

ETUDE CINETIQUE DE LA POLYMERISATION ANIONIQUE DU SULFURE DE PROPYLENE DANS LE TETRAHYDROFURANNE—III

POLYMERES MONOFONCTIONNELS DANS LE CAS D'UN CONTRE-ION SODIUM A -30° . ETUDE AUX FORTES CONCENTRATIONS EN CENTRES ACTIFS

PHILIPPE GUERIN, SYLVIE BOILEAU et PIERRE SIGWALT

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Paris,
1 rue Victor Cousin, Paris 5ème

(Reçu le 17 octobre 1970)

Résumé—L'étude cinétique de la polymérisation anionique du sulfure de propylène, à -30° , en solution dans le tétrahydrofuranne, a montré que pour des concentrations en centres actifs $[C]$ supérieures à 10^{-3} mole/l, la vitesse de polymérisation devient très rapidement indépendante de $[C]$, alors qu'apparaissent simultanément des associations entre les groupements thiolate. Ces associations ont pu être étudiées grâce à des mesures viscosimétriques effectuées successivement sur des solutions de polymère vivant puis désactivé. Différentes hypothèses ont été envisagées pour expliquer ce comportement cinétique.

1. INTRODUCTION

LA POLYMERISATION anionique du sulfure de propylène, amorcée par le naphthalène-sodium, en solution dans le tétrahydrofuranne, donne des macromolécules renfermant chacune deux centres actifs stables.^(1,2) La cinétique de polymérisation, étudiée à -30° , a permis de montrer le rôle prépondérant des ions libres dans le domaine des faibles concentrations en centres actifs.⁽³⁾ Lorsque ces concentrations deviennent supérieures à 10^{-3} mole/l, la vitesse de polymérisation ne suit plus les lois définies pour les faibles concentrations et des phénomènes d'association interviennent. Dans le cas de macromolécules possédant deux extrémités thiolate, il existe des associations intermoléculaires qui peuvent faire intervenir plus de deux macromolécules, ainsi que des associations intramoléculaires dont il n'est pas possible de déterminer la proportion relative. Une résolution semi-quantitative du problème nécessite la connaissance du taux d'association. C'est pourquoi, nous avons entrepris une étude à partir de polymères renfermant un seul centre actif par macromolécule, pour lesquels on peut envisager une mesure des taux d'association. Ces associations ont pu être décelées par des mesures viscosimétriques sur les solutions, faites successivement sur le polymère vivant et après destruction des centres actifs (par réaction avec une petite quantité de bromure d'éthyle).

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

En raison de la grande sensibilité des centres actifs anioniques aux impuretés, nous avons opéré dans des appareils entièrement scellés sous vide poussé. La purification des différents réactifs a déjà été décrite.^(1,2) Nous avons utilisé le carbazyl sodium comme agent d'amorçage. En effet, nous avons montré⁽⁴⁾ que la polymérisation anionique du sulfure de propylène amorcée par ce dérivé, conduisait à des macromolécules possédant un seul groupement thiolate; nous avons vérifié qu'il

existait une bonne concordance entre les masses moléculaires moyennes en nombre mesurées et théoriques, dans le cas d'un amorçage total. Le carbazyl sodium est préparé par réaction d'une solution de carbazole dans le tétrahydrofurane avec un film de sodium. La réaction d'amorçage du sulfure de propylène par le carbazyl sodium est lente à la température ordinaire. Afin d'éliminer 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 [$\overline{DP}_n \approx 200$].

Pour mettre en évidence les associations de polymères vivants, nous avons effectué des mesures viscosimétriques sur les solutions de polymères vivants puis désactivés, dans un appareil représenté sur la Fig. 1. L'appareil est relié au groupe de pompage par l'intermédiaire du rodage V. Après dégazage des parois par chauffage à la flamme, on scelle en α . Le joint fragile a est cassé et la solution de polymère vivant, contenue dans le récipient R, est introduite dans le viscosimètre, par écoulement. Après rinçage des parois, la solution est congelée et l'appareil est scellé en β . Le viscosimètre est alors plongé dans un bain thermostaté et on mesure le temps d'écoulement de la solution (T_0) entre les niveaux η_1 et η_2 . Le bromure d'éthyle contenu en T est ensuite introduit dans la solution par l'intermédiaire du joint fragile b et on mesure alors le temps d'écoulement de la solution de polymère désactivé (T_1). Le tube S, muni d'un bouchon à rodage sphérique manoeuvré magnétiquement, permet de recueillir des quantités déterminées de solvant, par distillation, et d'effectuer ainsi des mesures viscosimétriques à des concentrations variables.

