

## ACTIVATION ANIONIQUE PAR FORMATION DE CRYPTATES. APPLICATION A LA POLYMERISATION DU METHACRYLATE DE METHYLE

MICHEL VIGUIER\*, MARC ABADIE et F. SCHUÉ

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université des Sciences et  
Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon,  
34060 Montpellier Cedex, France

et

BERND KAEMPF

Délégué aux Relations Industrielles, 10, rue du Général Zimmer,  
6700 Strasbourg Cedex, France

(Reçu le 30 avril 1976)

**Résumé**—L'utilisation des macrohétérobicycles comme agents complexants nous a permis d'élargir le domaine d'existence des ions radicaux naphthalène aux solvants non polaires et ainsi, d'envisager de nouveaux amorceurs de polymérisation.

Ces solutions d'aromatico-alcalins cryptés ont été utilisées comme amorceurs de la polymérisation du méthacrylate de méthyle.

Les paires d'ions cryptées se caractérisent par une grande réactivité et engendrent des taux de conversion très élevés, voisins de 100% quel que soit le solvant.

Les microstructures des polyméthacrylates sont essentiellement syndiotactiques et comparables à celles obtenues en milieu polaire. D'autre part, ces microstructures sont indépendantes de la taille du cation alcalin et de la polarité du solvant. L'étude par résonance magnétique nucléaire montre que la propagation suit la loi statistique de Bernouilli. Ceci s'explique par la nature des paires d'ions cryptées mise en évidence par l'étude physicochimique.

### PARTIE THEORIQUE: INTRODUCTION

Les premiers travaux portant sur l'utilisation des métaux alcalins pour polymériser les diènes, par voie anionique datent du début du siècle [1,2]. Par la suite des études plus systématiques ont été effectuées par Ziegler et coll. [3] en 1934 et Stavely [4] à partir de 1952. Ainsi le lithium permet l'obtention de polymères stéréoréguliers, mais la réaction se faisant en phase hétérogène, les polymères présentent une forte polydispersité [4], l'amorçage s'effectuant pendant toute la durée de la polymérisation. De plus la réaction présente une période d'induction variable avec la concentration en métal [5].

L'utilisation des dérivés aromatiques des métaux alcalins est plus tardive; les premiers travaux sont l'oeuvre de Scott [6] pour polymériser le méthacrylate de méthyle et de Szwarc [7,8] pour l'isoprène. Ces dérivés aromatiques présentent, sur les métaux à l'état solide, l'avantage de former des solutions homogènes et stables. Ils peuvent être préparés avec un grand degré de pureté. Toutefois leur utilisation reste limitée aux solvants polaires. La réaction d'amorçage élucidée par Szwarc et coll. [9,10] s'effectue, dans les systèmes évoqués ci-dessus par transfert électronique au monomère, suivi d'une dimérisation donnant lieu à la formation d'une espèce difonctionnelle; ce qui peut expliquer l'intérêt suscité par ces amorceurs.

Parallèlement, Beaman [11], Foster [12,13], Wooding et Higginson [14] utilisaient la solubilité des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide pour amorcer la polymérisation du méthacrylate de méthyle et des diènes. Wilkinson et coll. [15] ainsi que Dainton et coll. [16] ont utilisé les métaux alcalins dissous dans les éthers (THF et DME) comme amorceurs anioniques. Toutefois les concentrations en métal dissous sont faibles et relativement instables. Pour accroître cette stabilité Dye et coll. [17] ont eu recours à un polyéthercyclique, le dicyclohexyl 18 couronne 6. Les diazapolycycliques synthétisés par Lehn et coll. [18] se sont révélés de bien meilleurs agents solvatants [19-23].

Devant les nouvelles possibilités ainsi offertes nous avons pensé utiliser les macrohétérobicycles pour élargir le domaine d'existence et d'application des composés aromatico-alcalins; domaine jusqu'ici limité aux solvants polaires. Le champ d'application de ce type d'amorceurs prend ainsi des dimensions nouvelles.

