

ETUDE DE LA REACTION D'ADDITION DE POLYSTYRENES ω -VINYLSILANE AVEC UNE MOLECULE-MODELE DES α,ω -DIHYDROGENO-POLYDIMETHYLSILOXANES

P. CHAUMONT, G. BEINERT, J. HERZ et P. REMPP

Centre de Recherches sur les Macromolécules, C.N.R.S.
6, rue Boussingault 67083 Strasbourg Cedex, France

(Reçu le 19 Octobre 1978)

Résumé—La synthèse de copolymères triséquencés polystyrène-polydiméthylsiloxane-polystyrène a été réalisée par réaction d'hydrosilylation entre une molécule-modèle des α,ω -dihydrogénopolyméthylsiloxanes d'une part et des séquences de polystyrène ω -vinylsilane d'autre part. L'objet de cette étude a été d'établir les conditions de température, de concentrations en réactifs et en catalyseur les plus favorables à l'obtention de copolymères tri- ou multiséquencés.

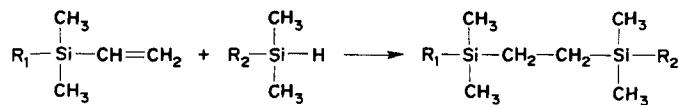
INTRODUCTION

Les copolymères séquencés comportant des chaînes de polydiméthylsiloxane (PDMS) associées à des chaînes dont la température de transition vitreuse est élevée (PHTV) sont des élastomères thermoplastiques dans une large gamme de température et les séquences de PDMS leur confèrent de remarquables propriétés de tension superficielle et de perméabilité aux gaz. L'intérêt suscité par ces copolymères a conduit de nombreux chercheurs à mettre au point des méthodes bien adaptées à leur synthèse. Nous examinerons ici brièvement celles qui font appel à la polycondensation de séquences de PDMS disfonctionnelles avec des séquences de PHTV portant à leurs extrémités des fonctions antagonistes.

de PHTV et de PDMS sont reliées par des charnières $\Rightarrow\text{Si}=\text{O}-\text{C}\leqslant$ dont la stabilité à l'hydrolyse est parfois précaire. Toutefois le polymère peut exercer sur cette liaison un effet de protection [4].

Dans le cas où la stabilité à l'hydrolyse conditionne l'utilisation des produits, il convient cependant de recourir à une autre méthode: des copolymères séquencés PDMS-PHTV peuvent être préparés par réaction d'hydrosilylation entre les fonctions terminales des séquences d' α,ω -dihydrogénopolyméthylsiloxane d'une part et celles des séquences d' α,ω -diallyl-PHTV d'autre part. Cette méthode conduit à des charnières $\Rightarrow\text{Si}=\text{C}\leqslant$ stables à l'hydrolyse.

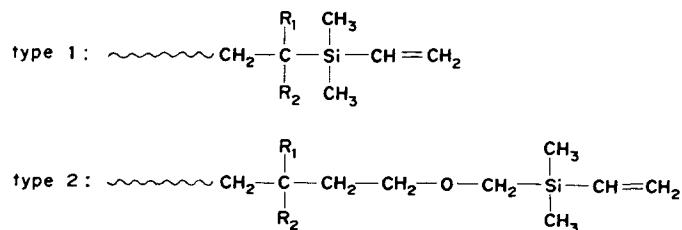
La réaction d'hydrosilylation peut aussi faire intervenir une fonction hydrogénosilane et une fonction vinylsilane, suivant le schéma:



Ainsi Marsiat [1] a préparé des copolymères multiséquencés poly- α -méthylstyrene-polydiméthylsiloxane (PxMeS-PDMS) par action de PxMeS α,ω -dicarbanioniques sur des PDMS α,ω dichlorés.

Noshay *et al.* [2, 3] ont réalisé la synthèse de copo-

Retenant une étude de Greber [5] nous avons défini les conditions de fixation par voie anionique d'une telle fonction vinylsilane à l'une ou aux deux extrémités d'une chaîne polyvinyle [6]. Nous avons ainsi obtenu deux types principaux de polymères fonctionnalisés:

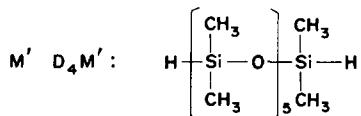


lymères multiséquencés PHTV-PDMS par polycondensation entre des chaînes d' α,ω -bis-diméthylamino-PDMS d'une part, et des chaînes d' α,ω -dihydroxy-PHTV d'autre part. Dans ce cas, les séquences

ou ... représente la chaîne polyvinyle.

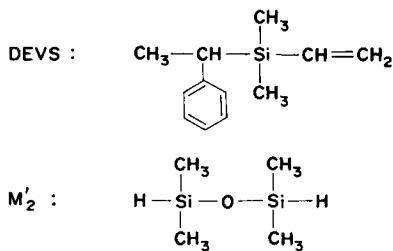
Dans le présent travail nous nous sommes fixé pour objectif d'étudier les différents paramètres qui commandent le déroulement de la réaction. Pour per-

mettre une caractérisation précise des produits obtenus nous avons fait réagir des polystyrènes ω -fonctionnels (ω -allyliques ou ω -silvinyliques) sur une molécule-modèle de PDMS, bifonctionnelle et de faible masse moléculaire: le dihydrogénô-1,11-dodécaméthylhexasiloxane ($M'D_4M'$):



La réaction d'un polystyrène monofonctionnel sur ce produit conduit donc à un doublement de la masse moléculaire si on néglige l'apport du $M'D_4M'$. La chromatographie sur gel perméable (GPC) est une technique bien adaptée à la caractérisation des échantillons obtenus.

D'autres essais ont été effectués sur des composés modèles représentatifs des deux types d'extrémités fonctionnelles, à savoir le diméthyl(phényl-1')éthyl-vinylsilane (DEVS) et le dihydrogénô-1,3-tétraméthyldisiloxane (M'_2)*



Dans ce cas, la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse peuvent être utilisées pour séparer et pour identifier les espèces formées au cours de la réaction.

