

SYNTHESE DE POLYMERES POSSEDANT DES FONCTIONS DU TYPE CARBONATE-ALCOOL ET THIOL CARBONATE-ALCOOL EN EXTREMITES DE CHAINES

C. P. PINAZZI, J. ESNAULT et A. PLEURDEAU

Laboratoire de Chimie et Physicochimie Organique Macromoléculaire,
Route de Laval, 72000, Le Mans, France

(Reçu le 23 Avril 1979)

Résumé—Les polymérisations effectuées par processus anionique permettent la synthèse de polymères à extrémités fonctionnelles variées, par désactivation des polymères vivants à l'aide de réactifs électrophiles. Ces extrémités fonctionnelles, dans le cas de polymères de faibles masses moléculaires sont facilement accessibles aux réactifs et peuvent subir des réactions de modification chimique. Par cette méthode il est possible d'accéder à des oligomères porteurs de groupements fonctionnels terminaux qu'il aurait été impossible d'obtenir par voie directe de polymérisation.

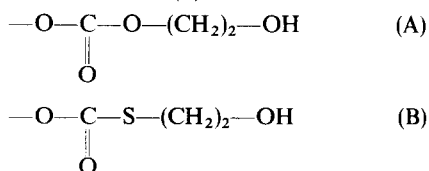
Cette technique a été appliquée à la synthèse de polydiènes possédant des extrémités de chaîne du type carbonate-alcool et thiol carbonate-alcool. Ces fonctions terminales sont obtenues par modification chimique de fonctions alcools préexistantes. Afin de préciser les conditions expérimentales de ces réactions de modification, la synthèse de composés modélisant ces extrémités polymériques a été réalisée. Les composés modèles et les polymères ont été caractérisés par RMN, i.r. et mesures physico-chimiques. Ce type de modification en extrémité de chaîne macromoléculaire a permis d'introduire au sein de prépolymères des liaisons carbonate et thiocarbonate facilement hydrolysables, constituant des points de fragilité mis à profit lors de la dégradation ultérieure de systèmes réticulés correspondants.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les techniques de polymérisation par processus anionique permettent d'obtenir sous certaines conditions, des polymères vivants. Des réactions de terminaison contrôlée peuvent être alors envisagées par action d'un réactif électrophile approprié sur leurs extrémités carbanioniques. Il est ainsi possible d'accéder à des polymères porteurs de groupements fonctionnels en extrémités de chaîne.

Dans le cas des diènes, suivant la nature de l'amorceur les polymères synthétisés sont ω fonctionnels ou α, ω difonctionnels, possèdent une microstructure donnée (soit à majorité 1,4 soit 1,2 et 3,4) et des masses moléculaires prédéterminées. Pour les polymères de faible masse moléculaire ($M_n < 5000$), les fonctions terminales sont relativement accessibles et peuvent être soumises à des réactions de modification chimique conduisant à de nouveaux groupements fonctionnels terminaux qu'il aurait été difficile, voir impossible, de fixer directement par désactivation carbanionique du polymère vivant.

Le but de la présente étude est de synthétiser des polydiènes possédant des extrémités carbonate-alcool (A) et thiocarbonate-alcool (B).



Ces nouveaux prépolymères hydroxylés sont susceptibles d'être utilisés comme matériau de départ

pour l'obtention de systèmes réticulés dont l'analyse structurale par voie chimique peut être envisagée par dégradation des fonctions carbonate et thiocarbonate présentes au sein du système.

De telles extrémités fonctionnelles sont obtenues par modification chimique de fonctions alcools terminales de polybutadiènes et polyisoprènes. Afin de préciser les conditions expérimentales de ces réactions de modification, une étude préalable sur molécule modèle a été réalisée:

L'extrémité carbonate-alcool (A) du polymère est modélisée par l'hexylcarbonyldioxy-2 éthanol (IV) et le schéma réactionnel adopté est présenté dans la Fig. 1.