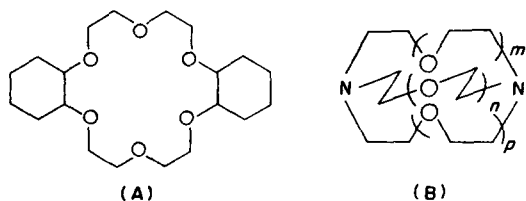
### AROMATICO-ALCALINS COMPLEXES PAR LES MACROHETEROBICYCLES

#### *Mise en solution des métaux alcalins*

A la suite des recherches sur les solutions de métaux les amines et les éthers en présence d'agents solvatants tels que les éthers couronnes (A) et les macrohétérobicycles (B).

\* A qui devra être adressée toute correspondance.

(Les composés (B) seront désignés par les valeurs des coefficients  $m$ ,  $n$  et  $p$  soit  $[mnp]$ )

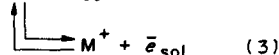
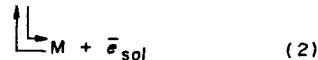
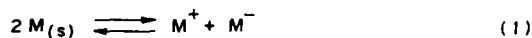


Dye et coll. [17, 21, 22] ont mis en évidence les entités suivantes:

- électron solvate  $e_s^-$
- $M^-$
- $M$  (métal monomère).

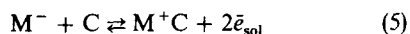
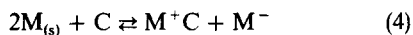
Ces entités ont été mises en évidence par spectroscopie visible et proche i.r. et par RPE.

Ces auteurs ont proposé les équilibres suivants:



L'utilisation des macrohétérobicycles a permis d'étendre le domaine de solubilité des métaux aux solvants non polaires, benzène et toluène en particulier [20].

Dans notre laboratoire Lacoste [23] a approfondi le problème de la solubilité des métaux alcalins en milieu THF en présence de (222), par des études de spectroscopie visible et proche i.r. L'addition d'un agent solvant modifie et déplace les équilibres (1–3) proposés par Dye, pour donner:



$C$  = macrohétérobicycle

$M^+C$  cation complexé par le macrohétérobicycle (cation crypté).

Ces nouveaux équilibres permettent d'expliquer l'influence du temps de contact de la solution contenant le bicycle avec le film métallique.

Cette influence du temps de contact est illustrée par la Fig. 1.

Dans le cas du potassium, pour un temps de contact très court ( $t_c < 30$  sec), on n'observe que la bande d'absorption correspondant à l'électron solvate. Quand le temps de contact augmente, apparaît la bande de l'espèce  $K^-$ .

Le temps de contact permet prédéterminer les concentrations relatives de chaque espèce.

Pour expliciter le phénomène, Lacoste introduit un rapport  $R$ :

$$R = \frac{[C]}{[M]}$$

$[C]$ : concentration en agent complexant

$[M]$ : concentration totale en métal dissous.

La valeur du rapport  $R$  diminue avec le temps de contact. Avec un temps de contact très long (1 hr), la presque totalité du macrohétérobicycle a crypté le métal. Or c'est le bicycle en excès qui est responsable du déplacement de l'équilibre (5) avec formation de l' $\bar{e}_{sol}$ . A la limite pour un temps de contact très long, la réaction se résume à l'équilibre (4) pour lequel  $R = 0,5$ .

Outre le temps de contact, Lacoste a mis en évidence l'efficacité du bicycle suivant le métal alcalin.

L'efficacité du (222) pour le sodium est nettement plus faible que pour les autres métaux alcalins.

#### Application aux composés aromatiques

(a) Conditions d'obtention. En solvant THF, les solutions de naphthalène métal sont obtenues à partir de la solution bleue de métal, par addition du naphthalène, en l'absence du film métallique. Les temps de contact utilisés pour la préparation de la solution métallique sont inférieurs à 3 min.