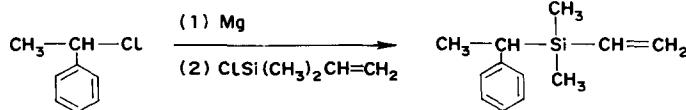
PARTIE EXPERIMENTALE

1. Synthèse de $M'D_4M'$

Le $M'D_4M'$ est obtenu par action d'un catalyseur acide sur un mélange équimoléculaire de M'_2 et d'octaméthylcyclotérasilane*. Après deux distillations sour vide, on recueille environ 30% de $M'D_4M'$.

2. Synthèse de DEVS

Le DEVS a été préparé par réaction de diméthylvinylchlorosilane* sur le magnésien du phényl-1-chloro-1-éthane suivant le schéma:



Cette réaction s'accompagne de couplages parasites conduisant au diphenyl-2,3-butane; pour en diminuer l'importance, il est nécessaire de travailler à basse température, sur du magnésium en poudre, et de choisir le tétrahydrofurane (THF) comme solvant. Après distillation, on recueille 45% d'un produit (Eb: 55°/0,5 mm Hg, 93°/15 mm

Hg) que la RMN-¹H et la spectrométrie de masse (Fig. 1) permettent d'identifier comme étant le DEVS.

3. Synthèse des séquences de polystyrène ω -vinylsilane

Les conditions de préparation de ces séquences ω -fonctionnalisées sont décrites par ailleurs [6]. La fonctionnalisation est effectuée soit par réaction de vinyldiméthylchlorosilane sur une solution de polystyrène "vivant" monocarbanionique (type No. 1) soit par réaction d'oxyde d'éthylène puis, dans un deuxième temps, de chlorométhyl-diméthylvinylsilane* sur une solution de polystyrène "vivant" monocarbanionique (type No. 2). Ces réactions sont effectuées à basse température, en solution dans le THF.

4. Synthèse des copolymères

La synthèse des copolymères triséquencés est réalisée dans un appareil étanche, sous une légère pression d'argon. Pour chaque expérience, le $M'D_4M'$ et le polystyrène monofonctionnel, en solution dans le toluène, sont mélangés en proportions stoechiométriques 1:2. Le réacteur est porté à la température choisie. On ajoute alors une quantité déterminée d'acide chloroplatinique en solution dans l'isopropanol, comme catalyseur de la réaction d'hydrosilylation. Le moment de l'addition du catalyseur est le temps zéro de l'expérience.

5. Composition théorique du milieu réactionnel

Deux étapes d'hydrosilylation correspondant aux deux fonctionnalités du $M'D_4M'$ sont à considérer. Nous appellerons espèces biséquencées (EB) et espèces triséquencées (ET) les produits résultant de chacune de ces deux étapes schématisées ainsi:



Le milieu réactionnel contient donc à tout instant t ($t \neq 0$) les quatre espèces suivantes: $M'D_4M'$, PS, EB et ET.

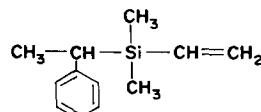
Soit M_1 , M_2 , M_3 , M_4 leurs masses moléculaires moyennes en poids et y_1 , y_2 , y_3 , y_4 leurs fractions en poids respectives.

Les deux fonctions hydrogénosilane du $M'D_4M'$, séparées par cinq motifs $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ peuvent être considérées comme équiréactives et indépendantes. Cette hypothèse nous permet de ne faire intervenir qu'un seul paramètre de probabilité de réaction, p , pour les deux fonctions hydrogénosilane du $M'D_4M'$. Nous pouvons donc déterminer ainsi les probabilités d'existence $P(x)$ des différentes espèces x dans le milieu réactionnel, en fonction de p , qui caractérise également le taux de conversion atteint.

$$P(M'D_4M') = (1 - p)^2 \quad (1)$$

$$P(EB) = 2p(1 - p) \quad (2)$$

$$P(ET) = p^2. \quad (3)$$



Comme le nombre initial de fonctions hydrogénosilane et de fonctions vinylsilane est identique, le nombre de fonctions résiduelles de l'un et de l'autre type est identique à tout instant. Il en résulte que:

$$P(PS) = 2p(1 - p) + 2(1 - p)^2 = 2(1 - p) \quad (4)$$

Nous pouvons donc calculer les fractions en poids des

* Les produits suivis d'un astérisque nous ont été fournis à titre gracieux par la Société Rhône-Poulenc Industries.

