

NOUVEAU PROCEDE DE PREPARATION ET D'UTILISATION EN MILIEU NON POLAIRE D'UN PROMOTEUR DE POLYMERISATION ANIONIQUE DIFONCTIONNEL.

APPLICATION A LA COPOLYMERISATION SEQUENCEE

J. JOURNÉ et J. M. WIDMAIER

Ecole d'Application des Hauts Polymères, 4, rue Boussingault, F-67 Strasbourg, France

(Reçu le 21 juillet 1976)

Résumé—Un nouveau mode de préparation d'un promoteur de polymérisation anionique difonctionnel soluble dans les solvants organiques non polaires a été mis au point à base de 1,1-diphényl-éthylène et de lithium; il permet effectivement une polymérisation anionique dans des solvants non polaires. La difonctionnalité de ce catalyseur a été testée en faisant réagir le polyisoprène obtenu à l'aide de ce promoteur avec du divinylbenzène: on a bien obtenu un gel. Ce catalyseur a été utilisé pour la synthèse de copolymère triséquencé A-B-A poly (α -méthyl-styrene-b-isoprène) symétrique.

INTRODUCTION

L'Ecole d'Application des Hauts Polymères a développé depuis plusieurs années une étude systématique de la structure et des propriétés mécaniques des copolymères triséquencés A-B-A poly (styrene-b-isoprène) [1, 2].

La synthèse par voie anionique des copolymères A-B-A peut être conduite de trois façons [3]: de façon séquentielle, en trois étapes, en utilisant un initiateur monofonctionnel; en deux étapes: à l'aide d'un initiateur monofonctionnel, la synthèse d'un copolymère biséquencé A-B est suivie d'un couplage au moyen d'un dérivé dihalogéné; en deux étapes: à l'aide d'un initiateur difonctionnel, la polymérisation du monomère B est suivie de la polymérisation du monomère A.

Il convient de choisir le procédé de synthèse en fonction du copolymère à obtenir. La méthode séquentielle en trois étapes convient pour les copolymères A-B-A poly (styrene-b-isoprène), à l'aide d'un catalyseur tel que le *n*-butyl-lithium, par suite de la polarité voisine des deux monomères selon l'équation d'Alfrey et Price.

En vue d'une étude comparative, nous nous sommes intéressés aux copolymères A-B-A poly (α -méthyl-styrene-b-isoprène).

Le rendement de la polymérisation de l' α -méthyl-styrene est très faible en milieu non polaire et de plus à température ambiante il y a équilibre entre le monomère et le polymère.

Pour obtenir une séquence isoprénique à fort taux de structure 1,4 *cis*, il est pourtant nécessaire de travailler en milieu non polaire et d'utiliser comme contre-ion le lithium. Force est donc de partir d'un composé difonctionnel soluble en milieu non polaire.

En effet, à l'échelle "pilote", il n'est pas possible de préparer un initiateur difonctionnel de façon classique, c'est-à-dire en milieu polaire, puis de procéder à l'échange de solvant pour la polymérisation de l'isoprène.

C'est pourquoi, nous avons été amenés à développer un initiateur difonctionnel directement soluble en milieu non polaire.

I—PREPARATION D'UN CATALYSEUR DIFONCTIONNEL EN MILIEU NON POLAIRE

(A) Mode de préparation selon Fetters et Morton

Jusque vers les années 1960 quelques essais de préparation de catalyseur dilithien en milieu non polaire ont été effectués mais sans succès. Fetters et Morton ont les premiers préparé un catalyseur dilithien soluble en milieu pratiquement non polaire [4]. Leur catalyseur était un produit de réaction du 1,1-diphényl-éthylène (DPE) sur le lithium métallique dans un milieu cyclohexane avec 15% en volume d'anisole. Cet éther a la propriété de ne pas trop désavoiriser le taux de structure 1,4 *cis* lors de la synthèse de polydiènes [5]. Son rôle serait de solvater un peu le contre-ion lithium. Pour des raisons de solubilité, ces auteurs préparent une solution d'amorceur qui est un polyisoprényl-dilithien de faible masse moléculaire (environ 1500 g/mol). Ensuite cette solution d'amorceur est injectée dans le milieu réactionnel avant l'addition d'isoprène monomère. Nous avons tout d'abord essayé d'appliquer ce mode opératoire. (Il est à noter que nous avons toujours utilisé pour les préparations de catalyseur du DPE commercial contenant des traces de benzophénone. C'est pourquoi, nous avons toujours observé la métallation préférentielle de la benzophénone qui donne une coloration verte puis bleue à la solution.) Nous avons rencontré des difficultés lors des essais dans le cyclohexane à 15% d'anisole. Le cyclohexane est un mauvais solvant du DPE et du produit de réaction.