La valeur limite de  $R$  étant 0,5, nous avons toujours travaillé avec un excès de naphthalène en prenant  $[Naphthalène] = 2 [Macrohétérobicycle]$ . Le même

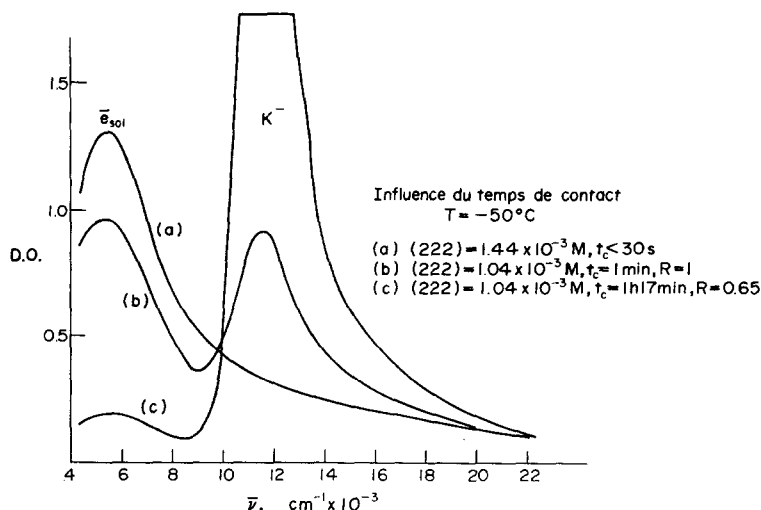
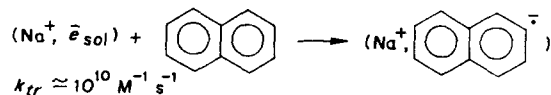


Fig. 1. Solution de potassium crypté dans le THF.

procédé a été utilisé pour la préparation des ions radicaux naphthalène dans le dioxanne.

Dans tous les cas le transfert électronique au naphthalène est très rapide comme le montre le passage de la coloration bleue de la solution métallique au vert de l'ion radical. Ce transfert de l' $e^-$  solvaté au naphthalène, mesuré par Bockrath et Dorfman [24] en milieu THF est très rapide.



La vitesse de transfert électronique de l'espèce  $M^+$  au naphthalène doit être au moins du même ordre de grandeur, bien que nous n'ayons pas de données à ce sujet.

(b) *Etude physico-chimique par spectroscopie u.v.* La Fig. 2 reproduit les spectres de l'ion radical ( $\text{Nap}^{\cdot-}$ ,  $\text{K}^+$ ) obtenu en milieu THF en l'absence et avec le bicyclic (222). L'addition du (222) provoque un déplacement bathochrome des bandes d'absorption à  $\lambda_{\text{max}} = 323 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$ . Les résultats comparés sont donnés dans le Tableau 1.

Le effet bathochrome est attribué à un accroissement de la distance interionique. L'effet observé indique une modification de la nature des paires d'ions ( $\text{Nap}^{\cdot-}$ ,  $\text{K}^+$ ) avec passage de paires d'ions intimes à des paires d'ions cryptées.

L'allure générale du spectre est conservée, on n'observe pas de bande entre 500 et 600 nm indiquant la formation de dianion [26–28].

D'autre part dans un laps de temps très supérieur à celui qui est nécessaire pour réaliser l'amorçage de la polymérisation, on n'observe pas de modification du spectre entre 400 et 500 nm. Ce qui indique, qu'il

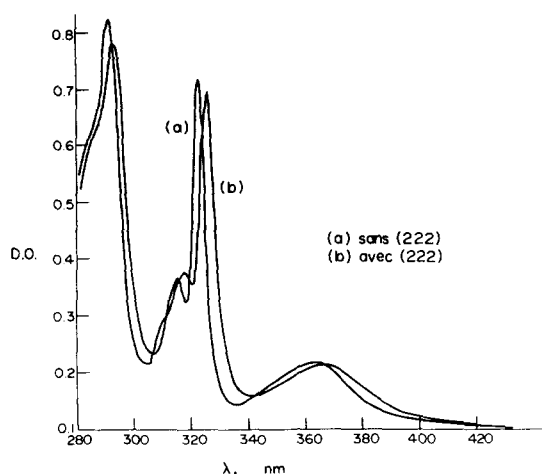
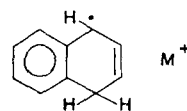


Fig. 2. Spectres u.v. du naphthalène potassium dans le THF à 25°C.

n'y a pas de désactivation rapide avec formation de l'espèce hydrogénée dont l'absorption se situe vers 440 nm [29, 30].



