

# PROJET de FIN D'ETUDES

8/77

Présenté

A L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

Et

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE D'ALGER

En vue de l'obtention du grade d'Ingenieur

Spécialité : "PETROCHIMIE - POLYMERES"

Par

Zoubida SEGHIER

232

## POLYMERISATION ANIONIQUE-SYNTHESE DES POLYMERES TELECHELIQUES

الدراسة لوطنية للعلوم الهندسية  
المكتبة

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Soutenu le 23 Janvier 1977

devant la Commission d'Examen

MM. Ph. CAILLAUD, Maître Assistant à l'Université d'ALGER

M. ABADIE, Maître de Conférences à l'U.S.T.A.

R. HAROUBIA, Maître Assistant à l'Université d'ALGER

G.G. STANKOI, Maître Assistant à l'E.N.P.A.

D. RICHON, Assistant à l'E.N.P.A.

H. BOUANANI, Ingenieur à la SONATRACH

PRESIDENT

MEMBRES  
du  
JURY

INVITE



-O- A MON PERE , A MA MERE -O-

-----

-o- A MES FRERES ET SOEURS -o-

-o- A Monsieur MARC ABADIE -o-

-O- A TOUS MES AMIS -O-

Ce travail a été effectué à l'Ecole Polytechnique Nationale d'Alger , à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Alger , au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire , sous la Direction de Monsieur M. ABADIE , Maître de Conférences à l'U.S.T.A .

Je tiens à lui adresser ma profonde et respectueuse gratitude .

Je desire exprimer ma reconnaissance a Monsieur  
Ph. CALLAUD , Maître Assitant à l'Université d'Alger , qui a bien  
voulu préseder le jury de cette these .

Monsieur G. STANKOI , Maître Assistant à l'E.N.P.A ,

Monsieur R. HARROUBIA Maître Assistant à l'Université d'Alger,

Monsieur D. RICHON Assistant à l'E.N.P.A ,

m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail . Je les en remercie .

Je tiens à remercier Monsieur **BOUANANI**, Ingénieur à  
la SONATRACH , d'avoir bien voulu faire partie de la commission  
d'examen .

Que tous ceux qui m'ont aidée de près ou  
de loin trouvent ici l'expression de mes plus sincères  
remerciements .

A MONSIEUR L. ACHOUR

Monsieur O. Kerrache a bien voulu taper avec diligence  
cette thèse .

Je le prie d'accepter mes remerciements .

# S O M M A I R E

## CHAPITRE I /

INTRODUCTION.....	1
A - Polymérisation anionique .....	4
1) Introduction .....	4
2) Rappel sur la polymérisation anionique .....	4
a) Généralités.....	4
b) Concept d'ions libres .....	5
3) Amorçage .....	6
a) Par une base .....	7
b) Par transfert électronique-Dimérisation.....	7
4) Propagation .....	10
5) Conclusion .....	11
B - Fonctionnalisation .....	12
1) Polymères telechéliques .....	12
2) Réaction de fonctionnalisation .....	15
3) Conclusion .....	16

## CHAPITRE II /

A - Application à la synthèse du tétramère de l' $\alpha$ Methylstyrène.....	17
1) Synthèse de tétramère de l' $\alpha$ Me Styrene.....	17
2) Mécanisme général .....	18
a) Amorçage .....	18
b) Dimérisation .....	18
c) Propagation .....	19
B - Techniques expérimentales :	
Mise au point de l'appareillage.....	20
1) Purification du THF ( Tétrahydrofuranne ) .....	20
2) Purification du monomère ( $\alpha$ Me styrène ).....	20
3) Appareillage et préparation du tétramère de l' $\alpha$ Mestyrène.....	20
4) Réactions de séquençage des silanes - fonctionnalisation.....	22
a) réactions ( désactivation et activation carbanioniques).....	23
b) Remarques.....	26
c) Calculs théoriques .....	26
5) Conclusion .....	29

CHAPITRE III /

APPLICATIONS ET INTERETS INDUSTRIELS.....30

1) Interets industriels .....30

2) Applications industrielles .....33

CONCLUSION .....35

**BIBLIOGRAPHIE.....36**

CHAPITRE I : INTRODUCTION

---

Les premiers travaux sur la polymérisation anionique remontent à plus de 60 ans .

A l'époque HARRIES ( II.I ) et STRANGE ( II.II ) parlaient déjà de la réaction des diènes avec le Na et SCHLENK ( II.3 ) s'intéressaient à la polymérisation du styrène avec les métaux alcalins .

L'amorçage de la polymérisation d'un diène par un organo - alcalin remonte à 1930 ( II.4 ) .

FLORY ( II.5 ) en 1940 a montré en se basant sur la polymérisation de l'oxyde d'éthylène que la polymérisation anionique présente une distribution de masse très faible , pouvant être représentée par une loi de Poisson , cela dans le cas d'un styrène sans réaction de terminaison. Une autre polymérisation par ouverture de cycle a été décrite par GRUB et OSTHOFF ( II.6 ) dans le cas des siloxanes .

1956 est une année importante pour la polymérisation anionique grâce aux travaux de STAVELY ( II.7 ) et SZWARC ( II.8 )

Le premier a synthétisé un polyisoprène de structure identique au caoutchouc naturel par polymérisation de l'isoprène en présence d'une dispersion de Lithium . SZWARC a introduit la notion de " polymères vivants " en étudiant la polymérisation du styrène en présence de Naphtalène - Na , amorceur décrit précédemment par SCOTT ( II.9 ) .

A la suite des travaux de Szwarc la polymérisation anionique a connu son essor avec la synthèse de polymères stéréoréguliers , de copolymères statistiques , alternés , séquencés , greffés , en peigne ou en étoile , de structures réticulés et de polymères fonctionnalisés .

L'intérêt accordé aux " polymères liquides " possédant des groupes fonctionnels réactifs est relativement récent . Par " polymères liquides " nous entendons des polymères ayant une masse moléculaire inférieure à 10.000 . De manière à obtenir un réseau à partir de ces polymères , il est nécessaire d'introduire des sites actifs aux extrémités des chaînes . Ces réseaux , obtenus par condensation de ces fonctions terminales sur des nodules appropriés , offrent l'avantage par rapport aux vulcanisats classiques de posséder des paramètres modulables à volonté ( fonctions , longueur de chaîne entre ponts , nodules ... )

En pratique , pour obtenir des polymères hydrocarbonés téléchéliques , nous avons 2 possibilités :

- Soit par polymérisation radicalaire .
- Soit par polymérisation anionique .

Si la polymérisation radicalaire permet une mise en oeuvre plus simple de tels polymères , l'utilisation de l'amorçage anionique offre la possibilité de contrôler aisément la longueur des chaînes et d'obtenir des polymères monomoléculaires sans fractionnement .

L'amorçage d'une polymérisation anionique par des complexes à transfert électronique s'effectue en présence d'amorceurs du type :  
métal alcalin ou complexe métal alcalin - hydrocarbure aromatique .

Avantage : l'absence de réaction de terminaison au cours de la polymérisation permet la destruction des anions par des agents électrophiles variés .

- A - POLYMERISATION ANIONIQUE

- 1 ) Introduction :

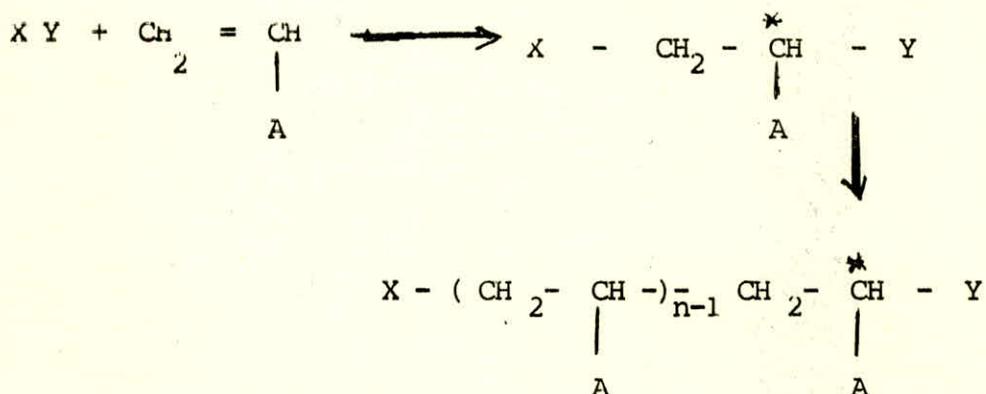
La polymérisation anionique fut découverte par M. SZWARC en 1955 ( II.8 ) .