Nous avons alors modifié la nature du milieu réactionnel en remplaçant le cyclohexane par du benzène, assez bon solvant du DPE, comme l'ont fait Fetters et Morton [6]. Avec cette modification, nous avons pu beaucoup plus facilement préparer le catalyseur, la réaction de préparation s'effectuant toujours

Tableau 1. Analyse élémentaire des éléments C, H et point de fusion des composés référence 1 et référence 2

	%C	%H	%C + %H	Point de fusion
Référence 1	91,97	7,51	99,48	110,1°
Référence 2	92,70	7,25	99,95	118,4°

en présence de 15% d'anisole. A l'aide de ce catalyseur préparé dans ces nouvelles conditions, nous avons synthétisé en milieu benzénique à 10% d'anisole un polyisoprène de masse moléculaire \bar{M}_n 71000 g/mol et de polydispersité 1,30. Il comporte 80% de structure 1,4. Nous avons remarqué que dans ces conditions la solution de polyisoprényle-lithium est restée colorée en orange. Ceci est peut-être dû au DPE n'ayant pas réagi lors de la préparation du catalyseur. Il serait donc en bout de chaîne. Il est à noter que lors de la synthèse du polyisoprène, la solution de ce catalyseur a directement été injectée dans le milieu réactionnel.

(B) Nouveau mode de préparation

Le but de notre recherche est d'utiliser un catalyseur disfonctionnel pour des synthèses au stade pilote avec un réacteur de 40 l de capacité. Pour utiliser ce catalyseur, nous avons encore simplifié son mode de préparation en ce sens que nous avons supprimé l'anisole du milieu réactionnel. Le système réactionnel de préparation du catalyseur est alors très simple. Il s'agit d'une solution de 1,4-dilithio-1,1,4,4-tétraphénylebutane dans le benzène (environ 0,1 mole/l) préparée par action du lithium métallique en excès

sur du 1,1-diphénylethylène pendant 48 hr à température ambiante sous atmosphère d'azote. Cette solution présente une coloration rouge vif.

(C) Tests de disfonctionnalité

Il faut tout d'abord prouver que notre promoteur est bien disfonctionnel. Nous pouvons pour cela utiliser l'expérience des auteurs ayant travaillé en solvant polaire. Nous avons essayé deux méthodes d'investigation: l'une est l'isolation et la caractérisation du composé résultant de la désactivation du catalyseur, l'autre est la synthèse d'un gel de polyisoprène avec le divinyl-benzène.

1. *Isolation du composé résultant de la désactivation du catalyseur par le méthanol.* Parallèlement, nous avons isolé les composés résultant de la désactivation par le méthanol des produits de réaction du lithium métallique en fil sur le DPE, d'une part dans le THF pur (référence 1) et d'autre part dans le benzène pur (référence 2). Ces deux composés sont sous forme de poudre blanche.

L'analyse élémentaire des éléments C et H et un test à la flamme indiquent qu'il ne reste plus d'impureté telle que l'hydroxyde de lithium et que les deux composés sont constitués seulement des éléments C et H.

La mesure du point de fusion des deux composés donne des valeurs différentes (voir Tableau 1), mais qui peuvent s'expliquer par le fait que ces composés sont difficiles à sécher.

Par ailleurs, nous avons comparé les spectres obtenus par RMN à partir du DPE monomère que nous avons utilisé (spectre A), puis du composé référence 1 et du composé référence 2 (spectre B).