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1. Etude cinétique

L'étude cinétique a été effectuée, à -30° , à partir de solutions de semences de polysulfure de propylène préparées en utilisant le carbazyl sodium comme agent d'amorçage. La concentration [C] en centres actifs thiolate est déterminée à partir de la concentration en carbazyl sodium mesurée par spectrophotométrie. Nous avons fait varier [C] de $3 \cdot 10^{-4}$ à $7 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

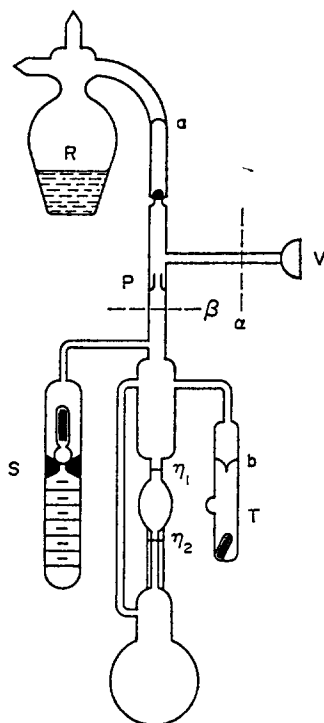


FIG. 1. Viscosimètre utilisé pour les mesures d'associations des polymères vivants.

Pour des concentrations $[C]$ inférieures à 10^{-3} mole/l, les résultats obtenus sont simples⁽⁶⁾ et la vitesse de polymérisation obéit à l'équation suivante:

$$V_p = k [C]^{1/2} [M]$$

Lorsque $[C]$ est supérieur à 10^{-3} mole/l, la loi de variation de la vitesse change brusquement: la vitesse devient pratiquement indépendante de la concentration en centres actifs thiolate ainsi qu'on peut le voir sur la Fig. 2 où nous avons représenté la fonction $V_p/[M] = f[C]^{1/2}$.

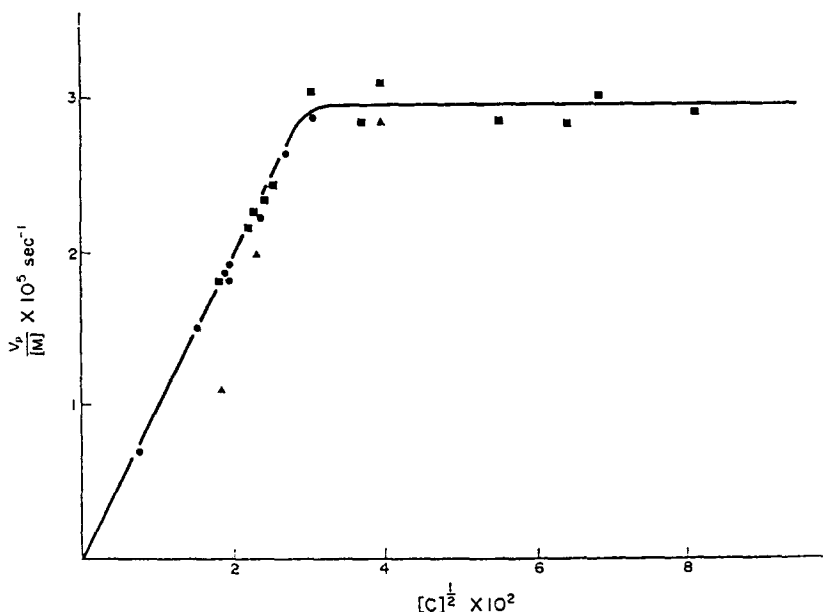


FIG. 2. Variation de la vitesse de polymérisation du sulfure de propylène à -30° en fonction de la concentration en centres actifs. ■ Polymère possédant un centre actif par chaîne, ● polymère possédant deux centres actifs par chaîne, ▲ expériences effectuées en présence d'eau (cf. Tableau 1).