Le chloroformiate de l'alcool hexylique (I) est préparé suivant la méthode décrite par Najer [1]. Le monoéther tétrahydropyrannique de l'éthylène glycol (II) est obtenu en présence d'excès d'éthylène glycol afin de favoriser la formation sélective du monoéther [2-4]. L'intérêt du blocage d'une fonction alcool par le dihydropyranne est non seulement d'obtenir un composé stable en milieu alcalin, mais aussi de permettre ultérieurement un déblocage aisé par hydrolyse en milieu acide dilué, régénérant l'hydroxyle de départ [5]. La réaction conduisant au composé (III) est catalysée par la pyridine, l'emploi de ce catalyseur basique entraînant une accélération de la vitesse tout en diminuant la température de réaction [6]. L'hydrolyse de (III) par un acide dilué et l'acide paratoluène sulfonique conduit au modèle recherché (IV).

Les rendements des différentes étapes de la synthèse sont supérieurs à 95%. L'analyse par i.r. et RMN confirme les structures proposées (les caractéristiques spectrales sont indiquées en partie expérimentale).

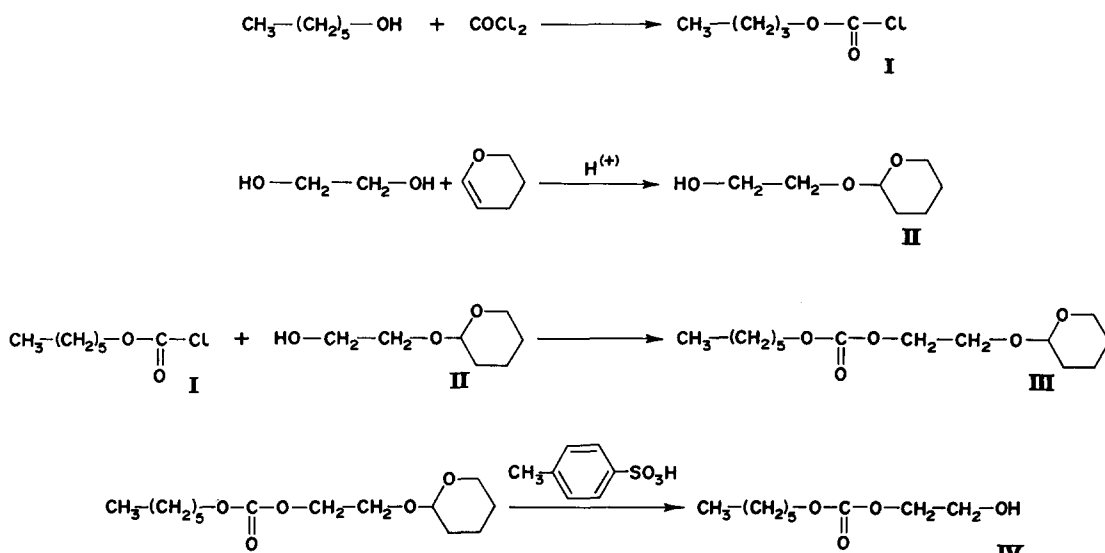


Fig. 1. Synthèse de l'hexylcarbonyloxy-2 éthanol.

La molécule modèle représentant l'extrémité polymérique du type thiolcarbonate alcool est l'hexylthiolcarbonyloxy-2 éthanol (V). Le schéma général de la synthèse de ce composé est représenté dans la Fig. 2.

Sous l'action de la chaleur, le chloroformiate de l'alcool hexylique, réagit sur le mercaptoéthanol pour donner le composé modèle recherché (V). Il se forme également le composé (VI) provenant de la réaction du chloroformiate de l'alcool hexylique sur la fonction alcool du mercaptoéthanol [6].

Afin d'éliminer la formation du composé (VI), le sel sodé du mercaptoéthanol est utilisé comme réactif et conduit au modèle (V) avec un rendement supérieur à 95%, démontrant la grande réactivité de l'anion thiolate. Les caractéristiques spectrales de ces différents composés sont présentées en partie expérimentale [6].