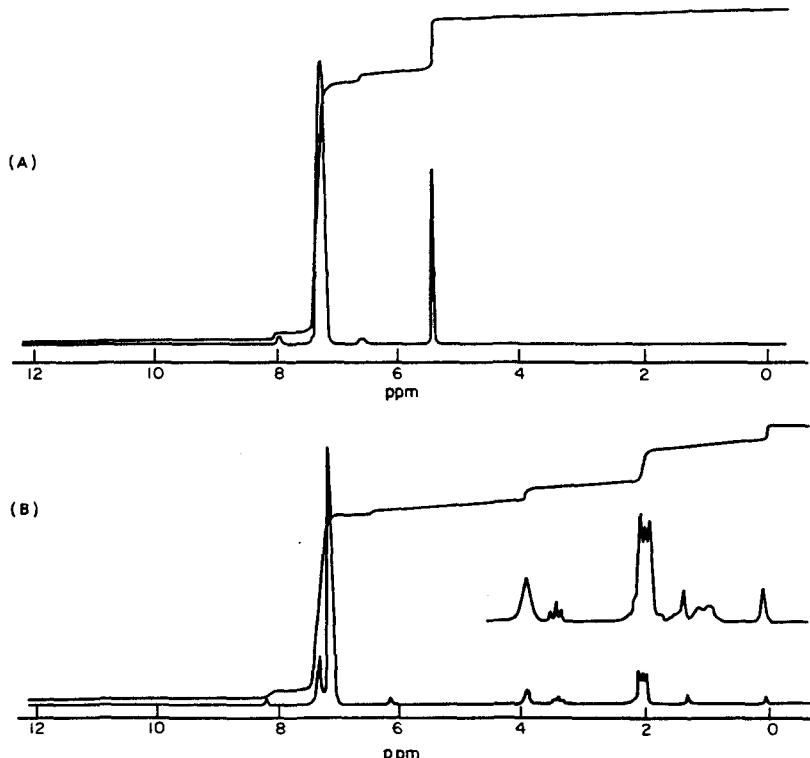
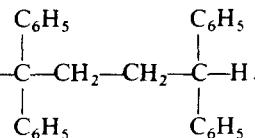
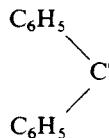


Fig. 1. Spectres RMN du 1,1-diphénylethylène (A) et du 1,1,4,4-tétraphénylebutane (B).

Les spectres des deux composés référence 1 et référence 2 sont absolument identiques.

Ils font apparaître la présence du composé résultant du couplage de deux radicaux anions



De plus, nous avons effectué à partir des deux composés référence 1 et référence 2, des chromatographies sur couche mince avec différents éluants. Dans tous les cas, il n'est apparu qu'une seule tâche.

2. *Synthèse d'un gel de polyisoprène avec le divinylbenzène.* La préparation de gels tridimensionnels par réticulation anionique a été mise au point au Centre de Recherches sur les Macromolécules [7,8]. C'est le couple styrène-divinyl-benzène (DVB) qui a été le plus étudié. Dans une première étape, la polymérisation du styrène est amorcée par un promoteur organométallique bifonctionnel. Dans une seconde étape, une faible quantité de DVB est ajoutée au polystyrène et conduit à la gélification du milieu. Les promoteurs bifonctionnels les plus couramment utilisés (naphthalène-sodium, tétramère-disodique de l'α-méthylstyrène) sont insolubles en milieu hydrocarboné. Il faut opérer en milieu polaire, généralement le THF, et cela présente deux inconvénients: en milieu THF, même à basse température, la polymérisation du DVB est très rapide et la réticulation se produit avant que le DVB ne soit réparti de façon uniforme. Les gels ainsi préparés contiennent une proportion importante de polymère extractible; dans le cas de l'isoprène, la microstructure 1,4 *cis* ne peut être obtenue qu'avec le contre-ion lithium et en milieu non polaire.

L'emploi de notre nouveau promoteur permet de supprimer ces inconvénients: le benzène entraîne un ralentissement de la polymérisation du DVB et la gélification s'effectue après homogénéisation du milieu réactionnel; l'absence de solvant polaire, aussi bien lors de la synthèse du catalyseur que pendant la co-

polymérisation anionique conduit à un gel de polyisoprène à fort taux de microstructure 1,4 *cis*.

Nous avons opéré d'une façon classique sous atmosphère d'azote pur. Le benzène est débarrassé

de ses dernières impuretés par addition goutte à goutte de promoteur jusqu'à apparition d'une coloration stable; puis la quantité calculée de catalyseur est ajoutée. Le milieu réactionnel est porté à 40° et on introduit l'isoprène. A la fin de la polymérisation (environ 2 hr), on effectue un prélèvement en vue de déterminer la masse moléculaire et la microstructure du polyisoprène "parent". Puis, le plus rapidement possible et sous forte agitation, on ajoute le DVB. Il y a immédiatement changement de coloration: le milieu passe du rouge clair au brun foncé puis prend en masse en moins d'une demi-heure. Au bout de 2 hr, le réticulat est désactivé par diffusion lente du méthanol à travers le gel. Après plusieurs lavages par le benzène, on obtient un réticulat transparent de polyisoprène. Le pourcentage d'extractible dans le gel est environ 20.