Il faut noter les difficultés observées pour avoir une bonne reproductibilité des expériences, lorsqu'on effectue l'amorçage avec des solutions de carbazyl sodium assez concentrées. Ces dernières présentent d'ailleurs certaines anomalies dans les spectres d'absorption dans l'ultraviolet, qui peuvent s'expliquer par la formation d'ions multiples. Pour obtenir des résultats cohérents, nous avons préparé des semences relativement diluées, qui ont été ensuite concentrées pour atteindre les concentrations désirées.

Par ailleurs, nous avons examiné l'effet de l'eau sur la vitesse de polymérisation afin de connaître l'influence de cette impureté éventuelle sur la vitesse de polymérisation. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1 et la Fig. 2.

L'action de l'eau sur la polymérisation est très lente et elle n'a lieu de façon appréciable que lorsque l'eau est en large excès par rapport aux centres actifs. D'autre part, nous sommes en présence d'une réaction d'hydrolyse et non de transfert ainsi qu'en témoignent les valeurs des masses moléculaires.

TABLEAU 1. INFLUENCE DE L'EAU SUR LA POLYMERISATION ANIONIQUE DU SULFURE DE PROPYLENE A -30°

$[C] \cdot 10^4$ (mole/l)	$\frac{v_p}{[M]} \cdot 10^5$ (sec $^{-1}$)	$\frac{[H_2O]}{[C]}$	\bar{M}_n théorique	\bar{M}_n osmo- métrique
15,7	3,08	0	—	—
15,8	2,82	0,5	98 000	97 000
5,68	2,32	0	—	—
5,29	1,98	3	185 000	198 000
3,49	1,88	0	—	—
3,49	1,10	22	300 000	600 000

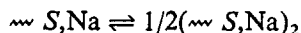
3.2. Etude des associations

Lorsque la concentration en centres actifs thiolate $[C]$ devenait supérieure à 10^{-3} mole/l, nous avons constaté que la vitesse de polymérisation était pratiquement indépendante de $[C]$ et qu'il apparaissait des associations entre les groupements thiolate. De telles associations ioniques existent pour les paires d'ions $\sim C^-$, Li^+ des polymères vinyliques vivants dans des solvants non polaires.⁽⁷⁾ En solution dans le tétrahydrofuranne, des associations ont été mises en évidence par M. Szwarc⁽⁸⁾ pour les paires d'ions $\sim CH_2O^-$, Na^+ . M. Morton⁽⁷⁾ a déterminé un degré d'association N à partir de la relation:

$$\frac{\eta_v}{\eta_i} = \frac{T_v}{T_i} = \frac{\text{temps d'écoulement pour le polymère vivant}}{\text{temps d'écoulement pour le polymère désactivé}} = N^{3,4}$$

à partir de l'expression suivante de la viscosité: $\eta = KM^{3,4}$, M étant la masse moléculaire moyenne en poids du polymère.

Si nous envisageons seulement une association des extrémités thiolate donnant des dimères, nous pouvons écrire, puisque nous avons opéré sur des macromolécules contenant un seul centre actif par chaîne:



$$n(1 - \alpha) \quad n \frac{\alpha}{2}$$

$$\eta_v = KM^{3,4} = K \left[\frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \right]^{3,4} = K \left[\frac{n(1 - \alpha) M^2 + n \alpha/2 M_A^2}{n(1 - \alpha) M + n \alpha/2 M_A} \right]^{3,4}$$

avec $M_A = 2 M$; M_A étant la masse d'une macromolécule associée,

$$\eta_v = K \left[\frac{nM^2 + n\alpha M^2}{nM} \right]^{3,4} \text{ d'où } \eta_v = K(1 + \alpha) M^{3,4}$$

et puisque

$$\eta_i = KM^{3,4} \quad \frac{T_v}{T_i} = \frac{\eta_v}{\eta_i} = (1 + \alpha)^{3,4}.$$

Cette relation, qui ne fait intervenir ni la masse moléculaire ni la concentration en polymère, nous permet de donner pour chaque expérience, une valeur du taux d'association α . Les résultats sont indiqués dans le Tableau 2.