A partir de cette étude sur molécule modèle, les mêmes séquences réactionnelles sont appliquées à des polyisoprènes et polybutadiènes possédant une ou deux extrémités hydroxylées. Ces polymères de départ sont préparés par voie anionique, avec comme amorceur, le butyllithium et le naphthalène lithium. Les

polymérisations amorcées par le butyllithium, conduites dans un solvant apolaire, l'hexane, donnent des polymères ω -carbanioniques, possédant une microstructure-1,4 prépondérante (90%). Avec le naphthalène lithium comme amorceur et un solvant polaire, le THF, les polymères formés sont α, ω dicarbanioniques et ont une microstructure 1,2 (polybutadiène) et 3,4 (polyisoprène) prépondérante. Les terminaisons hydroxyles sont obtenues par action de l'oxyde d'éthylène sur les polymères vivants [7]. Les masses moléculaires moyennes en nombre sont choisies dans une zone comprise entre 1000 et 5000.

Ces polymères hydroxylés sont soumis à l'action du phosgène et sont transformés quantitativement en polymère à extrémités chloroformiates [8]. Les extrémités carbonate-alcool (A) et thiol-carbonate-alcool (B) sont obtenues par de réactions analogues à celles réalisées précédemment sur molécules modèles (Figs 3 et 4).

La fonctionnalité des polymères en hydroxyles terminaux avant et après modification est déterminée par la méthode de Bryant et Smith [9]. La fonction-

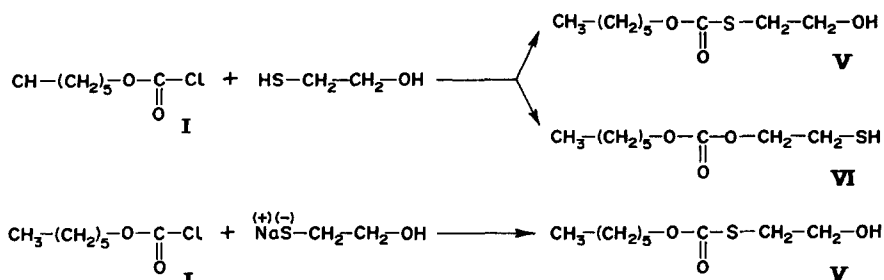


Fig. 2. Synthèse de l'hexylthiolcarbonyloxy-2 éthanol.

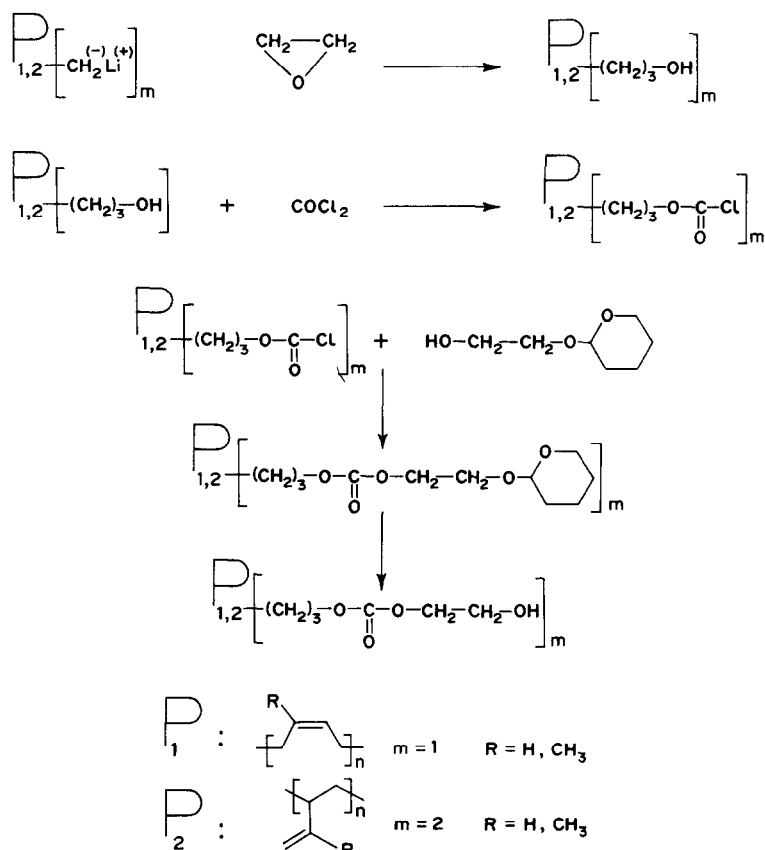


Fig. 3. Synthèse de polydiènes à extrémités carbonate-alcool.

