solvation to give non-intimate ion pairs.

Sommario—Si è studiata la cinetica della polimerizzazione anionica del solfuro di propilene nel tetraidrofuran, in presenza del contro-ione sodio, a differenti temperature tra -40° e 0° . La propagazione si effettua per l'intermediario di coppie di ioni e di ioni liberi ed è possibile determinare le costanti di propagazione relative a tali differenti specie grazie a delle misure cinetiche effettuate in presenza e in assenza del tetrafenilboruro di sodio. La costante dielettrica del tetraidrofuran non è modificata dalla presenza del polisolfuro di propilene, al contrario, aumenta con l'aggiunta del monomero. Per tal fatto, l'ordine di reazione in rapporto alla concentrazione del monomero è leggermente superiore a 1. Gli ioni liberi sono all'incirca mille volte più reattivi delle coppie di ioni. Le energie di attivazione della propagazione sono eguali a $11 \text{ kcal mole}^{-1}$ per le coppie di ioni e circa 10 kcal

mole⁻¹ per gli ioni liberi. Sembra che i risultati ottenuti mostrino che le coppie di ioni non esistano che sotto forma di coppie di ioni "in contatto" tra 0° e -40° e che non intervengano fenomeni di solvatazione dando origine a coppie di ioni estranei.

Zusammenfassung—Kinetische Untersuchungen der anionischen Polymerisation von Propylensulfid wurden in Tetrahydrofuran bei Temperaturen zwischen -40° und 0° mit Natrium als Gegenion durchgeführt. Das Kettenwachstum erfolgt durch Ionenpaare und auch durch freie Ionen; es gelang durch kinetische Messungen mit und ohne Tetraphenylborat die auf diese unterschiedlichen Spezies bezogenen Wachstumskonstanten zu bestimmen. Die dielektrische Konstante von Tetrahydrofuran wird durch die Anwesenheit von Propylensulfid nicht beeinflusst, wird aber durch Zugabe des Monomeren erhöht. Infolgedessen ist die kinetische Reaktionsordnung in Bezug auf die Monomerkonzentration etwas höher als 1. Freie Ionen sind etwa um den Faktor 1000 reaktiver als Ionenpaare. Die Aktivierungsenergie für Ionenpaare beträgt 11 kcal pro Mol und etwa 10 kcal pro Mol für freie Ionen. Die Ergebnisse scheinen zu zeigen, daß zwischen 0° und -40° Ionenpaare nur in Form von Kontakt-Ionenpaaren vorliegen und daß in diesem System keine Solvatation besteht, die diese Kontakt-Ionenpaare lockert.