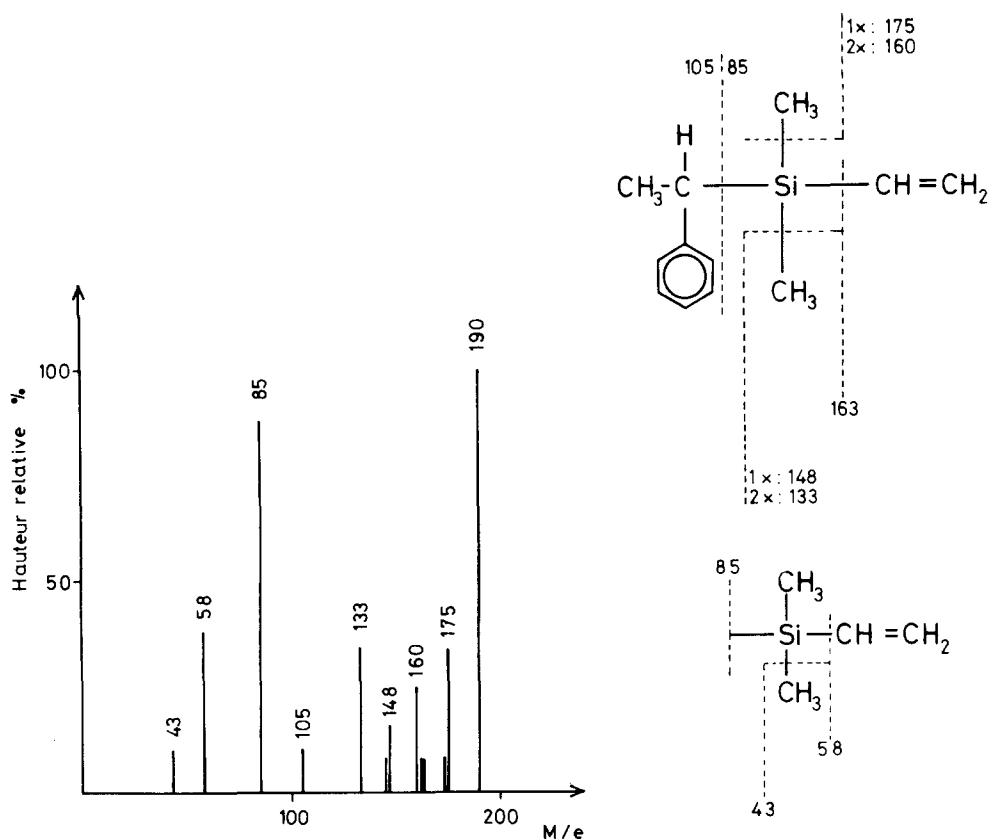


Fig. 1. Spectre de masse du DEVS. Le pic 190 correspond à la masse moléculaire du produit. Les notations 1x et 2x indiquent les masses moléculaires des fragments résultant de la scission de 1 puis de 2 groupements méthyles.

espèces présentes dans le milieu.

$$y_1 = (1-p)^2 M_1 / PT \quad (5)$$

$$y_2 = 2(1-p) M_2 / PT \quad (6)$$

$$y_3 = 2p(1-p) M_3 / PT \quad (7)$$

$$y_4 = p^2 M_4 / PT \quad (8)$$

où

$$PT = (1-p)^2 M_1 + 2(1-p) M_2 + 2p(1-p) M_3 + p^2 M_4 \quad (9)$$

PT représente la masse totale des espèces dans le milieu réactionnel (en posant $M_3 = M_2 + M_1$ et $M_4 = 2M_2 + M_1$) on vérifie que la relation (9) conduit bien à $PT = 2M_2 + M_1$ quelle que soit la valeur de p .

La masse moléculaire du $M'D_4M'$ (431 g/mol) étant très petite devant celle du polystyrène monofonctionnel (10.000 g/mol) nous pouvons considérer que le rapport M_1/M_2 est peu différent de zéro. Cette approximation se justifie pleinement si l'on considère les valeurs moyennes pondérales de la masse moléculaire.

Les relations (5), (6), (7) et (8) deviennent alors respectivement:

$$y_1 \approx 0 \quad (10)$$

$$y_2 \approx 1-p \quad (11)$$

$$y_3 \approx p(1-p) \quad (12)$$

$$y_4 \approx p^2 \quad (13)$$

Pour connaître la composition du milieu réactionnel, il suffit donc d'accéder expérimentalement à la valeur de p .

Si nous appelons $\bar{M}_{w,m}$ la masse moléculaire moyenne en poids du mélange des espèces dans le milieu réactionnel, compte tenu de l'approximation ci-dessus, nous pouvons écrire:

$$\bar{M}_{w,m} = M_2 [(1-p) + p(1-p) + 2p^2] \quad (14)$$

soit:

$$p = \left(\frac{\bar{M}_{w,m}}{M_2} - 1 \right)^{1/2}. \quad (15)$$

6. Détermination expérimentale de la composition du milieu réactionnel

Afin de déterminer la valeur de $\bar{M}_{w,m}$ du mélange des espèces présentes dans le milieu réactionnel (et donc la composition de ce milieu) nous avons effectué des prélèvements au cours du temps. Les solutions recueillies sont immédiatement précipitées par du méthanol, après dilution par du toluène, le cas échéant. Les polymères obtenus sont filtrés, lavés, et séchés sous vide. Cette suite d'opérations a pour effet d'éliminer la plus grande partie du $M'D_4M'$ résiduel.

Les polymères sont alors caractérisés par GPC (Fig. 2). Le solvant d'élution est le THF, le détecteur est un réfractomètre différentiel et l'appareil est étalonné à l'aide d'échantillons de polystyrènes bien définis. Les diagrammes de GPC obtenus permettent de calculer les masses moléculaires en poids $\bar{M}_{w,GPc}$ des polymères. L'incrément d'indice de réfraction des motifs siloxaniques est quasiment nul dans le THF. De ce fait, le $M'D_4M'$ ne peut être détecté, et les séquences siloxaniques de EB et de ET ne contribuent pas à la réponse du détecteur réfractométrique.