nalité moyenne des polymères initiaux est de 0,85 pour les polydiènes ω -hydroxylés et 1,9 pour les polydiènes α, ω dihydroxylés. La fonctionnalité des polymères modifiés est identique. Les masses moléculaires sont déterminées par chromatographie par perméation de gel et les résultats confirment que les modifications réalisées n'ont pas été accompagnées de

réactions secondaires, la masse moléculaire des composés finaux étant identique à celle des polymères initiaux. En i.r., les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions chloroformates ont disparu et celles correspondant aux liaisons carbonates et thiolcarbonates apparaissent à $1740\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ et $1720\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$, confirmant la nature quantitative de ces réac-

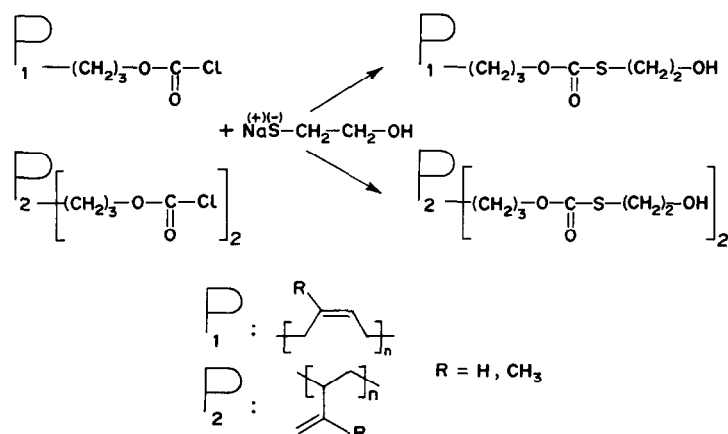


Fig. 4. Synthèse de polydiènes à extrémités thiolcarbonate-alcool.

Tableau 1.

Nature de la liaison	i.r. (ν , cm^{-1})
Alcool—OH	3300 (νOH)
Chloroformiate —O—C(=O)—Cl	1050 ($\nu\text{C—O}$) 1780 ($\nu\text{C=O}$) 1150 ($\nu\text{O—C}$) 680 ($\nu\text{C—Cl}$)
Carbonate —O—C(=O)—O—	1730–40 ($\nu\text{C=O}$) 1260 ($\nu\text{C—O}$)
Thiolcarbonate —O—C(=O)—S—	1720 ($\nu\text{C=O}$) 1150 ($\nu\text{C—O}$)

Les spectres i.r. sont réalisés sur les appareils Perkin-Elmer 157 et 225. Les valeurs de (ν cm^{-1}) de ce tableau sont celles observées sur les composés modèles et sur les polymères.

tions. Les caractéristiques spectrales des polymères ainsi obtenus sont résumées dans les Tableaux 1 et 2. En RMN, la caractérisation des extrémités de chaîne est délicate du fait du faible nombre de protons concernés par rapport aux protons de la chaîne macromoléculaire.

Les techniques de modification chimique des extrémités de chaîne macromoléculaire, lorsqu'elles font appel à des réactions spécifiques, et quantitatives, et qu'elles sont appliquées à des oligomères, permettent d'obtenir des polymères porteurs de groupements fonctionnels terminaux qu'il serait impossible de créer par voie directe de polymérisation.

Tableau 2.

Nature du proton	RMN ($\delta \cdot 10^{-6}$)
• $\text{CH}_3\text{—R}$	0,9
• $\text{R—CH}_2\text{—R}$	1,38
• $\text{—CH}_2\text{—OH}$	3,76–3,8
• $\text{—CH}_2\text{—O—C(=O)—Cl}$	4
$\text{—CH}_2\text{—O—C(=O)—O—}$	4,25–4,40
$\text{—CH}_2\text{—S—C(=O)—O—}$	3–3,1
$\text{—CH}_2\text{—O—}$ (cycle tétrahydropyran)	3,80
—O— (cycle tétrahydropyran)	4,58
—O— (cycle tétrahydropyran)	3,80

Les spectres RMN ont été enregistrés sur des Appareils Varian A 60 et Jeol MH2 100. Les valeurs données dans ce tableau sont celles observées sur les composés modèles.