Elle permet l'obtention des polymères par utilisation d'amorceurs anioniques .

- 2 ) Rappel sur la polymérisation anionique :

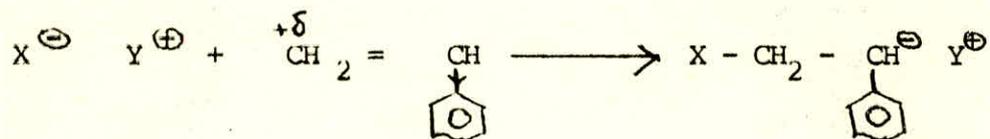
a) GENERALITES :

On appelle polymérisation ionique une polymérisation dans laquelle l'extrémité croissante de la macromolécule renferme 2 groupements plus ou moins ionisés , et entre lesquels vont venir s'insérer les monomères :



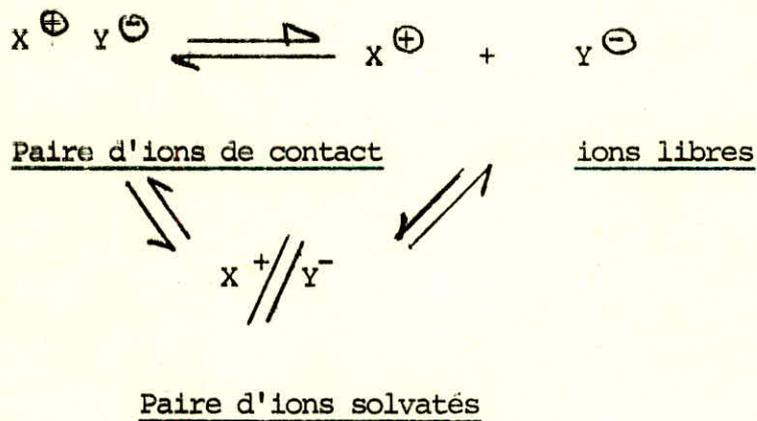
Dans le cas de la polymérisation anionique A est un accepteur d'électron .

Exemple : Styrene



b) CONCEPT D'IONS LIBRES :

Quand on a en solution un composé ionique , celui-ci va pouvoir se présenter sous 3 formes :



Dissociation qui est favorisée dans un solvant polaire .

Dans la polymérisation ionique les seules espèces assurant l'amorçage sont les ions libres .  
( les autres l'assurent mais à des vitesses nettement moins bonnes ).

Toutes les réactions d'amorçage et de propagation se différent entre elles suivant le type de coordination entre l'anion et le contre ion.

Une liaison organo - métallique peut se présenter en solution sous 3 formes différentes : ( II.16,18 ) paire d'ions de contact , paires d'ions séparés par le solvant et ions libres .

Les paires d'ions séparés par le solvant ont un spectre d'absorption différent de celui des paires d'ions de contact dans certains cas particuliers . ( II.19 ). Ces 2 formes n'ont pas de conductivité électrique (II.20) .

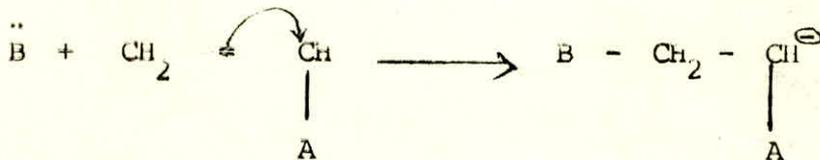
Les différentes formes ioniques sont en équilibre et participent à la réaction globale du système . Les équilibres entre les différentes espèces sont essentiellement fonction du solvant et de la température , de la concentration et du contre ion .

### - 3 ) Amorçage

On distingue 2 types d'amorçages :

a) PAR UNE BASE

Amorceur qui cède un doublet électronique



On considère :

- Les bases classiques :

( Ex : Na OH , KOH ,  $\text{NH}_2\text{K}$  ... )

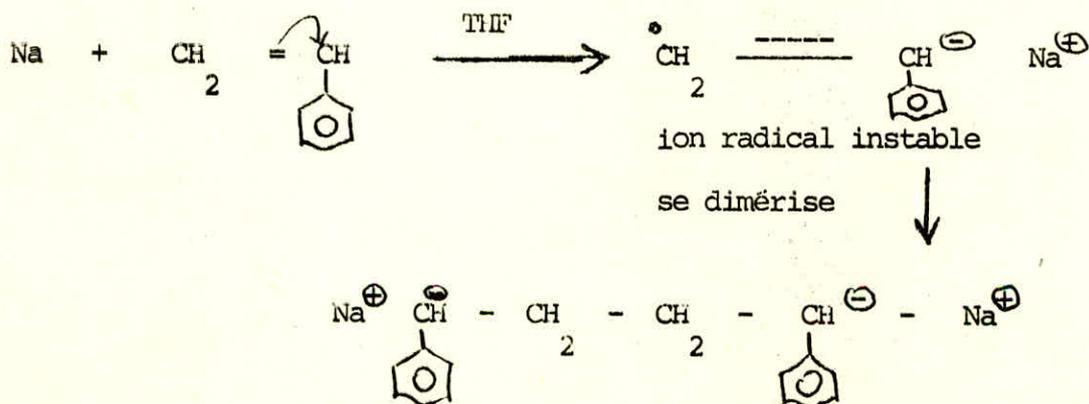
- Les organo-métalliques :

( Ex : Les composés du Butyllithium n,s et t  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  )

b) PAR TRANSFERT ELECTRONIQUE - DIMERISATION :

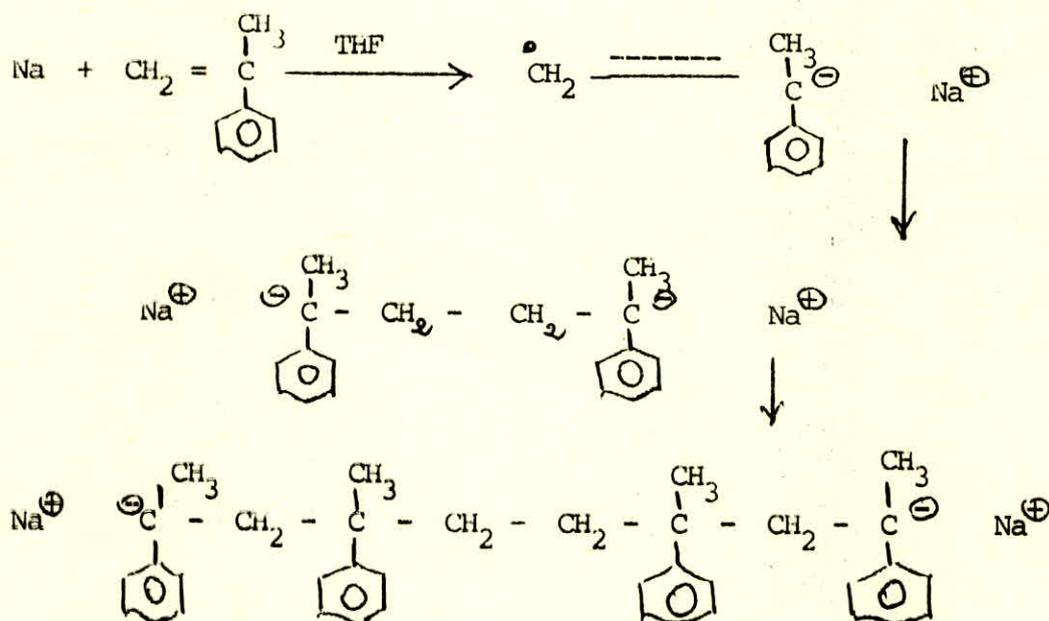
- Amorçage par les métaux alcalins et alcalino - terreux :

1<sup>er</sup> Exemple : Action du Na/Styrene



On a une croissance bifonctionnelle de la macromolécule .