TABLEAU 2. DÉTERMINATION DU TAUX D'ASSOCIATION

$[C] \cdot 10^4$ (mole/l)	\bar{M}_n	$\frac{T_v}{T_t}$ (20°)	α
1	230 000	1,00	0,00
7	82 000	1,00	0,00
12	60 000	1,18	0,05
21	64 000	1,82	0,19
30	80 000	2,20	0,26
50	65 000	2,61	0,33
88	40 000	4,00	0,50

On constate l'apparition d'associations intermoléculaires pour des concentrations $[C]$ en groupements thiolate supérieures à 10^{-3} mole/l. Même pour des concentrations en amorceur de l'ordre de 10^{-2} mole/l, le taux d'association calculé reste faible (de l'ordre de 50 pour cent). Il est difficile de déterminer, à l'aide de cette théorie, des associations d'ordre supérieur. En effet, pour des polymères en étoile, l'équation précédente de la viscosité devient :

$$\eta = K(gM)^{3,4} \quad \text{avec} \quad \frac{\eta_v}{\eta_t} = (Ng)^{3,4}$$

la valeur de g dépendant du nombre d'enchaînements ν formant une association :

$$g = \left[3 \left(\frac{1}{\nu} \right)^2 - 2 \left(\frac{1}{\nu} \right)^3 \right] \nu$$

$g = 1$ pour une molécule linéaire ;

$g = 0,778$ pour une molécule ramifiée trifonctionnelle, etc.

L'équation généralisée pour x extrémités thiolates associées entre elles donne alors :

$$\frac{\eta_v}{\eta_t} = \left[(1 + \alpha [x - 1]) \left(\frac{3x - 2}{x^2} \right) \right]^{3,4} \quad (1)$$

Si nous considérons par exemple le cas où $[C] = 8,8 \cdot 10^{-3}$ mole/l et $\bar{M}_n = 40\,000$, pour un rapport $T_v/T_t = 4,00$, α reste inférieur à 0,50 quel que soit l'ordre d'association envisagé ($2 \leq x \leq 10$).

Nous pouvons conclure de cette discussion que la loi de viscosité correspondant à l'équation (1) ne s'applique pas à nos solutions, vraisemblablement trop diluées. Les taux d'associations calculés ne sont pas compatibles avec la constance de la vitesse pour des concentrations en centres actifs supérieures à 10^{-3} mole/l. Il semble vraisemblable, pour expliquer ce phénomène, d'admettre que toutes les extrémités thiolate inactives sont associées pour $C \geq 10^{-3}$ mole/l. et que la concentration en

espèces réellement actives demeure constante. Lorsque $C = 8,8 \cdot 10^{-3}$ mole/l par exemple, on devrait avoir une proportion $\alpha = 7,8/8,8 \simeq 8/9$ d'espèces associées. Ce résultat est en désaccord avec les valeurs des taux d'association calculées plus haut (α au plus égal à 0,50). En outre, en portant $\alpha = 8/9$ dans l'équation (1) on aboutit à l'équation $11,5 x^2 - 15x - 2$ dont une racine est $x' = 1,2$. Il paraît donc évident que cette théorie ne peut être utilisée pour la résolution de notre problème et que celui-ci est plus complexe. Il est raisonnable d'imaginer la formation, quand $C > 10^{-3}$ mole/l, de micelles inactives constituées par l'association d'un nombre assez grand de macromolécules par l'intermédiaire de fonctions thiolate.

La valeur $C = 10^{-3}$ mole/l correspondrait à la limite de solubilité des fonctions thiolate non associées. Quand la proportion de micelles augmente, le rapport η_v/η_t doit s'accroître, ce qui est vérifié par l'expérience (Tableau 2). La présence de micelles peut corroborer le fait que η_v/η_t croît dans le même sens que les masses moléculaires, la perturbation viscosimétrique étant plus grande quand les micelles ont une masse plus importante. Ceci est effectivement observé dans le Tableau 3. Quand la température du milieu diminue, la concentration en micelles doit augmenter, (Tableau 3), d'où croissance du rapport T_v/T_t .