Dans le cas présent, cette modification introduit au sein de la chaîne macromoléculaire des liaisons du type carbonate et thiol-carbonate tout en maintenant une fonction hydroxyle terminale. De telles liaisons sont facilement dégradables par hydrolyse en milieu alcalin ou acide régénérant des fonctions alcools.

A partir de polydiènes possédant deux extrémités carbonate-alcool (A), ou thiolcarbonate-alcool (B), il est possible de préparer des réseaux macromoléculaires réguliers par condensation des fonctions alcools terminales sur des nœuds organiques polyfonctionnels convenablement choisis. L'analyse structurale de tels systèmes réticulés peut alors être envisagée par voie chimique, consistant en la dégradation sélective des liaisons carbonates ou thiolcarbonates présentes au sein des prépolymères éléments constitutifs de ces réseaux. Cette étude est actuellement en cours et les résultats obtenus seront comparés à ceux résultant d'analyse par voies physico-chimique et rhéologique habituellement utilisées pour la caractérisation de tels réseaux.

PARTIE EXPERIMENTALE

Chloroformiate de l'alcool hexylique (I)

La méthode utilisée est celle décrite par Najer [1].

Tétrahydropyranxyloxy-2 éthanol (II)

A 45,6 ml (1 mol) d'éthylène glycol sont ajoutés lentement 56,3 ml (0,5 mol) de dihydropyranne, en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Après l'addition du dihydropyranne on laisse la réaction se poursuivre pendant deux heures. Le mélange réactionnel est alors lavé avec une solution de soude à 10% pour neutraliser l'acide chlorhydrique et solubiliser l'excès d'éthylène glycol n'ayant pas réagi. La phase organique est reprise à l'éther éthylique et la solution obtenue est séchée sur sulfate de magnésium. La solution est ensuite concentrée et le composé (II) est isolé par distillation sous pression réduite.

$\text{Eb } 10^{-2} \text{ mm Hg} = 27\text{--}30^\circ$ $n_D^{20} = 1,454$ Rdt: 50%

Les caractéristiques spectrales (i.r. et RMN) sont résumées dans les Tableaux 1 et 2.

Hexylcarbonyldioxy-2 tétrahydropyranxyloxy-1 éthane (III)

A 20 g (0,13 mol) du composé (II) et 10,2 g de pyridine (0,13 mol) en solution dans le chloroforme sont additionnés goutte à goutte 22,5 g (0,13 mol) du composé (I) à la température de 0° . Lorsque l'addition est terminée, on laisse revenir le mélange réactionnel à température ambiante et la réaction se poursuivre pendant plusieurs heures. La solution chloroformique est alors filtrée afin d'éliminer le chlorure de pyridinium formé, puis lavée successivement avec une solution de carbonate de sodium à 10% et à l'eau distillée. Après séchage sur sulfate de magnésium, la solution chloroformique est concentrée. Le composé (III) est alors isolé par distillation sous pression réduite.

$\text{Eb } 10^{-2} \text{ mm Hg } 124\text{--}126^\circ\text{C}$ $n_D = 1,444$ Rdt = 96%

La structure de ce composé est confirmée par spectroscopie de i.r. et RMN (Tableau 1 et 2).

Hexylcarbonyldioxy-2 éthanol (IV)

10 g du composé (III) sont mis en solution dans le THF en présence de 0,3 g d'acide paratoluène sulfonique et 5 ml d'acide chlorhydrique 10^{-2} N et le tout est porté à la température de 60° pendant 3 hr. Le tétrahydrofurane est alors éliminé et le résidu est repris au chloroforme. La solution chloroformique est lavée successivement avec une solution de carbonate de sodium et à l'eau distillée; puis séchée sur

sulfate de magnésium. Le composé (IV) est purifié par distillation moléculaire.

$$n_D = 1,433, \text{ Rdt: } 98\%$$

Le composé (IV) est caractérisé par spectroscopie i.r. et RMN. Les données spectrales sont reportées dans les Tableaux 1 et 2.