2<sup>ème</sup> Exemple : Action d'un métal alcalin Na sur 1'  $\alpha$  Methyl styrene :  
conduit dans des conditions particulières à environ 95% de tétramère .

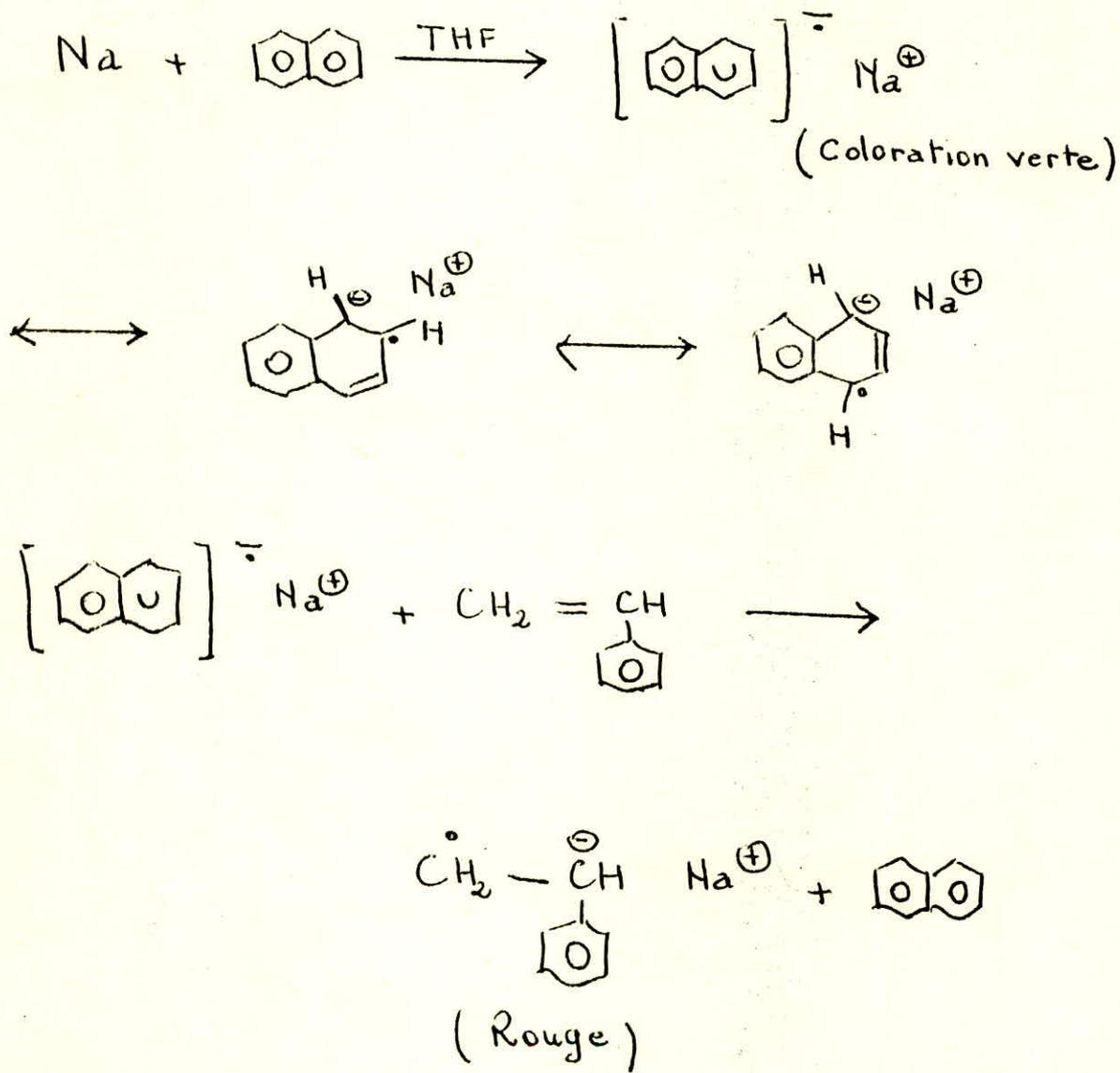


Tétramère de 1'  $\alpha$  methyl styrène de coloration rouge due à l'anion styryle .

- Amorçage par l'intermédiaire d'un complexe

" Metal hydrocarbure aromatique ".

Exemple : Naphtalene Na .



- 4 ) Propagation :

L'espece dimérique , lorsque la vitesse de propagation du monomere est grande , n'est pas isolable . La croissance s'effectue par les 2 extremités vivantes mais depend du monomère .

Dans le cas du diphenyl 1,1 - éthylene la stabilisation de la charge ionique par la presence des 2 noyaux aromatiques provoque l'arrêt de la reaction dès l'étape d'amorçage . Dans ce cas on n'observe que la mono - addition .

La température plafond de l'  $\alpha$  Méthystyrène étant relativement basse , ce monomère , en solution dans le THF et à température ambiante donne un mélange composé surtout de tétramère .

Quant au styrène la propagation est très rapide à température ambiante et la masse du polymere ainsi obtenu est déterminée par le rapport monomere sur amorceur d'après la relation

$$\overline{D P}_n = \frac{[M]}{x \cdot [A]}$$

-  $\overline{D P}_n$  : degré de polymérisation

-  $[M]$  : Concentration initiale en monomère

-  $[A]$  : Concentration en amorceur

-  $x=1$  dans le cas d'une croissance monofonctionnelle

$x = \frac{1}{2}$  dans le cas d'une croissance difonctionnelle .

Dans le cas de la polymérisation anionique , la vitesse d'amorçage  $v_a \gg v_p$  .

$v_p$  est cependant fonction de plusieurs facteurs :

- Influence de l'effet solvatant du fait de la grosseur du contre ion.
- Influence polaire du solvant ( THF ) .
- Influence de la température et de la concentration .

- 5 ) Conclusion

Notre but est d'obtenir un polymère isomoléculaire  $\frac{M_p}{M_n} \sim 1$  pour cela , nous envisageons un amorçage par transfert d'électrons à partir d'un métal alcalin en nous plaçant dans des conditions telles que la propagation soit évitée au maximum .

Cependant les polymères vivants quand ils ne sont pas fonctionnalisés sont très sensibles à la moindre impureté et notamment à tous les corps électrophiles . Pour cela nous travaillerons sous atmosphère inerte d'Azote .

La polymérisation anionique en phase homogène étant caractérisée par l'absence de réaction de terminaison , est une bonne méthode pour obtenir des polymères de taux de polymolécularité voisin de un (1) . Elle permet en outre un contrôle aisé de la masse moléculaire des polymères obtenus .

- B - FONCTIONNALISATION

- 1 ) Polymères téléchéliques :

URANECK , HSIEN et BUCK ( I.1 ) ont inventé le mot téléchélique pour caractériser des polymères ayant deux groupes terminaux réactifs aux extrémités de la chaîne .

Par polymères liquides , on entend des polymères de bas poids moléculaire de l'ordre de 10.000 ou moins .

Ces polymères liquides peuvent être classés en 2 catégories :

- Ceux dont les groupes réactifs sont répartis statistiquement le long de la chaîne ( provenant soit de modification chimique de polymères existant , soit de microgreffons.)

- Ceux dont les groupes fonctionnels sont localisés à une ou aux deux extrémités de la chaîne .

Nous ne traiterons ici que de ce dernier cas :

- Les polymères difonctionnels .

Il existe aujourd'hui une grande variété de polymères liquides ; leurs chaînes principales comprennent :

- Des polyester , polyether , polyamide , polysulfure , polybutadiène , polyisoprène ...

Et leurs groupes fonctionnels sont aussi très divers :

- Des groupes carboxyliques , hydroxyliques .....