(c) *Etude physico-chimique par RPE.* Les spectres de l'ion radical toluène obtenus par Kaempf et coll. [20] en présence d'éther couronne ou de macrohétérobicyclic présentent une structure différente suivant l'agent solvant, Figs. 3a et 3b.

Avec le composé couronne, le spectre de l'ion radical conserve sa structure fine (5 raies) traduisant une vitesse de transfert à la molécule parente lente. L'addition du (222) provoque la coalescence du spectre en une seule raie fine. Le même phénomène a été observé pour les solutions de potassium dans le benzène.

La Fig. 4 représente le spectre du ( $\text{Nap}^{\cdot-}$ ,  $\text{K}^+$ ) en présence de composé couronne. On observe une bonne résolution des 25 raies caractéristiques de l'ion radical naphthalène, avec les constantes de couplage  $a_z = 4,8$  et  $G$  et  $a_\beta = 1,8 \text{ G}$ . Le faible élargissement des raies indique une vitesse de transfert lente avec la molécule parente.

D'autre part, on n'observe pas de couplage avec le contre ion. Il est à noter que dans le cas du cation potassium, ce couplage est toujours faible.

L'utilisation de bicyclic (222) comme agent solvant modifie le spectre RPE, avec réduction du spectre à une seule raie large 5,6 G. (Fig. 5). Ce spectre composé d'une seule raie montre une vitesse de transfert électronique à la molécule parente de naphthalène rapide.

L'évolution observée par RPE, quand on passe de l'éther couronne au bicyclic (222), traduit un changement dans la nature des paires d'ions. Dans le complexe formé par l'éther couronne, une interaction cation-anion peut intervenir. La structure du (222) réduit encore cette interaction, ce qui implique une séparation des charges plus grande.

### Conclusion

Les dérivés aromatiques des métaux alcalins, étaient jusqu'à présent obtenus uniquement en solution dans les solvants polaires. Par l'utilisation de macrohétérobicyclic, les ions radicaux du naphthalène ont pu être obtenus en milieu benzène.

Ces ions radicaux ont été mis en évidence par spectroscopie d'absorption ultra violette et par RPE. L'étude physico-chimique met en évidence la nature non intime des paires d'ions. Ces paires d'ions cryptés ont des vitesses de transfert électronique élevées et laissent prévoir une grande réactivité. Ce sont ces

Tableau 1. Maximum d'absorption du ( $\text{Nap}^{\cdot-}$ ,  $M^+$ )

$\text{Nap}^{\cdot-}$ , $\text{K}^+$ à 25°C		$\text{Nap}^{\cdot-}$ , $\text{Li}^+$ [25]		$\text{Nap}^{\cdot-}$ , $\text{Na}^+$ [25]	
sans (222)	avec (222)	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = -70^\circ\text{C}$	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = -70^\circ\text{C}$
323 nm	326	323 nm	326 nm	323 nm	326 nm
364 nm	367 nm			364 nm	369 nm

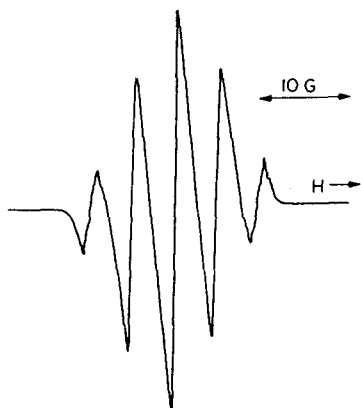


Fig. 3a. Spectre RPE du potassium dans le toluène en présence d'ether couronne à  $-70^\circ$ .