TABLEAU 3. INFLUENCE DE LA MASSE MOLÉCULAIRE ET DE LA TEMPÉRATURE SUR LE RAPPORT (T_v/T_t)

$[C] \cdot 10^3$ (mole/l)	M_n	$\frac{T_v}{T_t}$ (20°)	$\frac{T_v}{T_t}$ (-30°)
1,20	60 000	1,18	1,22
1,65	80 000	1,76	—
2,1	64 000	1,82	2,25
4,3	27 000	1,62	—
4,4	40 000	1,91	—
5,0	33 000	2,09	2,18
5,0	65 000	2,61	3,21
6,0	40 000	2,34	—

Nous avons également remarqué l'influence de la nature de l'agent d'amorçage en comparant, pour une concentration en centres actifs thiolate égale à $3 \cdot 10^{-3}$ mole/l et une masse identique, le rapport T_v/T_t (égal à 2,9) d'une solution de polymère bifonctionnel préparé à partir de naphthalène-sodium, à celui (2,2) d'une des solutions constituées par des polymères monofonctionnels.

Des associations analogues ont été mises en évidence également dans le tétrahydropyrane⁽⁹⁾ pour des solutions de polysulfure de propylène avec le contre-ion sodium. Elles apparaissent pour des concentration en centres actifs supérieures ou égales à $2 \cdot 10^{-4}$ mole/l alors qu'elles sont négligeables ici pour des concentrations $[C]$ inférieures à 10^{-3} mole/l.

4. DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSION

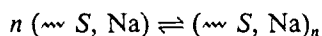
La cinétique de la polymérisation du sulfure de propylène a été étudiée en solution dans le tétrahydrofurane, avec le contre-ion sodium, à -30° . La variation de la

vitesse de polymérisation en fonction de la concentration en centres actifs thiolate $[C]$ est complexe. La vitesse croît en fonction de $[C]$ pour les concentrations inférieures à 10^{-3} mole/l, puis tend rapidement vers une valeur constante. Nous avons montré dans un article précédent⁽⁶⁾ que la cinétique en solution diluée pouvait s'interpréter par l'intervention d'un équilibre entre paires d'ions et ions libres.

Nous avons d'autre part examiné l'influence de l'eau sur la vitesse de polymérisation. L'eau ne paraît pas être un agent de transfert ou de terminaison très efficace, tout au moins lorsque sa concentration est faible. Les résultats du Tableau 1 montrent que l'addition d'une quantité d'eau égale à trois fois celle des centres actifs ne modifie pas sensiblement la masse moléculaire du polymère et assez peu la vitesse. C'est seulement pour un large excès d'eau que la vitesse est fortement ralentie, tandis que la masse moléculaire augmente, ce qui indique qu'il s'agit essentiellement d'une réaction d'hydrolyse et non de transfert.

Le comportement cinétique aux concentrations en centres actifs supérieures à 10^{-3} mole/l, est difficile à interpréter quantitativement. Il est certainement lié à la présence d'associations entre les groupements thiolate. En effet, une étude viscosimétrique montre que ces associations apparaissent dès que les concentrations en centres actifs sont supérieures à 10^{-3} mole/l, en même temps que l'anomalie cinétique.

Cependant, la diminution de vitesse résultant d'un simple équilibre d'association du type:



permet difficilement de rendre compte de la variation brusque observée.

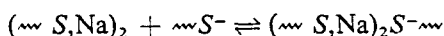
En effet, il est possible de calculer des taux d'association, en admettant la formation d'agrégats constitués par un petit nombre (2, 3, 4...) de macromolécules, et en utilisant les relations utilisées dans le cas des polymères vinyliques organolithiens dans des solvants non polaires.

Mais le taux d'association calculé maximum (observé pour une concentration en groupements thiolate de $8,8 \cdot 10^{-3}$ mole/l) est seulement de 0,50, ce qui ne permet pas d'expliquer pourquoi la vitesse demeure toujours à peu près égale à celle observée pour une concentration de 10^{-3} mole/l.

Le pourcentage réel de fonctions thiolate associées est donc probablement bien supérieur à 50 pour cent, à moins qu'un phénomène annexe ne vienne inhiber les espèces actives, et en particulier les ions libres plus réactifs.

Examinons ces deux hypothèses.