Ces polymères téléchéliques peuvent être obtenus :

- Par polycondensation
- Par polymérisation radicalaire
- Par modification chimique
- Par polymérisation cationique
- Par polymérisation anionique .

Notre étude se bornera à la polymérisation anionique .

a) PROCESSUS IONIQUE :

La polymérisation anionique est la technique de choix pour réaliser des polymères  $\alpha, \omega$  difonctionnel car elle ne comporte pas de réaction de terminaison ( I.3 ).

Les amorceurs difonctionnels les plus utilisés sont :

- Les métaux alcalins
- Les complexes : métaux alcalins - composés aromatiques  
métaux alcalins - cétones .

Dans ces types d'amorçage , le métal alcalin transfère son électron:

- Soit directement au monomère
- Soit à un composé intermédiaire pour donner un complexe

ion - radical , stable , soluble . Ce complexe est préparé au cours d'une étape antérieure , ce qui facilite le contrôle de l'étape d'amorçage .

Les anions radicaux monomériques ainsi formés se recombinent pour former des dimères dianioniques qui permettent ensuite à la propagation de s'effectuer par les deux extrémités de la chaîne . L'amorçage avec les amorceurs solubles est rapide et le nombre de chaînes de polymères est en relation avec le nombre de molécules d'amorceurs :

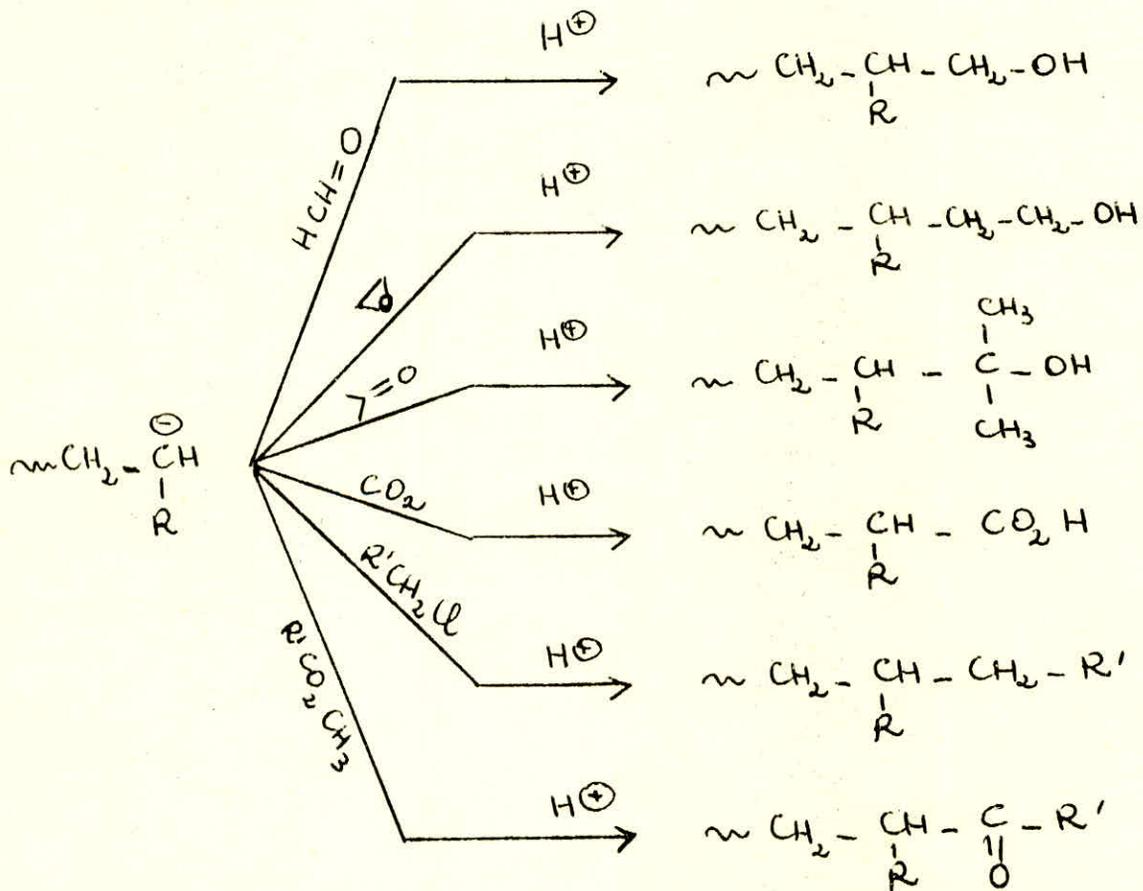
$$\overline{DP}_n = \frac{[M]}{1/2 [A]}$$

Le poids moléculaire n'est pas influencé par la température sauf lorsqu'on se rapproche de la température plafond . La polymérisation en effet est le résultat d'un équilibre entre la propagation et la dépropagation ; il est plus ou moins déplacé dans le sens de la dépolymérisation au fur et à mesure qu'on se rapproche de la température plafond . La superposition de ces 2 phénomènes modifié la courbe de répartition des masses moléculaires .

Les carbanions polymériques sont des groupes chimiques très réactifs qui permettent de fonctionnaliser les polymères . Ils peuvent être désactivés par des agents électrophiles judicieusement choisis . La littérature montre une trentaine de types de composés que les auteurs ont fait réagir avec les carbanions polymériques . Tous ces polymères ne sont pas des oligomères , mais la technique reste cependant la même , que l'on ait une masse de 10.000 ou de 100.000.

- 2) Reactions de fonctionnalisation :

La désactivation carbanionique fait appel à la réactivité des sites organo-metalliques terminaux avec des groupes électrophiles divers tels que :



Il est donc possible d'obtenir des oligomères possédant double fonctionnalité (I) : (voir Tableaux)

- Polybutadiènes télécheliques
- Polyisoprènes télécheliques
- Polystyrènes télécheliques .

- 3 ) Conclusion :

L'oligomérisation anionique est actuellement la seule technique susceptible de donner des dimères de structure comparable aux polymères homologues .

Leurs fonctionnalisation apporte des informations complémentaires et permet la synthèse de composés nouveaux .

# Polybutadiènes téléchéliques. (I)

Unités désactivées	<u>Terminaisons</u>	<u>Références.</u>
carboxylique	- COOH	E. Schoenberg. J. Polym. Sci. 49-59 (1961)
d'éthylène	- OH	E.J. Goldberg US Pat. 3055 952 (1962) C.A. Uranec, H.L. Hsieh, O.G. Buck, J. Polym. Sci. 46. 535 (1960)
de propylène	- OH	National Distillers and Chem. Corp. British Pat. 945,092 (Jan. 8 - 1964)
de styrène	- OH	"
4 des	- OH	B.F. Goodrich. Co. Brit. Pat. 864.259 (1964)
-es	- OH	"
xy butane	- OH	Phillips Petroleum Co. Br. Pat. 945.851 (1964)
rie	- OH	J. Brossas, G. Clouet, Preprint DB Symposium Aberdeen (1973)
furo cyclique	- S-R-SH	J.W. Cleary US Pat. 3048.568 (1962)
sulfure	- SO <sub>3</sub> H	W.B. Reynolds US Pat. 3074.917. (1963)
encimine	- NH <sub>2</sub>	B.F. Goodrich. Co. Brit. Pat. 964.259 (1964)
-	- Cl	Phillips Petroleum Co. Br. Pat. 906 315 (1962)
nitro benzène	- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	" " " " 909 315 (1962)

Polybutadienes telechelicus (Suite)

<u>descriptions</u>	<u>Termination</u>	<u>References</u>
α-acid chloride	$-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2$	Phillips Petroleum Co. Pat 305315 (1962)
α-methyl ether	$-\text{CH}_2\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$	R.P. Zelinski, H.L. Hsieh, US Pat 3078254 (1963)
alkoxyplane	$-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $-\text{Si}(\text{OBr})_3$ $-\text{Si} \phi (\text{OCH}_3)_3$	J. Brossas, C. Pinazzi, G. Clouet, F. Clouet, Die Makromol. Chem 170 (1973) 105.
α-bis-(methyl-2-dimethyl-1) ether oxide	$-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\text{P}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}_3}}$	H.L. Hsieh. West. Ger. 1-170-645 (May 21 - 1964)