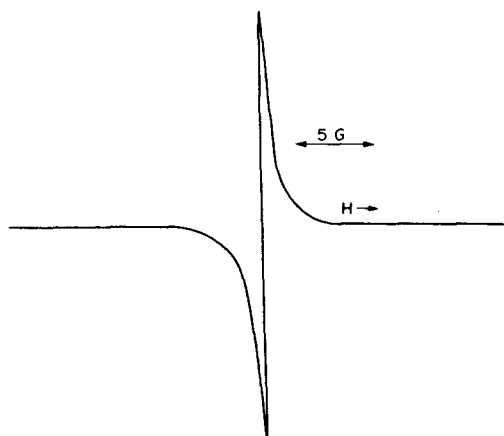


Fig. 3b. Spectre RPE du potassium crypté dans le toluène à  $-70^\circ$ .

nouveaux composés qui ont été utilisés pour amorcer la polymérisation du méthacrylate de méthyle.

#### POLYMERISATION DU METHACRYLATE DE METHYLE

##### 1. Introduction

(a) *Réactions secondaires et polydispersité.* Les études bibliographiques publiées [31–33] mettent en évidence la complexité du mécanisme de polymérisation du méthacrylate de méthyle.

Les difficultés d'interprétation proviennent des multiples réactions secondaires qui peuvent engendrer des courbes de distribution très larges [34].

De par la présence de deux groupements électrophiles, le méthacrylate de méthyle présente pour les carbanions deux réactions possibles:

- attaque du carbanion sur la double liaison vinylique (donnant lieu à la réaction de propagation);
- attaque du carbanion sur le groupement carbonyle de la fonction ester (réaction de terminaison).

Le carbanion responsable de ces deux types de réaction peut être soit l'amorceur, soit l'extrémité vivante de la chaîne polymérique en croissance.

L'importance des réactions secondaires est mise en

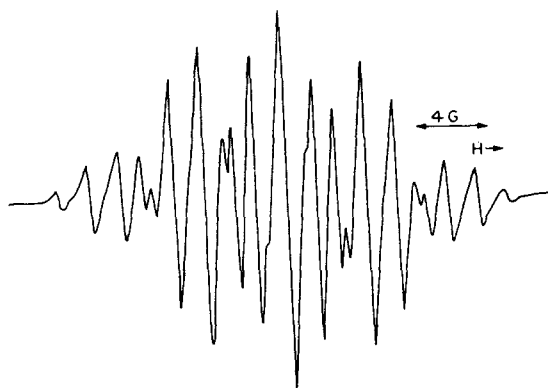


Fig. 4. Spectre RPE du naphtalène potassium en présence d'ether couronne dans le toluène à  $-70^\circ$ .

évidence par un taux de conversion partiel [35] et par la présence de méthanol dans le milieu réactionnel [36].

Les constantes de vitesse de terminaison avec le monomère étudiées par Schulz et coll. [37] en milieu THF décroissent avec la température.

Les études viscosimétriques entreprises par Trekoval et coll. [38] ont mis en évidence la réticulation résultant de l'attaque de l'extrémité vivante sur le groupement carbonyle de la chaîne du polymère.

Ces réactions de réticulation considérées comme peu importantes à basses températures dans le THF [37, 39] augmentent avec la température et le temps de réaction.

Pour expliquer les courbes de distribution larges, et l'importance des faibles masses moléculaires formées au tout début de la polymérisation, Goode [40] et Glusker [41, 42] ont proposé un mécanisme de pseudo terminaison pouvant aboutir à la désactivation de la chaîne vivante par cyclisation. Une telle cyclisation a été confirmée par Lochman et coll. [43] lors de l'oligomérisation du méthacrylate de méthyle par les esters lithioisobutiriques. Suivant la nature du solvant, des variations importantes ont été observées dans les courbes de distribution; si la polydispersité est élevée en solvant apolaire [44, 45] au contraire elle peut être très réduite dans le cas du THF [46, 47].