(D) *Proposition d'un mécanisme de formation du composé dilithien avec le DPE dans le benzène pur*

A titre de comparaison, nous avons effectué différentes préparations de ce composé dilithien dans plusieurs milieux différents.

La réaction du lithium métallique sur le DPE dans le THF pur à 25° est rapide (quelques heures) et totale. Par dosage des extrémités actives en fin de réaction selon la méthode de Gilman [9], on obtient un résultat qui concorde parfaitement avec la valeur théorique calculée à partir de la quantité de DPE introduite.

La réaction du lithium métallique sur le DPE dans un mélange benzène-anisole à 15% en volume d'anisole à 25° est lente (48 hr), mais elle est totale. Là encore le dosage des extrémités actives donne un résultat en accord avec la valeur théorique calculée à partir de la quantité de DPE introduite.

L'action du lithium métallique sur le DPE dans le benzène pur à 25° a été suivie par dosage. Cette réaction est lente et elle n'est pas "totale" en ce sens qu'il reste du DPE monomère dans la solution, qui peut intervenir ensuite lors des polymérisations (voir courbe).

Cette étude cinétique en phase hétérogène présente seulement un intérêt pratique lors des préparations de ce catalyseur. Sur un autre essai équivalent nous avons cherché à connaître la limite de la réaction. Le système réactionnel de départ était le suivant: 200 cm³ de benzène, 10 cm³ de DPE, lithium métallique en excès. Le titre théorique en centres actifs est donc 0,270 équiv. g/l. Après agitation constante pendant 8 jours, sans aucun prélèvement intermédiaire, le dosage des centres actifs a donné 0,135 équiv. g/l. c'est-à-dire la moitié de la valeur théorique.

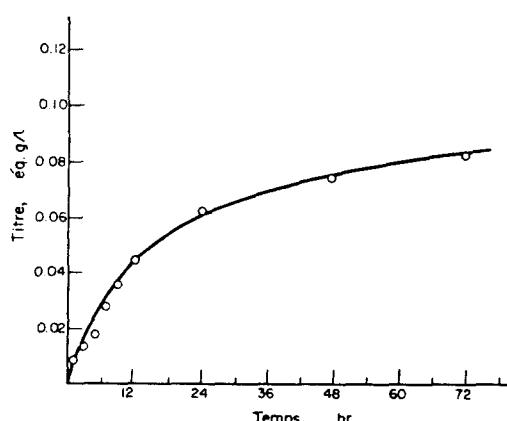
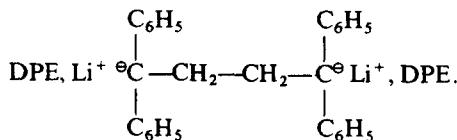


Fig. 2. Cinétique de la réaction du lithium sur le DPE dans le benzène. Conditions expérimentales: 400 cm³ de benzène; 20 cm³ de DPE; lithium métallique en excès, agitation continue; titre théorique 0,270 équiv g/l; prélèvements: 10 cm³.

Ce fait est reproductible puisque sur plusieurs essais similaires, nous avons obtenu le même résultat. Ce résultat montre que la moitié seulement des molécules de DPE intervient dans la formation des espèces actives. Pour expliquer ce phénomène, il faut rappeler que l'attaque du lithium métallique par un carbone accepteur suppose la solvatation du cation Li^+ obtenu. On peut envisager que dans ces conditions, la solvatation des centres actifs se fait par les noyaux aromatiques des molécules de DPE restant dans le milieu suivant le schéma:



Il est intéressant de rapprocher ce résultat de celui de Sauvet *et al.* [10] qui ont déterminé une solvatation par le DPE monomère dans le cas de la dimérisation cationique du DPE dans le dichlorométhane.

II—APPLICATION

La synthèse d'un copolymère A-B-A poly(α -méthyl-styrène-b-isoprène) a été effectuée dans un réacteur de 40 l. de capacité de l'installation pilote de polymérisation anionique de l'Ecole d'Application des Hauts Polymères. Cette installation pilote polyvalente peut travailler sur une gamme très large de synthèse de copolymères séquencés [11].