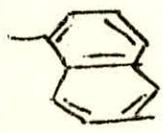
Poly isoprènes téléchéliques.

desactivant	Termination	References
alco.	-OH	J. Brassas, G. Pinazzi, F. Clouet. J. Polym. Sci. 11. (1973) 1517.
	-OH	J. Brassas, G. Clouet, Preprint D.13 Symposium Aberdeen (1973)
carboxylique	-COOH	R.P. Zelinski, G.W. Strobel, US Pat 3. 108.994 (1963) Phillips Petroleum Co. Br. Pat. 921.803 (1963)
éthylamine aldéhyde	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	R.P. Zelinski, G.W. Strobel. US Pat. 3109871 (1963)
acide sulfonique	-SO <sub>3</sub> H	W.B. Reynolds US Pat. 3074.911 (1963)
groupe thiols	-S-R-SH	J.W. Cleary US Pat. 3048.568 (1962)
d'Éthylène	-OH	E.S. Goldberg US Pat. 3055.952 (1962)
alkoxy silane	-Si(OR) <sub>3</sub> -Si(OR) <sub>2</sub>	J. Brassas, G. Pinazzi, G. Clouet, F. Clouet, Die Makromol. Chem 170 (1963) 105.

Polystyrènes terle'che'li'ques (Naphthalène - Na)

dérivés	Terminaison	Références
d'éthylène	-OH	H. Brody, D.H. Richards, M. Szwarc, Chem. Ind. London 45.1473 (1958)
ate d'Éthyle	$\begin{matrix} \text{O} \\    \\ \text{C} \end{matrix} \phi$	P. Rempp, V.I. Volkov, J. Parron. Ch. Sadron. Bull. Soc. chim. France (1960)
de Benzyle	-CH <sub>2</sub> -φ	P. Rempp, M.H. Loucheur, Bull. Soc. Union France (1958) 1497.
de Benzyle	-CH <sub>2</sub> -φ	"
d'Allyle	-CH-CH <sub>2</sub>	"
d'Allyle	-CH-CH <sub>2</sub>	"
benzène	φ	"
Aniline	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	"
phthalimide	$\begin{matrix} & \text{O} & \\ &    & \\ \text{N} & / \quad \backslash & \\ & \text{C} & \text{C} \text{H}_4 \\ & \backslash \quad / & \\ & \text{C} & \\ &    & \\ & \text{O} & \end{matrix}$	"
de succinique	$\begin{matrix} \text{O} & & \text{O} \\    & &    \\ \text{C} & - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - & \text{C} - \text{OH} \end{matrix}$	"
phthalique	$\begin{matrix} \text{O} & & \text{O} \\    & &    \\ \text{C} & - \text{C}_6\text{H}_4 - & \text{C} - \text{OH} \end{matrix}$	"
de l'acide amino benzoïque	$\begin{matrix} \text{O} \\    \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2 \end{matrix}$	M.H. Loucheur, G. Meyer. P. Rempp. Compt. Rend. 252 2552 (1962)

# Polystyrènes tétrahélicaux (Naphthalène - Na) (Suite)

désactivant	Principaux	Références
-ène	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{Cl} \end{array}$	G. Finaz, Y. Gallot, J. Parnod. P. Rempp, J. Polym. Sci. A-14 1331 (1966)
-ate d'Éthyle	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	"
-gate d'Éthyle	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	"
-onobulacée	$(\text{CH}_2)_4 \text{ Br}$	"
-ure de Thiouyle	$\begin{array}{c} \text{P} \\ \parallel \\ \text{S} - \text{Cl} \end{array}$	"
-o phthalène		D. H. Richards, D. A. Saller, Report. n° 23 / R. / 63 Ministry of Aviation G. B.
-ure de tertbutyle	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	"
-chlorhydrique	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	M. H. Gleaves, R. J. Pearce D. H. Richards, N. F. Seilly Polym. Jour. 6. 1649 (1970)

CHAPITRE II.

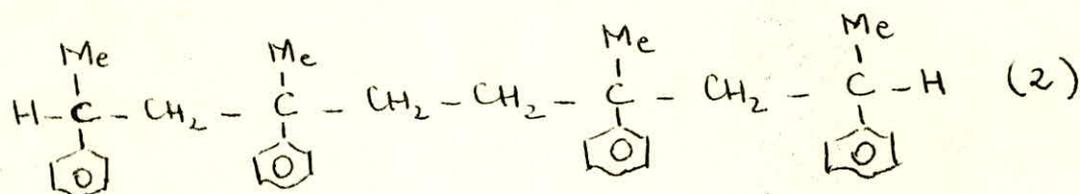
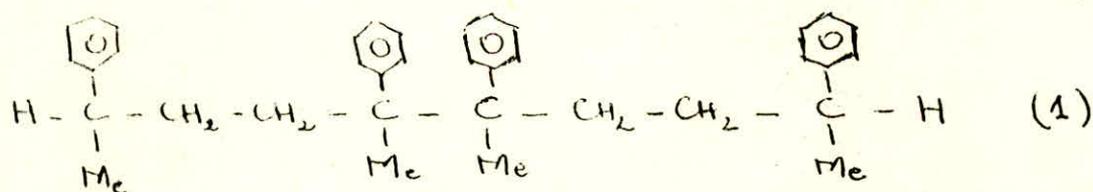
- A - APPLICATION A LA SYNTHESE DU TETRAMERE DE L'α METHYLSTYRENE

- 1 ) Synthèse du tétramère de l'α méthylstyrène :

La réaction de l'α Me Styrene avec le Na sous certaines conditions contrôlées , peut produire des dianions tetramériques .

La structure (I) du tétramère protoné fut proposée en premier lieu par SZWARC ( III.1 ) .

Cette structure fut modifiée d'après les travaux de WILLIAMS et RICHARDS ( III.2 ) ; ils proposerent la structure (2) basée sur une étude détaillée de la R M N protonique et l'analyse spectrographique de masse .



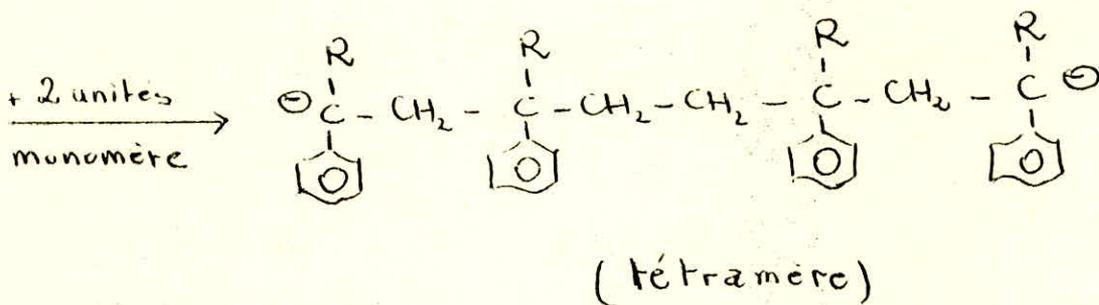
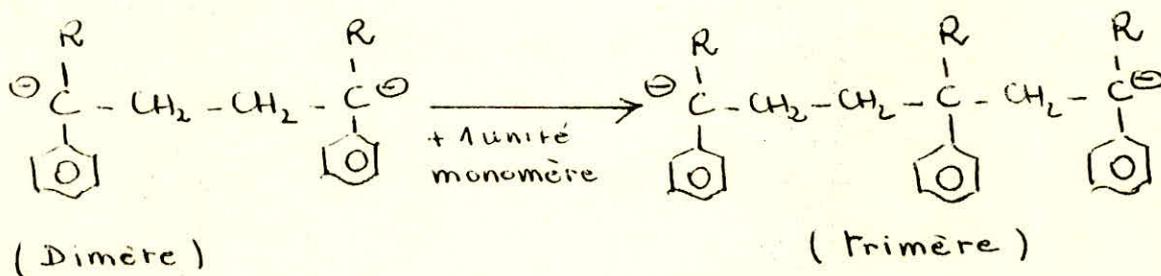
Sous certaines conditions l'α Me Styrene réagit avec les métaux alcalins pour donner un dianion dimerique qui peut être protoné pour former le 2,5 - Di,phenyl - hexane ( III.3 ) .



c) Propagation :

La réaction de propagation s'effectue par une attaque nucléophile de l'anion sur le monomère .