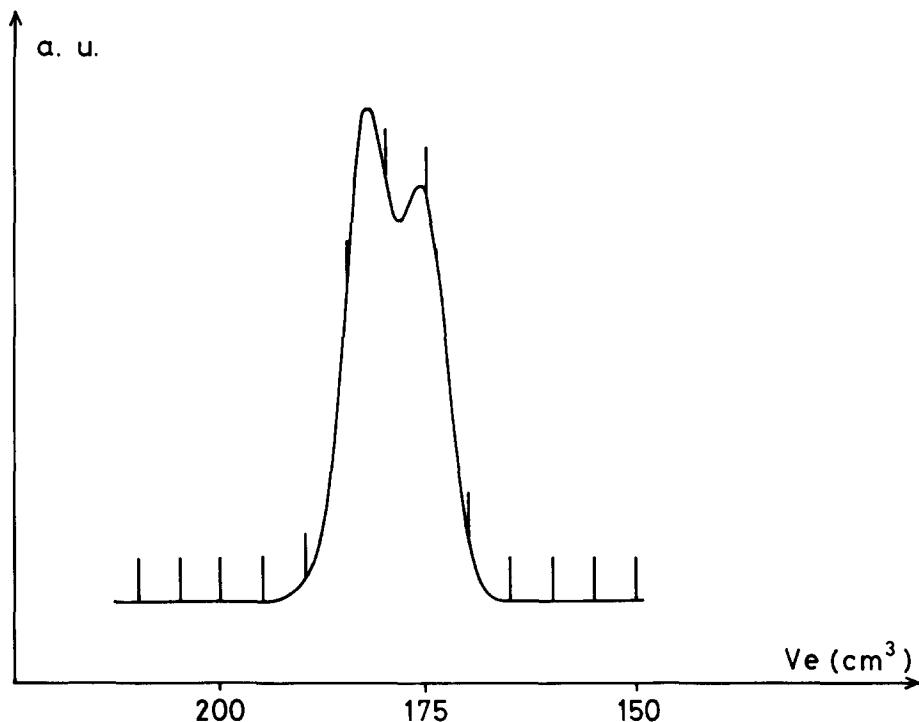


Fig. 2. Diagramme de GPC obtenu sur le polymère précipité à partir d'un prélèvement effectué après 120 mn de réaction entre un polystyrène monofonctionnel de type 1 et le M'D₄M'. Conditions expérimentales: CP = 25%, CC: 1,5 · 10⁻³, T: 105°.

D'autre part, leur faible longueur implique qu'elles ne contribuent pas non plus de façon appréciable aux temps de rétention dans les colonnes. De ce fait, on peut assimiler la masse moléculaire moyenne en poids déterminée à partir des courbes de GPC à la masse moléculaire $\bar{M}_{w,m}$ définie plus haut. Nous avons vérifié sur des mélanges de deux polystyrènes étalon de masses respectives $\bar{M}_w = 10.000$ g/mol et 20.000 g/mol que, connaissant $\bar{M}_{w,GPC}$ on peut effectivement calculer les fractions en poids des deux

espèces polymériques. L'erreur relative que nous avons commise est d'environ 2%.

RESULTATS

1. Réactivités comparées des fonctions silvinyliques et allyliques

Nous avons tout d'abord comparé la réactivité des

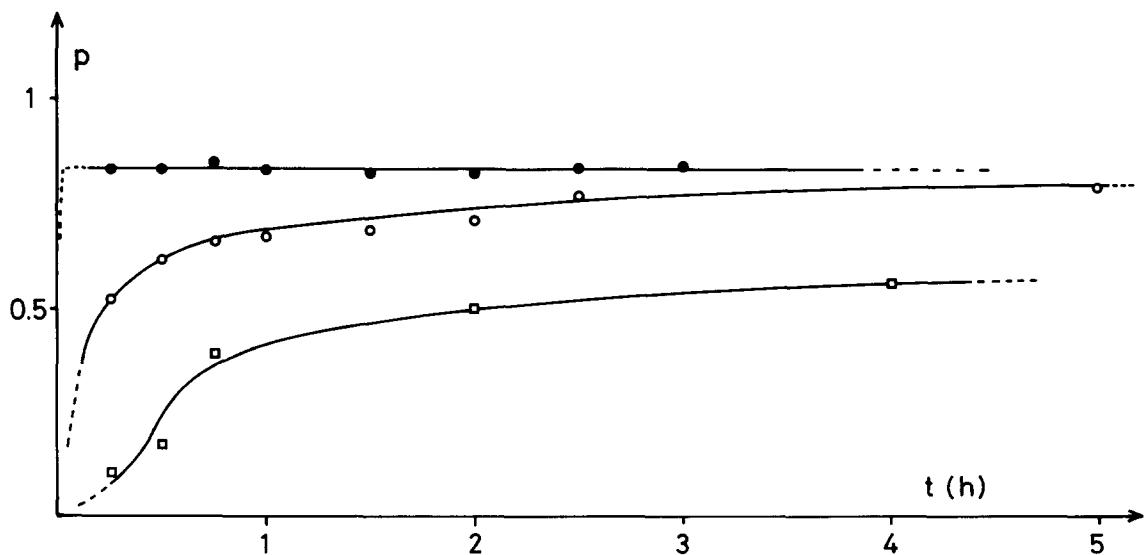


Fig. 3. Variation de p en fonction du temps dans la réaction de polystyrènes monofonctionnels avec le M'D₄M'. ●—PS ω -vinylsilane de type 1; ○—PS ω -vinylsilane de type 2; □—PS ω -allylique. Conditions expérimentales: CP: 25%, CC: 1,5 · 10⁻³, T: 100°.

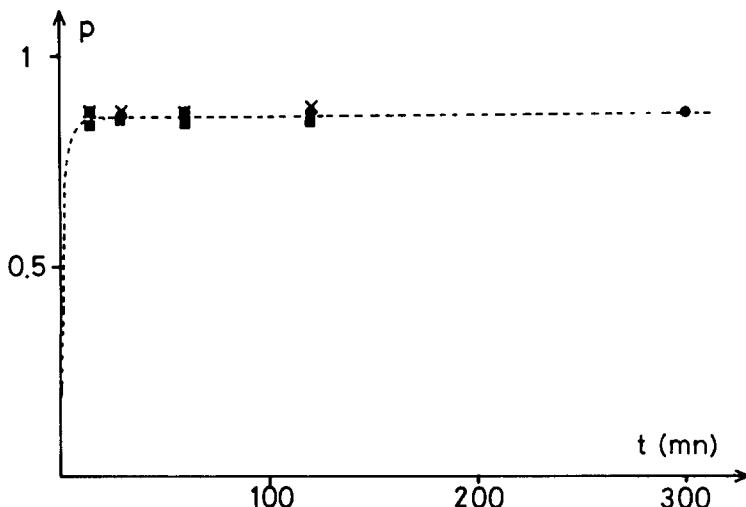


Fig. 4. Variation de p en fonction du temps dans la réaction d'un polystyrène de type I avec le $M'D_4M'$. Conditions expérimentales: CP: 25%; CC: $1.5 \cdot 10^{-3}$. ● T: 75°; ✕ T: 90°; ■ T: 105°.

fonctions silvinyliques et allyliques *vis-à-vis* des fonctions hydrogénosilane du $M'D_4M'$, les conditions expérimentales étant par ailleurs identiques. Dans ces expériences la température de réaction, la concentration pondérale des réactifs et la concentration du catalyseur étaient respectivement de 105°, 25% et $1.5 \cdot 10^{-3}$ mole de catalyseur par fonction hydrogénosilane. La variation de p en fonction du temps (Fig. 3) permet de montrer que le polystyrène fonctionnalisé de type I est plus réactif que le polystyrène de type No. 2 ou le polystyrène ω -allylique. Dans ce dernier cas une isomérisation de l'extrémité allylique n'est pas à exclure. La suite de notre étude ne concerne donc que les polymères fonctionnalisés de type No. 1.