On pourrait effectivement envisager un effet inhibiteur des espèces associées (sous forme de dimères par exemple) qui pourraient s'associer aux ions libres en donnant des ions triples moins réactifs:



Une telle hypothèse pourrait à la rigueur permettre d'expliquer l'apparition d'une cassure dans la courbe de vitesse à partir du moment où les associations (détectées par viscosimétrie au-dessus de $C = 10^{-3}$ mole/l) apparaissent. Mais elle ne peut expliquer l'apparition brusque d'un *palier* à partir de cette concentration.

Nous sommes donc amenés à faire l'hypothèse de la formation, aux concentrations supérieures à 10^{-3} mole/l, de micelles formées par l'association, par l'intermédiaire des fonctions thiolate, d'un nombre assez grand de macromolécules, et qui demeurent

cependant en "solution" grâce aux chaînes de polysulfure bien solubles. La concentration en espèces réellement actives (paires d'ions non associées et ions libres) demeure à peu près constante, et voisine de 10^{-3} mole/l dans les conditions de l'expérience (-30° , $\overline{DP}_n \simeq 200$), ce qui serait la solubilité limite des espèces non associées. Aux concentrations supérieures, l'excès des macromolécules s'associe sous la forme d'espèces micellaires inactives. La proportion d'espèces associées doit bien entendu dépendre de la nature du solvant et de l'amorceur. Une telle hypothèse est bien en accord avec la croissance du rapport des temps d'écoulement T_v/T_i lorsque $[C]$ augmente. Elle permet aussi de rendre compte de la croissance de ce rapport lorsque la température s'abaisse et lorsque la masse moléculaire du polymère croît.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S. Boileau, G. Champetier et P. Sigwalt, *Makromolek. Chem.* **69**, 180 (1963).
- (2) S. Boileau, G. Champetier et P. Sigwalt, *J. Polym. Sci.* **C16**, 302 (1967).
- (3) J. C. Favier, S. Boileau et P. Sigwalt, *Europ. Polym. J.* **4**, 3 (1968).
- (4) S. Boileau et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim.* (4), 1418 (1968).
- (5) J. C. Favier, Thèse 3ème Cycle, Paris (1966).
- (6) P. Guérin, P. Hemery, S. Boileau et P. Sigwalt, *Europ. Polym. J.* **7**, 953 (1971).
- (7) M. Morton, E. E. Bostick et R. Livigni, *Rubb. Plast. Age* **42**, 397 (1961).
- (8) M. Szwarc et D. H. Richards, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1644 (1959).
- (9) G. Tersac, S. Boileau et P. Sigwalt, *J. Chim. phys.* **65** (6), 1141 (1968).

Abstract—Kinetic study of the anionic polymerization of propylene sulphide at -30° in tetrahydrofuran has shown that, for concentrations $[C]$ in living ends higher than 10^{-3} mole/l, the rate of polymerization becomes very quickly independent of $[C]$. Simultaneously, one observes associations between thiolate groups. These associations have been studied by viscosimetric measurements made successively on solutions of living polymer and deactivated polymer. Possible explanations of this kinetic behaviour have been investigated.

Sommario—Lo studio cinetico della polimerizzazione anionica del solfore di propilena, a -30° , in soluzione nel tetraidrofuranno, ha dimostrato che per concentrazioni in centro $[C]$ superiori a 10^{-3} molo/l, la velocità di polimerizzazione diventa indipendente di $[C]$ molto rapidamente mentre appaiono simultaneamente delle associazioni fra i gruppi tiolati. È stato possibile studiare queste associazioni con l'aiuto di misure viscosimetriche effettuate successivamente su delle soluzioni di polimero vivo, poi disattivato. Delle ipotesi diverse sono state considerate per spiegare questo stato cinetico.

Zusammenfassung—Eine kinetische Untersuchung der anionischen Polymerisation von Propylen-sulfid bei 30° in Tetrahydrofuran zeigte, daß für Konzentrationen an lebenden Enden über 10^{-3} Mol/l die Polymerisationsgeschwindigkeit sehr rasch unabhängig von der Konzentration wird. Gleichzeitig beobachtet man Assoziationen zwischen Thiolatgruppen. Diese Assoziationen wurden untersucht durch viskosimetrische Messungen, die nacheinander an Lösungen des lebenden Polymeren und an deaktiviertem Polymeren durchgeführt wurden. Möglichkeiten zur Deutung dieses kinetischen Verhaltens wurden untersucht.