En effet le groupe phényle attracteur polarise la liaison C = C et fait apparaître une charge partielle positive sur le carbone en  $\beta$  par rapport au groupe aromatique , permettant ainsi l'attaque nucléophile .



- B - TECHNIQUES EXPERIMENTALES :

MISE AU POINT DE L'APPAREILLAGE

- Purification des solvants , reactifs , et préparation du Na.

- 1 ) Purification du THF ( tétrahydrofuranne )

Le THF brut est placé sur potasse en pastilles pendant plusieurs semaines . Il est distillé une première fois sur KOH puis recueilli sur  $H_2$  Ca , puis distillé une deuxième fois sur hydrure de calcium. Il est ensuite stocké sous azote ( $N_2$ ) en présence de fil de sodium ( Na ).

- 2 ) Purification du monomère : ( L'  $\alpha$  Me styrène )

L' $\alpha$  Me Styrene a été traité plusieurs fois par une solution de Na OH à 10% , puis lavée à l'eau jusqu'à pH neutre , séché sur  $Ca Cl_2$  ( 2 heures ) puis sur  $Ca H_2$  ( 12 heures ) .

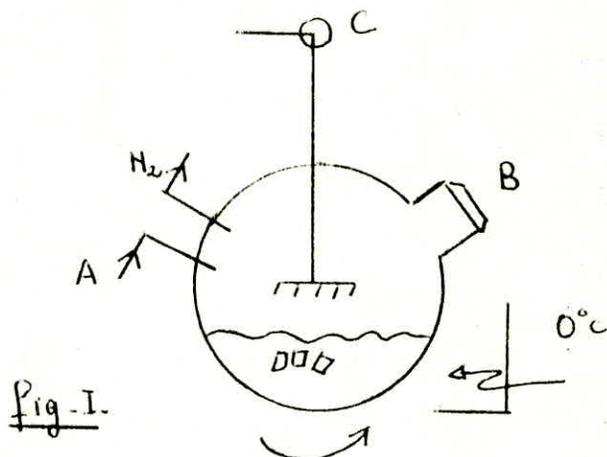
Le monomère est ensuite distillé sous pression réduite ( à une température de  $55^\circ C$  à  $60^\circ C$  ).

- 3 ) Appareillage et préparation du tétramère de l' $\alpha$  Me Styrene :

On utilise un ballon à 3 entrées - figure I. refroidi

par un mélange réfrigérant ( Alcool isopropylique - carboglace ) ce qui permet d'atteindre une température de l'ordre de  $-78^\circ C$  .

- Une burette graduée est nécessaire pour l'introduction de l'Amorceur
- L'ampoule à brome pour le monomère et le désactivant.
- $N_2$  est purifié par passage dans un four chauffé à  $400^\circ C$  .



A : Arrivée et sortie d'Azote

B : Entrée des produits

C : Robinet relié à un verre fritté permettant l'introduction

du catalyseur dans la burette .

Le ballon est passé à la flamme sous courant d'azote pour enlever toute trace d'humidité .

- On introduit 150 cc de THF fraîchement distillé

- 0,1 mole d' $\alpha$  Methyl Styrène ( 11,8 g = 13 cc  $\alpha$  Me Styrène )

- Le milieu est agité et refroidi à 0°C . ( il faut  $\frac{1}{2}$  heure pour que le système soit à cette température . )

- Par mesure de sécurité , on enlève le mélange réfrigérant pour l'introduction du sodium .

- On ajoute 2,3 g de Na coupé en petits cubes d'environ 5mm.

On prendra soin de bien laver le Na au THF .

On refroidit à nouveau puis on agite modérément pendant 2 heures .

La coloration rouge caractéristique de l'anion styrile apparait très rapidement , d'autant plus rapidement que le milieu est pur .

- 4 ) Reactions de sequençage des silanes - fonctionnalisation :

En faisant le vide ou par l'augmentation de la pression en (A) ( fermer la sortie d'azote  $N_2$  ), on transvase le tétramère ainsi préparé dans une ampoule graduee maintenue sous atmosphère de  $N_2$  - fig 2.

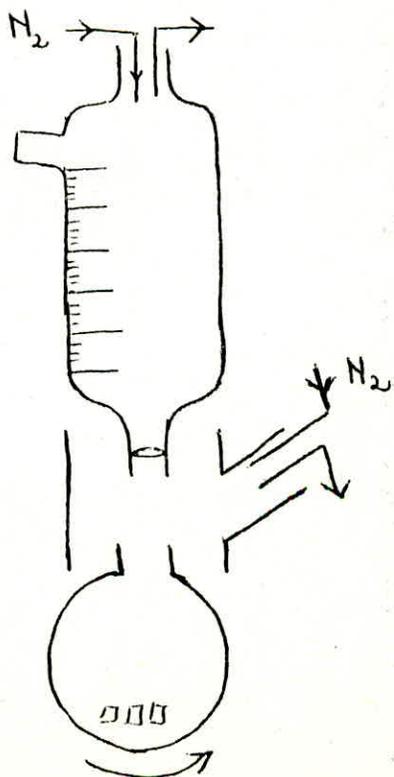
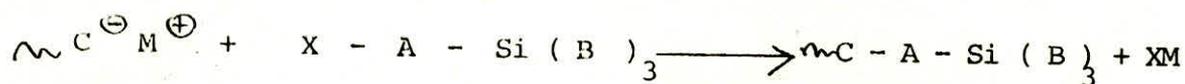


fig 2.

a) Réactions : ( Desactivation et activation carbanioniques )

Le but de l'opération est de séquencer sur une espèce carbanionique difonctionnelle un silane.

1°) Dans le cas où X est un halogène :

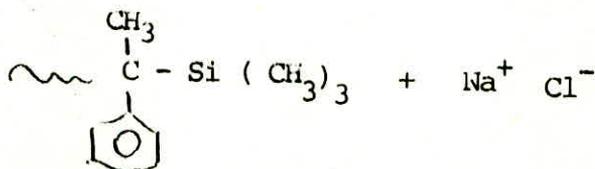
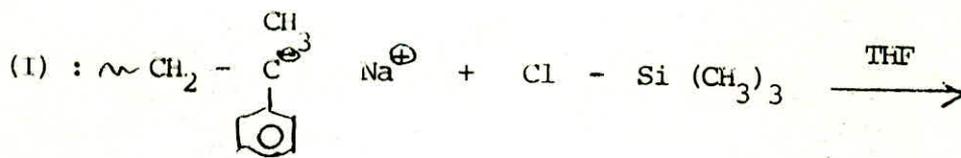


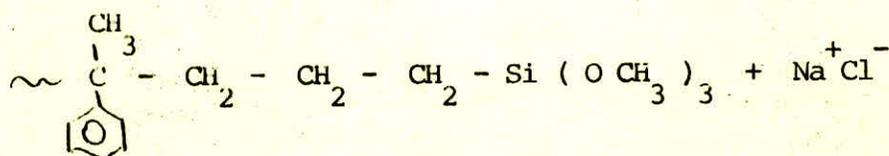
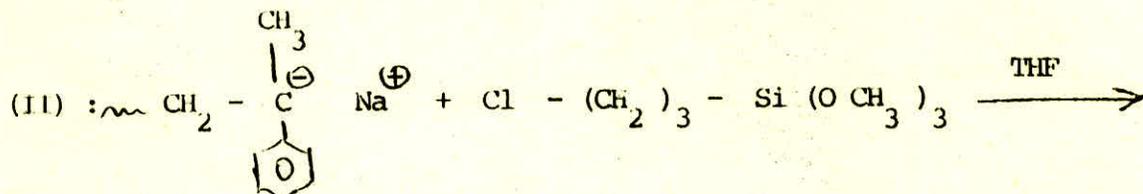
Exemples :