2. Etude de la réaction d'hydrosilylation

Trois paramètres sont susceptibles de jouer un rôle

important sur le déroulement de la réaction: la température (T), la concentration pondérale des espèces polymériques (CP) et la concentration en catalyseur (CC) que nous exprimons en mole de catalyseur par fonction hydrogénosilane. Nous avons adopté comme catalyseur d'hydrosilylation l'acide chloroplatinique ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) dont l'efficacité est bien connue [7].

(a) *Température.* Pour un domaine de températures compris entre 75° et 105°, les courbes représentatives de la variation de p en fonction du temps (Fig. 4) ne présentent pas de différences significatives. Nous constatons d'autre part que les espèces formées dans le milieu réactionnel sont stables.

(b) *Concentration en catalyseur.* Les réactions d'hydrosilylation sont d'autant plus rapides que la concentration en catalyseur est plus élevée. Les courbes obtenues (Fig. 5) permettent de noter la

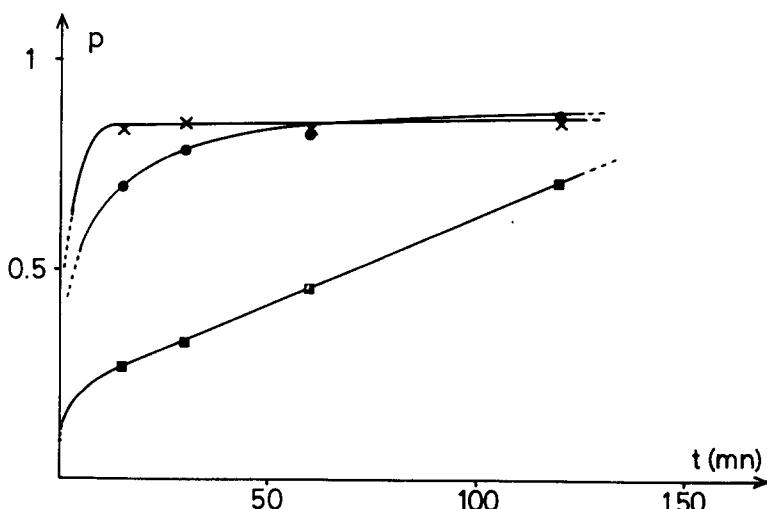


Fig. 5. Variation de p en fonction du temps dans la réaction d'un polystyrène de type I avec le $M'D_4M'$. Conditions expérimentales: CP: 25%; T: 105°; ■ CC: $1.5 \cdot 10^{-5}$; ● CC: $1.5 \cdot 10^{-4}$; ✕ CC: $1.5 \cdot 10^{-3}$.

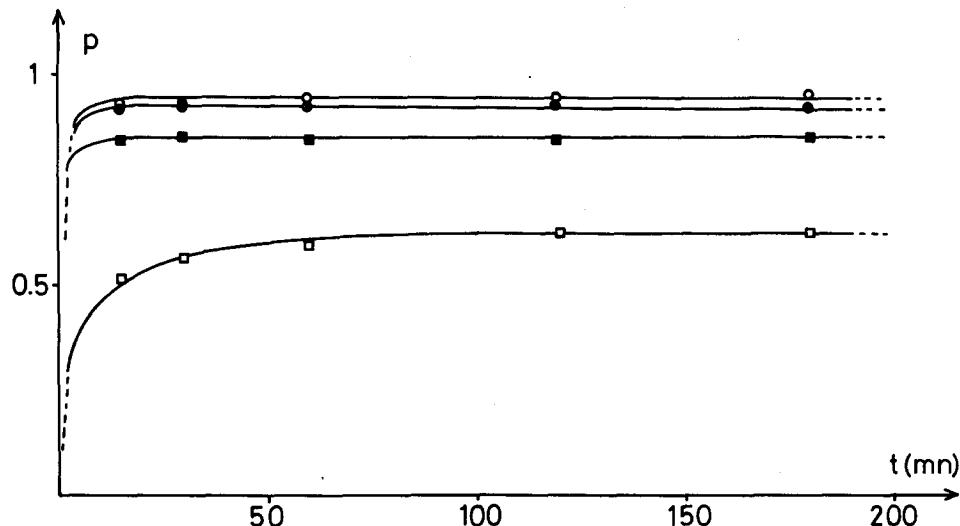


Fig. 6. Variation de p en fonction du temps dans la réaction d'un polystyrène de type 1 avec le $M'D_4M'$. Conditions expérimentales: CC: $1,5 \cdot 10^{-3}$; T: 105° ; ○ CP $\geq 50\%$; ● CP = 50%; ■ CP = 25%; □ CP = 10%.

remarquable efficacité de l'acide chloroplatinique, dont l'activité catalytique demeure importante même à des concentrations très faibles ($CC = 1,5 \cdot 10^{-5}$).

(c) *Concentration en espèces polymériques.* Les courbes représentant la variation de p en fonction du temps pour différentes concentrations en espèces polymériques (Fig. 6) présentent une asymptote parallèle à l'axe des temps. Nous avons appelé p , le taux de conversion limite correspondant à cette asymptote. L'influence de la concentration des espèces polymériques sur la vitesse de réaction n'est pas très importante dans les conditions opératoires choisies. Par contre le taux de conversion limite p , augmente notablement avec la concentration du milieu. La variation de p , en fonction de la concentration est en fait une courbe monotone croissante (Fig. 7).