La polymérisation s'effectue en deux étapes.

1. Synthèse d'un poly-isoprényl dilithien dans le benzène

À l'aide du catalyseur 1,4-dilithio-1,1,4,4-téraphényle-butane préparé dans le benzène. Le benzène du réacteur est amené à la température à laquelle doit se faire la réaction de polymérisation de l'isoprène, c'est-à-dire environ 50°. On injecte alors directement dans le réacteur la solution de catalyseur en quantité calculée. La solution dans le benzène est alors rouge. On introduit ensuite l'isoprène. L'initiation est assez lente (15 min) et ensuite la propagation a lieu normalement. La polymérisation de l'isoprène est complète en 4 hr. Un échantillon de solution est alors prélevé pour analyses. Il est à noter que lors de la sortie à l'air de la prise d'échantillon, on observe une forte augmentation de la viscosité due à des associations macromoléculaires. Ces associations sont détruites par désactivation des centres actifs et la solution d'échantillon redevient fluide. Le polyisoprène obtenu présente les caractéristiques suivantes: masse moléculaire $\bar{M}_n = 68000 \text{ g/mol}$ déterminée par GPC $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,50$. Microstructure déterminée par RMN: 56% de 1,4 et 44% de 3,4.

2. Accrochage et polymérisation de l' α -méthylstyrène en milieu mixte benzène—THF

Dans la solution benzénique de polyisoprène, on introduit l' α -méthylstyrène monomère. Au bout de quelques minutes, il y a changement de coloration et passage au rouge foncé. Du THF purifié est alors introduit dans le réacteur, de façon à obtenir 70% en volume de solvant polaire. Ensuite le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à -50° et maintenu à cette température pendant 2 hr, le temps de descente en température de +50° à -50° étant de 1 hr. La solution est rouge foncée et devient plus visqueuse. À la fin de la polymérisation, le polymère est désactivé *in situ* par injection de méthanol à basse température. Le rendement de la réaction a été de 95%. Nous avons ainsi obtenu environ 1 kg de copolymère. Le taux d' α -méthylstyrène dans le copolymère a été déterminé par analyse RMN. On a obtenu 12% en poids d' α -méthylstyrène.

CONCLUSION

Ce nouveau mode de préparation et d'utilisation d'un catalyseur disfonctionnel, avec le contre-ion lithium, soluble dans le benzène permet, dans de bonnes conditions, l'utilisation à l'échelle pilote de la polymérisation anionique pour l'obtention de copolymères à séquence centrale polydiénique. En particulier, nous avons pu synthétiser en quantité importante un copolymère triséquencé A-B-A poly(α -méthylstyrène-b-isoprène) pour l'étude de ses propriétés.

Remerciement—Nous sommes très reconnaissants à Monsieur le Professeur A. Banderet de tout l'intérêt qu'il a manifesté pour cette recherche.

BIBLIOGRAPHIE

1. L. Beaudouin, Thèse, Strasbourg (1973).
2. G. Meyer et J. M. Widmaier, *Adhésifs* **44**, 12 (1974).
3. L. J. Fetters, *J. Elastoplastics* **4**, 34 (1972).
4. L. J. Fetters et M. Morton, *Macromolécules* **2**(5), 453 (1969).
5. *Encyclopaedia of Polymer Science and Technology*, **2**, 103 (1965).
6. Germ. Offen. 042.624 (1971).
7. G. Hild et P. Rempp, *C.r. hebdo. Séanc. Acad. Sci., Paris* **269**, 3379 (1969).
8. P. Weiss, G. Hild, J. Herz et P. Rempp, *Makromolek. Chem.* **135**, 249 (1970).
9. H. Gilman et F. K. Cartledge, *Organometal. Chem.* **2**, 447 (1974).
10. G. Sauvet, J. P. Vairon et P. Sigwalt, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **52**, 173 (1975).
11. C. Goett et J. Journé, *R.G.C.P.* **558**(3), 47 (1976).

Abstract—A new method for preparation of a disfunctional initiator of anionic polymerization, soluble in non-polar solvents, has been studied. The constituents of this initiator are 1,1-diphenylethylene and metallic lithium. Its disfunctionality was proved by reacting a living polyisoprène with divinylbenzene to obtain a gel. The same initiator was used for the synthesis of a symmetrical ABA block copolymer of α -methylstyrene and isoprene.