1<sup>er</sup>) triméthylchlorosilane  $Cl - Si(CH_3)_3$  (I)

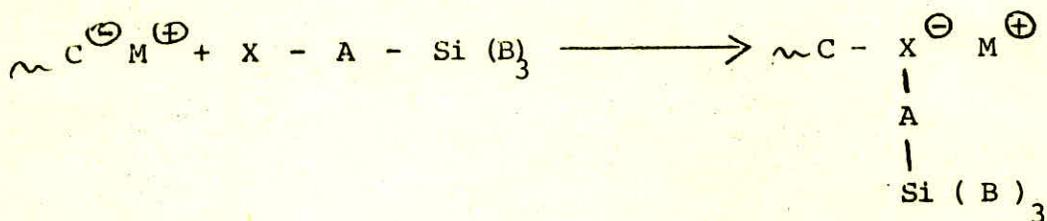
2<sup>ème</sup>)  $\gamma$  Chloropropyl triméthoxysilane

Z 6076 ( DOW CORNING ) :  $Cl - CH_2 - CH_2 - CH_2 - Si - (OCH_3)_3$  (II)



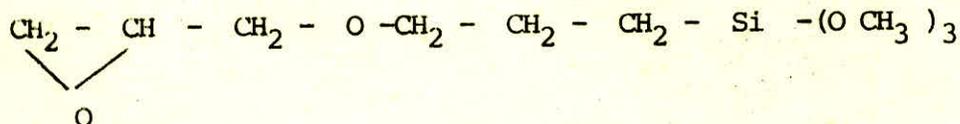


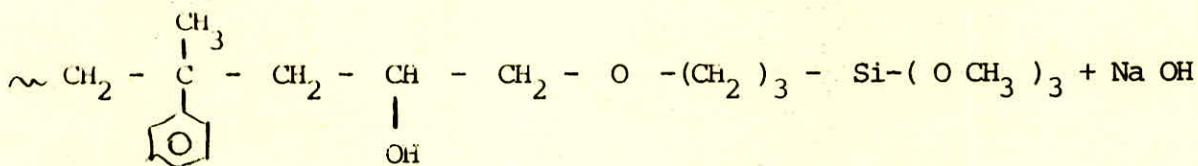
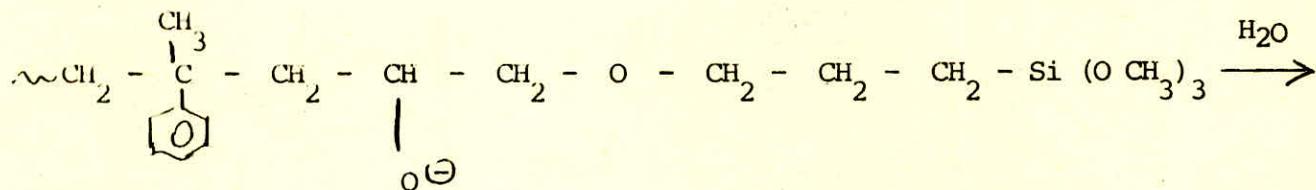
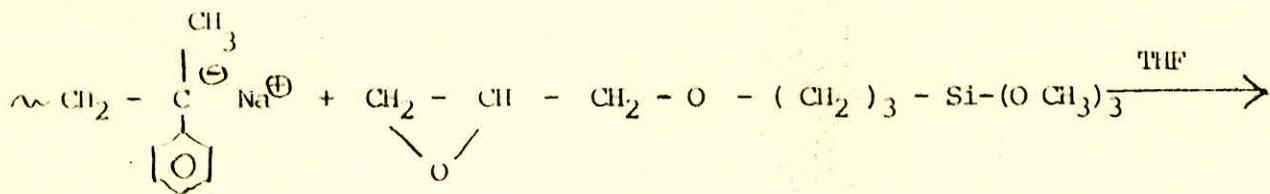
2°) Dans le cas où X est un groupement époxyde ou vinyle:



Exemples :

$\gamma$  glycidoxypropyl triméthoxysilane A 187 ( UNION CARBIDE )





b) Remarques :

1°) Dans cette étape ( séquençage de silane ) on rajoutera l'espece vivante tétramérique au produit pur ( silane ).

2°) Du fait que le tétramère de l' $\alpha$  Mestyrene est rouge vif , on pourra de ce fait faire un dosage quantitatif lorsqu'on le rajoutera au silane .

3°) Recuperation des produits séquencés :

La recuperation du produit se fait par évaporation du THF, puis par dissolution du résidu dans l'ether et lavage à l'eau pour extraire le sel . Enfin évaporation de l'ether :

N.B/: Avant la fonctionnalisation il faut purifier les silanes, notamment enlever toute trace d'eau .On s'assure par plusieurs nettoyages - lavages que le produit séquencé ne contient plus de trace de silane qui n'aurait pas réagi.

c) Calculs theoriques :

- Calcul de la concentration du tetramère,  
en déduire la concentration en espèce vivante :

1 mole de  $\alpha_4$  (tetramère) correspond à la masse  
moléculaire de 4 motifs monomères d' $\alpha$  MeStyrène :

$$4 \times 118 = 472 \text{ g.}$$

On prend 0,1 mole d' $\alpha$  MeStyrène (11,8g = 13cc  $\alpha$  MeSty.)

1 mole de  $\alpha_4$  correspond à 4 moles d' $\alpha$  MeSty :  $4 \times 118$

C (concentration correspond à 0,1 mole d' $\alpha$  MeSty : 11,8  
demandée)

$$\Rightarrow C = \frac{11,8}{4 \times 118} \times 4 = 0,025 \text{ mole de } \alpha_4$$

$$C = \underline{0,025 \text{ mole de tetramère } \alpha_4 / 150 \text{ cc de THF.}}$$

D'où la Concentration en espèce vivante :

$$C' = \underline{2 \times 0,025 = 0,05 \text{ mole.}}$$

- Calcul de la masse de Silanes utilisés :

1/ Z 6076 :  $\gamma$  Chloropropyl triméthoxy silane.

$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$  de masse  
moléculaire 198,5 g.

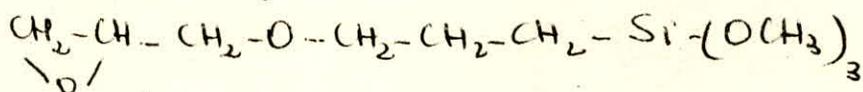
(quantité théorique de Silane 0,05 mole.)

1 mole de Z 6076 correspond à 198,5 g

$$0,05 \text{ mole} \quad \text{"} \quad \text{à } m = \frac{0,05}{1} \times 198,5$$

⇒ masse de Z 6076  $m = 9,93 \text{ g}$

-2/ A 187 = glycidoxypropyl triméthoxy silane



de masse moléculaire 236 g.

1 mole de A 187 correspond à 236 g

$$0,05 \quad \text{"} \quad \text{à } m = \frac{0,05}{1} \times 236$$

⇒ masse de A 187  $m = 11,8 \text{ g}$

Remarque :

La réaction de l'espèce vivante de couleur rouge sur silane incolore se fait mole à mole. On peut doser la réaction : à la limite une goutte d'espèce vivante réussira à faire virer la couleur incolore du silane au rouge.

- 5 ) Conclusion :

Le domaine d'application de la methode anionique est limité par des conditions à observer impérativement :

- Le milieu réactionnel doit être aprotique et exempt de fonctions électrophiles susceptibles de réagir sur les fonctions organométalliques ce qui nécessite de travailler sous vide et sous atmosphère inerte d'azote .

- La nature du monomère : seuls polymérisent anioniquement les monomères dont les substituants exercent sur la double liaison un effet inducteur négatif comme le styrène et ses dérivés , diènes ....

CHAPITRE III.

APPLICATIONS ET INTERETS INDUSTRIELS

- 1 ) Interêts industriels :

Problème de l'ensimage de fibre de verre (enrobage de la fibre de verre) en vue de sa compatibilité avec une matrice synthétique organique.