(d) *Etude de la réaction d'hydrosilylation sur molécules modèle des extrémités fonctionnelles.* Pour préciser le déroulement de la réaction, nous avons réalisé trois expériences sur des molécules-modèle représentatives des extrémités fonctionnelles: le DEVS et le M'_2 . Nous avons ainsi pu faire appel à la spectrométrie de masse pour identifier les différentes espèces formées.

Nous avons tout d'abord étudié la stabilité du DEVS vis-à-vis du catalyseur. Le milieu réactionnel était constitué d'une solution à 10% de DEVS dans le toluène, à laquelle on a ajouté $2,5 \cdot 10^{-4}$ mole de catalyseur par fonction vinylsilane. Le milieu a été placé en tube scellé, porté à 95° et maintenu à cette température pendant deux heures. L'étude par chromatographie en phase gazeuse de la solution obtenue

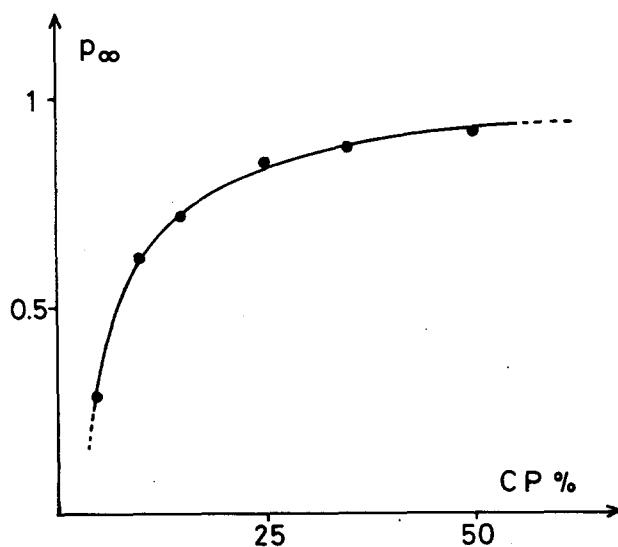


Fig. 7. Variation de p_∞ en fonction de CP dans les réactions des polystyrènes de type 1 avec le $M'D_4M'$.

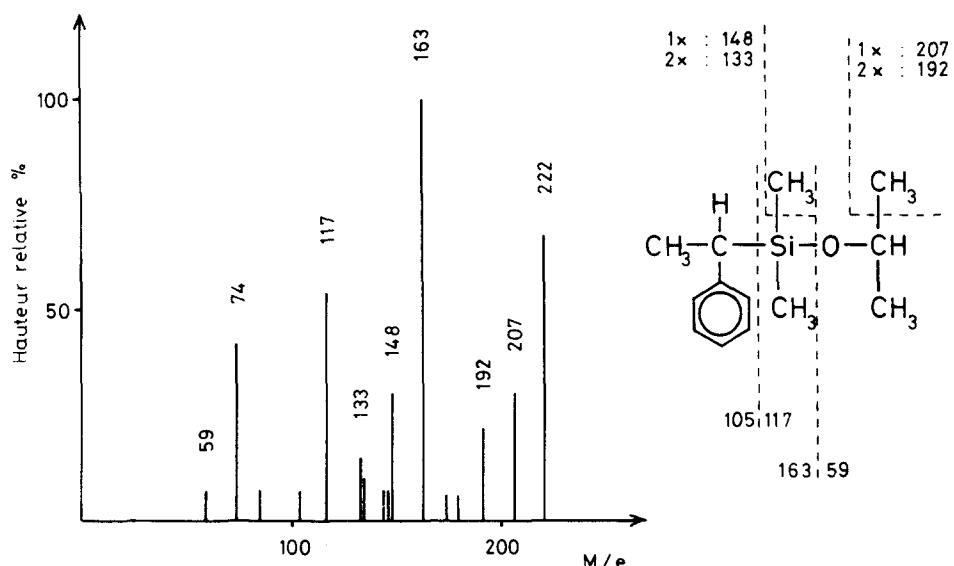
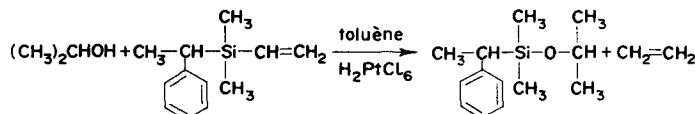


Fig. 8. Spectre de masse du DEIS. Le pic 222 correspond à la masse moléculaire du produit. Les notations 1x et 2x ont les mêmes significations que dans la Fig. 1.

indique la formation de traces d'un produit secondaire ($\leq 1\%$) que la spectrométrie de masse permet d'identifier comme étant le diméthyl(phényl-1') éthyl-isopropanoxy silane ou DEIS (Fig. 8).

La formation de ce composé peut s'expliquer par la présence d'isopropanol dans le milieu réactionnel (solvant du catalyseur). Cet alcool serait responsable de la réaction secondaire suivante:



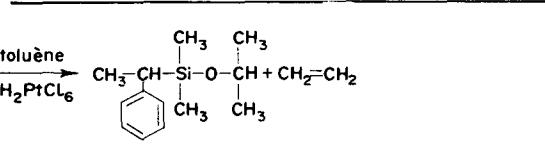
La présence d'éthylène n'a cependant pas pu être décelée.

Nous avons ensuite effectué la même vérification pour le M'_2 : aucun composé secondaire n'est décelable par chromatographie en phase gazeuse.

Une expérience a été réalisée, dans les mêmes conditions, sur le mélange stoechiométrique 2:1 de DEVS et M'_2 .