Hexylthiocarbonyloxy-2 éthanol (V)

A une solution de 3 g (0,038 mol) de mercapto-2 éthanol et de 7,3 ml d'eau distillée, on ajoute 1,53 g de soude en pastilles. La réaction est exothermique. Lorsque le mélange réactionnel est revenu à température ambiante, on le refroidit dans la glace et on ajoute 6,32 g (0,038 mol) de chloroformiate d'hexyle en solution dans le THF. Lorsque l'addition est terminée, on laisse la réaction se poursuivre pendant 5 à 6 hr. La phase organique est alors reprise au chloroforme, puis séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration, puis évaporation du chloroforme, le composé (V) est isolé par distillation sous pression réduite.

$$\text{Eb } 102-104^\circ \text{ } 10^{-2} \text{ mm Hg, Rdt } 95\%$$

Les caractéristiques spectrales de ce composé sont résumées dans les Tableaux 1 et 2.

Polymères ω et α, ω hydroxylés et α et α, ω chloroformiates

Les polyisoprènes et polybutadiènes ω et α, ω hydroxylés sont préparés par processus anionique en utilisant soit le n butyl lithium soit le naphthalène lithium comme amorceurs. La méthode de synthèse utilisée est celle décrite par Goldberg [7].

Les microstructures des polydiènes sont déterminées par spectroscopie de RMN [10].

- polyisoprène monohydroxylé: 80% 1-4, 15% 3-4, 5% 1-2.
- polybutadiène monohydroxylé: 80-90% 1-4, 10-20% 1-2.
- polyisoprène dihydroxylé: 60% 3-4, 35% 1-2, 5% 1-4.
- polybutadiène dihydroxylé: 80% 1-2, 20% 1-4.

Les polyisoprènes et polybutadiènes ω et α, ω chloroformiates sont synthétisés suivant la méthode décrite dans une précédente publication [8]. Les caractéristiques infra rouge sont reportées dans le Tableau 1.

Polymères à terminaison du type carbonate-alcool et thiol carbonate-alcool

Les terminaisons carbonate-alcool et thiol carbonate-alcool sont obtenues par des réactions de modification chimique des extrémités chloroformiates. Les modes opératoires de ces différentes réactions de modification chimique sont identiques à ceux décrits dans la synthèse des composés modèles. Dans le Tableau 1 sont résumées les caractéristiques infrarouge des polymères obtenus.

Remerciements—Les auteurs remercient Monsieur J. M. Aimé pour la contribution importante qu'il a apporté aux travaux présentés dans ce Mémoire. Ces Recherches ont été effectuées dans le cadre d'un accord avec la D.R.E.T.

BIBLIOGRAPHIE

1. N. Najer, P. Chabrier et R. Giudicelli, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1189, (1955).
2. W. E. Parham et E. L. Anderson, *J. Am. chem. Soc.* **70**, 4187 (1948).
3. R. Paul, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 973 (1934).
4. G. F. Woods et D. N. Kramer, *J. Am. chem. Soc.* **69**, 2246 (1947).
5. B. E. Griffin, M. Jarman et C. B. Reese, *Tetrahedron* **24**, 639 (1968).
6. M. Matzner, R. Kukjy et R. Cotter, *Chem. Rev.* **64**, 645 (1964).
7. E. J. Golberg, U.S. Pat. 3055052 (1962).
8. C. P. Pinazzi, J. Esnault et A. Pleurdeau, *Makromolek. Chem.* **177**, 663 (1976).
9. D. M. Smith et W. D. M. Bryant, *J. Am. chem. Soc.* **47**, 61 (1935).
10. Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi et M. Tadokoro, *J. Polym. Sci. Part A-2* **9**, 43 (1971).

Abstract—Anionic polymerization permits the synthesis of polymers having various functional end-groups by deactivation of living polymers with the aid of electrophiles. These functional end-groups, as in the case of low molecular weight polymers, are easily accessible to reagents and can be subjected to chemical modification. Using this method, it is possible to obtain oligomers carrying functional end-groups of types which cannot be created by direct polymerization. This technique was applied to the synthesis of polydienes having carbonate alcohol and thiolcarbonate alcohol functional end-groups. These end functions were obtained by chemical modification of existing alcohol groups. In order to specify the experimental conditions, a model study of such a reaction was carried out. The polymers and their models are characterized by NMR, i.r. and physico-chemical measurements. This type of chemical modification leads to prepolymer having easily hydrolysed carbonate and thiolcarbonate linkages, reactive points for the subsequent degradation of the corresponding reticulated systems.