A pour but d'accroître la liaison verre - matrice dans les résines renforcées fibres de verre et de diminuer de ce fait les 3 types de rupture que l'on rencontre dans les essais de fatigue :

- Rupture de la résine
- Décollement des fibres - blanchiment
- Rupture des fibres .

Exemple : Le polyphenyl siloxane , nouvel agent d'ensimage. résulte de l'hydrolyse du phenyl trichlorosilane.

Le polyphenyl siloxane aurait des propriétés intéressantes s'il était utilisé comme revêtement ~~superficiel~~ . En particulier , il est à penser que , à la surface des fibres de verre , il pourrait assurer leur couverture par une couche organique aromatique qui pourrait permettre une certaine adhésion sur des polymères thermoplastiques et rendrait la fibre hydrofuge . De plus le revêtement devrait être thermostable et bien résister au traitement de mise en oeuvre des matériaux thermoplastiques renforcés et plus particulièrement ceux dont la mise en oeuvre nécessite une température

De plus le revêtement devrait être thermostable et bien résister au traitement de mise en oeuvre des matériaux thermoplastiques renforcés et plus particulièrement ceux dont la mise en oeuvre nécessite une température élevée.

- Propriétés de surface :

Il est bien connu que l'adhésion fibre-résine est l'une des conditions déterminantes de l'obtention d'un matériau composite de haute performance . L'adhésion étant le résultat de forces intermoléculaires agissant à l'interface , la condition nécessaire à l'obtention d'une bonne adhésion est un contact intime entre le verre et la résine , c'est à dire un mouillage parfait du verre par la résine , permettant le développement de ces forces interfaciales .

Des considérations thermodynamiques simples montrent que les propriétés de surface du polyphényl siloxane permettent d'envisager une bonne adhésion vis à vis des thermoplastiques généralement utilisés dans l'élaboration des matériaux composites à base de fibres de verre à l'exception des polyamides . Les groupements chimiques (chlorométhyle, nitro , amino ) introduits dans la macromolécule conduisent , par contre, à une diminution notable de l'énergie de surface et du caractère hydrophile.

Ces observations s'expliquent soit par une alteration importante de la structure du polymère , soit par une orientation préférentielle des groupements chimiques vers l'interface verre-resine. Le mode de dépôt du prépolymère ( en solution ou en émulsion ) pourrait avoir une influence déterminante sur l'orientation ultérieure des macro -  
- molécules à la surface du verre .

On a donc constaté que le polyphényl siloxane pouvait être utilisé comme agent de couplage dans une formule d'ensimage pour le renforcement des thermoplastiques mis en oeuvre dans des opérations d'extrusion ou bien d'injection nécessitant des températures élevées .

La possibilité de remplacement total ou partiel des agents de couplage classique de type silane , par le polyphényl siloxane pouvait être mise à profit dans de nouvelles formules d'ensimage .

Mais il est à croire qu'un polyphényl siloxane modifié par greffage de molécules du thermoplastique à renforcer devrait donner des résultats encore meilleurs et ceci serait particulièrement intéressant pour les thermoplastiques qui sont encore très insuffisants du point de vue de la résistance au choc ou à la flexion , tels que le polystyrène et surtout le polypropylène .

- 2 ) Applications industrielles :

- Synthèse de réseaux à propriétés viscoélastiques

Pour synthétiser des réseaux à propriétés viscoélastiques, il est nécessaire d'augmenter le poids moléculaire par une réaction d'extension de la chaîne et d'effectuer des pontages entre chaînes.

Pour réaliser de tels réseaux, il est essentiel que le polymère liquide possède des sites actifs à ses extrémités. Partant de ces considérations théoriques, il est possible en principe d'obtenir des réseaux qui auront des propriétés supérieures à celles obtenues par la vulcanisation classique du caoutchouc. De telles motivations entre autres sont à l'origine de nombreux travaux concernant les polymères liquides.

Les polymères téléchéliques ont un avantage sur les vulcanisats classiques. Leur vulcanisation qui s'effectue par leurs extrémités réactives, ne laisse aucune extrémité de chaîne libre. Dans un vulcanisat classique, les extrémités de chaîne ne sont pas incorporées dans le système actif du réseau et ne servent qu'à plastifier le polymère.

La longueur de chaîne entre les groupes fonctionnels d'un polymère téléchélique représentera donc la distance entre les ponts lors de la formation du réseau.

D'un autre côté les prépolymères devront posséder une viscosité relativement basse afin de faciliter le mélange entre les charges et les agents fonctionnels .

Un autre avantage des polymères téléchéliques peut résider dans le fait que les mailles du réseau final seront plus homogènes en dimension que celles d'un caoutchouc vulcanisé .

Dans ce dernier cas , il peut exister statistiquement un certain nombre de pontages voisins entre 2 mêmes chaînes créant ainsi de petites mailles . Ces petites mailles casseront les premières lors de l'élongation du réseau .

On peut donc penser que ces accidents n'existent pas dans le réseau à prépolymères liquides et que l'allongement à la rupture sera de ce fait augmenté .

CONCLUSION

L'obtention des copolymères séquencés par la méthode anionique si elle a des contraintes opératoires, n'en demeurent pas moins un moyen de synthèse des macromolécules sur mesure. De plus les produits obtenus sont homogènes en composition et de faible polydispersité.

Ces polymères sont utilisés comme liants, adhésifs, films protecteurs, produits d'impregnation pour le cuir ou le papier, produits de base pour les polyuréthanes (P U) et surtout pour la synthèse de réseaux à propriétés viscoélastiques.

B I B L I O G R A P H I E

I : J. BROSSAS ( C.N.R.S ) - Informations chimie n° 128 ( Janv. 1974.)

I-1 C.A. URANECK , H.L. HSIEH , O.G. BUCK , J. Polymer Sci. 46 (1960) 535

I.3 M; SZWARC , Adv. Polymer Sci . 2 ( 1960 ) 275

II : These de Monsieur Robert RUPPRECHT présentée à  
l'Université LOUIS PASTEUR de Strasbourg " Dimérisation anionique  
et synthèse d'alcools par addition d'oxygène " ( 1975 ).

II.1 : HARRIES , Liebigs Ann , Chem . 383 ( 1911 ) 213

II.2 : MATHEWS , STRANGE , British Patent 24.790 ( 1910 )

II.3 : SCHLENK , APPENRODT , MICHAEL , THAL , Ber. 47(1914) 473

II.4 : I.G. Farbenindustrie. A.6 British Patent 339.243 ( 1930 )

II.5 : FLORY . J.Amer . Chem . Soc . 62 ( 1940 ) 1561

II.6 : GRUB , OSTHOFF . J. Amer. Chem . Soc 77 ( 1955 ) 1405

II.7 : STAVELY Ind . Eng . Chem . 48 ( 1956 ) 778

II.8 : M. SZWARC , LEVY , MILKOVICH , J.Amer . Chem. Soc. 78(1956)2656

II.9 : SCOTT , WALKER , HANLEY , J.Amer. Chem.Soc.58(1936) 2442

II.16: S. WINDSTEIN , G.C. ROBINSON, J.Amer Chem. Soc.80(1958)169

II.18: D.J. WORS FOLD , S . BYWATER, J. Chem Soc (1960) 5234

II.19: T.E. HOGEN - ESCH, J.SMID, J.Amer.Chem.Soc.88(1966)307

J.Amer Chem.Soc.87(1965)669

II.20: T.E. HOGEN-ESCH, J.SMID, J.Amer Chem. Soc. 88( 1966 ) 318

III : Chemical Communications : " The Synthesis Of the Methylstyrene Tetramer " By D.H. RICHARDS and N.F. SCILLY. (1968) 24.

III.1: A. VRANCKEN , J. SMID , and M. SZWARC ,  
Trans . Faraday . Soc . (1962) 58 . 2036

III.2: R.L. WILLIAMS . and D.H. RICHARDS , Chem. Comm. (1967) 414

III.3: C.E FRANK , J.R. LEEBRICK , L.F. MOORMEIER ,  
J.A. SCHUBEN , and O. HOMBERG, J.org. Chem. 26 ( 1961) 307