L'analyse chromatographique du milieu, immédiatement après la réaction, permet de séparer 4 constituants principaux que nous nommerons A, B, C et

D. 48 hr après la fin de la réaction, nous avons procédé à une nouvelle étude chromatographique du milieu afin d'établir si celui-ci poursuit son évolution, à la température ambiante. Les résultats obtenus (Tableau 1) montrent que c'est effectivement le cas. Cette évolution de la composition du milieu réactionnel se traduit par la disparition des espèces B et C



Nous proposons l'interprétation suivante de l'ensemble des résultats obtenus. Les espèces B et C résulteraient des deux réactions d'hydrosilylation successives:

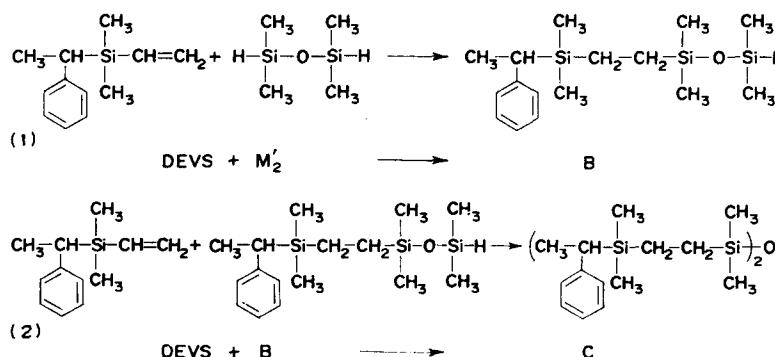


Tableau 1. Analyse chromatographique du milieu réactionnel 2DEVS + M₁

Références	Concentrations	
	1	2
A	0.14	0.13
B	0.15	0.08
C	0.57	0.08
D	0.14	0.71

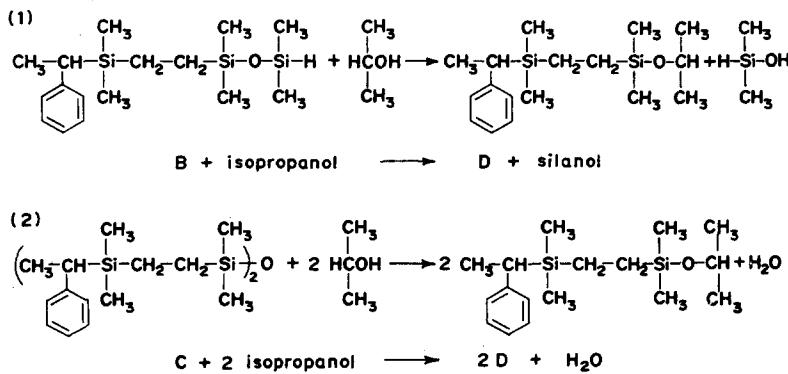
(1)—après deux heures de réaction à 95°; (2)—48 heures, à température ambiante, après l'analyse (1). Les concentrations correspondent au rapport des surfaces (détecteur: catharomètre).

Tableau 2. Spectres de masse des espèces B, C et D. Hr désigne la hauteur relative de chaque pic par rapport au plus important

B (324)*		C (514)*		D (308)*	
M/e	Hr %	M/e	Hr %	M/e	Hr %
66	2	160	60	66	8
105	2	173	53	105	4
129	4	191	12	129	8
144	4	205	12	144	32
177	11	219	45	163	12
191	26	234	28	177	12
205	35	249	100	191	16
219	100	409	6	219	100
234	2	—	—	232	17
249	2	—	—	234	17
293	20	—	—	235	17
—	—	—	—	249	4
—	—	—	—	265	3
—	—	—	—	308	5

* Masse moléculaire supposée des espèces B, C et D.

D résulterait de la réaction parasite de coupure de la liaison siloxanique, suivie de la recombinaison des espèces ainsi formées avec l'isopropanol, suivant les schémas:



DISCUSSION

Les essais que nous avons effectués sur les modèles de faibles masses moléculaires étaient destinés à établir pourquoi la réaction d'hydrosilylation ne conduit jamais à un rendement quantitatif. En fait les réponses apportées par ces essais peuvent paraître surprenantes, car le taux de conversion passe par un

Tableau 3. Calcul de la normalité résiduelle Nr (nombre de fonctions Si-H ou Si-vinyl par litre, non consommées pendant la réaction) en fonction de CP dans la réaction des polystyrènes de type I avec le M'D₄M'. N désigne la normalité au début de la réaction

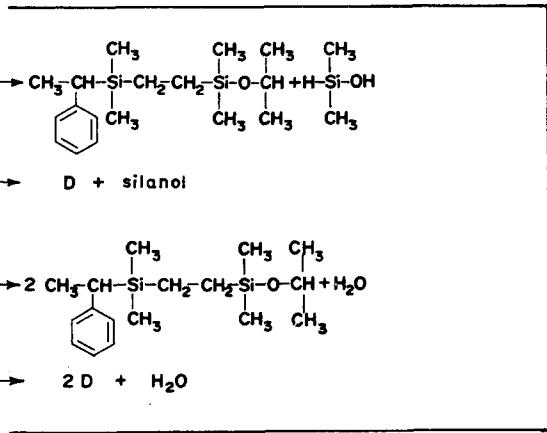
CP%	N · 10 ³	p,	Nr · 10 ³
5	11	0.28	8
10	23	0.62	9
15	35	0.71	10
25	59	0.85	9
35	85	0.88	10
50	124	0.92	10

$$\text{Nr} = (9 \pm 1) \cdot 10^{-3}$$

maximum et décroît ensuite, en raison de réactions parasites affectant les produits d'hydrosilylation eux-mêmes.

Toutefois lorsque la réaction est effectuée sur des espèces polymériques le taux de conversion tend vers une valeur limite p, et ne décroît pas, même si on laisse la réaction se prolonger. L'apparente contradiction entre ces deux résultats nous conduit à prendre à notre compte l'explication donnée par Noshay *et al.* [4]: la chaîne polymérique exerce un effet de protection sur la charnière et empêche (ou ralentit notamment) la dégradation des produits d'hydrosilylation.

Il nous reste cependant à déterminer les raisons pour lesquelles les rendements ne sont pas quantitatifs. Pour chaque expérience, nous avons calculé les concentrations molaires des réactifs en fin de réaction (Tableau 3). Nous avons remarqué que les concentrations résiduelles en fonctions silinyliques et hydrogénosilanes sont constantes. Si on porte p, en fonction de l'inverse de la concentration molaire initiale des réactifs (Fig. 9), la courbe représentative est une droite. Son extrapolation à p, = 0 permet de retrouver le résultat du Tableau 2: pour une concentration inférieure à 8 · 10⁻³ fonctions silinyliques ou



hydrogénosilanes par litre, la réaction ne se produit pas.

Nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante à ce phénomène qui conditionne cependant la bonne marche de la réaction: en effet, si l'on souhaite atteindre des taux d'hydrosilylation élevés, il est indispensable d'opérer à des concentrations molaires

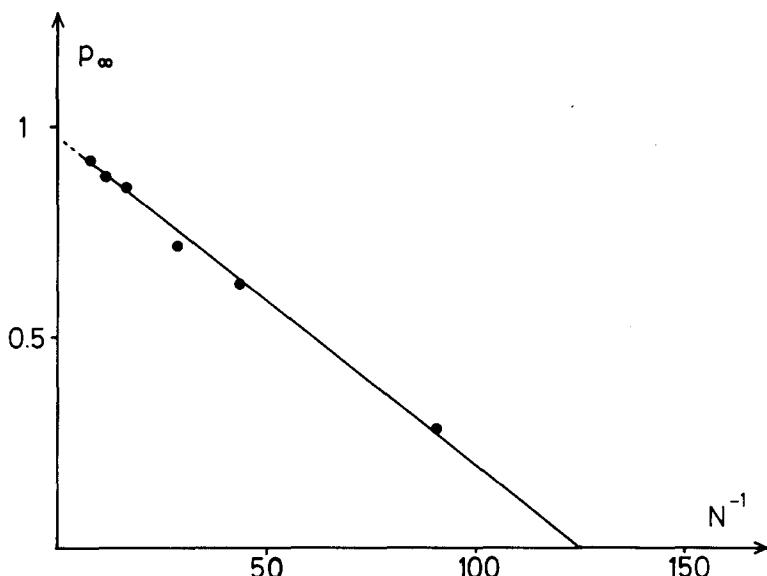


Fig. 9. Variation de p_∞ vs inverse de la normalité (concentration des fonctions $\Rightarrow Si-H$ ou $\Rightarrow Si-vinyl$ par litre) en début de réaction. L'extrapolation conduit à $N^{-1} = 125$ pour $p_\infty = 0$, soit $N = 8 \cdot 10^{-3}$.

élevées. Dans le cas des copolymères multiséquencés, cette condition implique l'utilisation de concentrations pondérales égales ou supérieures à 50%, ce qui entraîne à la fois une grande viscosité et l'hétérogénéité du milieu réactionnel, qui est due à l'incompatibilité des deux séquences PDMS et PHTV.

Ce même phénomène a déjà été rencontré par Belkebir-Mrani [8] lors de la synthèse de gels par réaction d' α,ω -dihydrogénio PDMS sur du tétraallyloxy éthane. Cet auteur note en effet que, pour obtenir des taux de réticulation élevés, il est nécessaire d'opérer à forte concentration.

CONCLUSIONS

Les résultats de cette étude nous ont permis d'établir les conditions optimales de réaction entre fonctions silvinyliques et fonctions hydrogénosilanes. Pour atteindre des taux de conversion élevés, il faut que la concentration molaire du milieu réactionnel soit forte. Par contre les conditions relatives à la température et à la concentration en catalyseur se révèlent peu contraignantes.

Dans le présent article nous avons concentré notre attention sur la réaction elle-même, réalisée sur des molécules-modèle, permettant une caractérisation précise des produits obtenus. Si on veut appliquer cette réaction d'hydrosilylation à la synthèse de copolymères multiséquencés, par polycondensation de séquences PDMS à extrémités hydrogénosilane avec

des PHTV α,ω -bis(silvinyliques) on peut donc s'attendre à des problèmes de viscosité et d'incompatibilité, dès lors que la masse moléculaire des séquences est élevée. Par contre il semble certain qu'une fois établie, la charnière $\Rightarrow Si-CH_2-CH_2-Si \leq$ demeure stable, lorsqu'elle relie des séquences polymériques. La synthèse et la caractérisation de tels copolymères sera l'objet d'un prochain article.

Remerciements—Ce travail a été réalisé avec l'aide de la DGRST et en collaboration avec la Société Rhône-Poulenc Industries (Division Chimie Fine). Les auteurs expriment leur plus vifs remerciements à MM. Isel et Jacob pour l'aide qu'ils leur ont apportée.

BIBLIOGRAPHIE

1. Marsiat, Thèse, Strasbourg (1974).
2. M. Matzener, A. Noshay, L. M. Robeson, C. N. Merriman, R. Barclay, et J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. D Polym. Symp.* **22**, 143 (1973).
3. A. Noshay, M. Matzener, G. Karoly et G. B. Stampa, *J. appl. Polym. Sci.* **17**, 619 (1973).
4. A. Noshay et M. Matzener, *Angew. Makromolek. Chem.* **37**, 215 (1974).
5. G. Greber, *Angew. Makromolek. Chem.* **4/5**, 212 (1968).
6. P. Chaumont, J. Herz et P. Rempp, à paraître.
7. A. J. Chalk et J. F. Harrod, *J. Am. chem. Soc.* **87**, 16 (1965).
8. A. Belkebir-Mrani, G. Beinert, J. Herz et P. Rempp, *Europ. Polym. J.* **13**, 277 (1977).

Abstract—Three-block copolymers polystyrene-polydimethylsiloxane-polystyrene can be obtained by a hydrosilylation reaction between α,ω -dihydrogeno polydimethylsiloxane and ω -vinylsilane polystyrene molecules.

The purpose of the present investigation was to establish by use of a model system, the optimal conditions for the synthesis of three-block and multiblock copolymers: reaction temperature and concentrations of reactants and catalyst.