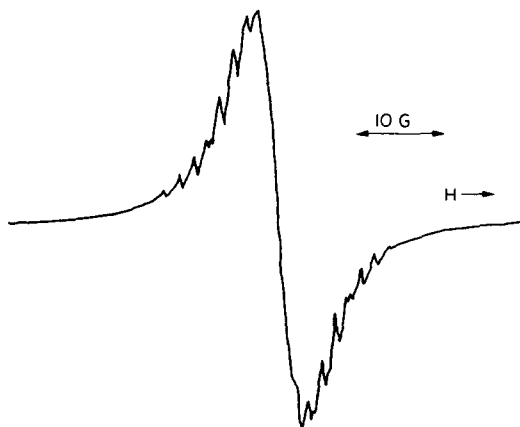


Fig. 5. Spectre RPE du naphtalène potassium crypté dans le toluène à  $-70^\circ$ .

Tableau 2. Influence du cation sur la tacticité en solvant polaire

Cation	T en °C	Iso %	Hétéro %	Syndio %	Réf.
Li <sup>+</sup>	-70	0	28	72	[53]
Na <sup>+</sup>	-70	6,3	36,3	57,4	[53]
K <sup>+</sup>	-68	7,3	56,8	36,2	[53]
Na <sup>+</sup>	-78	10	34	56	[54]
K <sup>+</sup>	-78	10	55	35	[54]

Réf. [53]: amorçage par le fluorényl métal; Réf. [54]: amorçage par le biphényl métal.

Ces résultats incitent à penser qu'outre les réactions secondaires, des différences de réactivité suivant la nature des paires d'ions de l'extrémité en croissance interviennent dans la polydispersité.

Les vitesses de propagation dans le THF à basse température [48, 49] indiquent que la constante de vitesse est multipliée par un facteur 100, quand on passe de paires d'ions à des ions libres.

$$A - 75^{\circ} \quad k_p^{\pm} \approx 100 \text{ ml}^{-1} \text{ sec}^{-1} \\ k_p^{-} \approx 4,5 \cdot 10^4 \text{ m l}^{-1} \text{ sec}^{-1}.$$

Un mécanisme tel que celui proposé par Coleman et Fox [50] permet alors d'expliquer les polydispersités.

(b) *Microstructures*. Les travaux entrepris dans ce domaine visent à relier la tacticité du polymère à la nature des paires d'ions de l'extrémité vivante.

Pour expliquer la tacticité, les différents mécanismes proposés [51, 52] font intervenir la coordination du cation métallique avec les espèces polaires présentes dans le milieu.

Tous les facteurs modifiant la solvation du cation (solvant, monomère, température) sont à l'origine des modifications de la tacticité.

En solvant peu polaire comme le toluène, l'isotacticité croît avec le caractère accepteur du cation, soit dans l'ordre  $C_4 < R_b < K < Na < Li$ ; Bovey et coll. [52] expliquent ces résultats par la solvation du cation par les groupements carbonyles.

En solvant polaire, la solvation du cation par les molécules de solvant provoque une inversion de la tacticité. Les résultats de Pascault [53] et Figueruelo [54] indiquent une augmentation de la syndiotacticité du potassium au lithium.

Une étude a montré qu'en milieu toluène [55] une

augmentation de la concentration en monomère se traduit par une augmentation de la syndiotacticité.

Les résultats de Pascault [53] et Inoue [56] mettent en lumière le rôle du facteur température en milieu polaire. Un abaissement de température favorisant la solvation de la paire d'ions, se traduit par une augmentation de la syndiotacticité.

Cette influence de la température est modulée par les possibilités de solvation de cation [49].

## 2. Resultats

(a) *Conditions expérimentales*. A la vue des résultats cités dans la littérature, le choix des conditions expérimentales joue un rôle important dans les caractéristiques de polymères obtenus.

Toutes nos expériences ont été conduites à basse température dans les limites offertes par les solvants:

-78° (mélange méthanol/carboglace) dans le THF, +25° dans le benzène et le dioxanne.

Le travail à basse température se justifie par la meilleure stabilité de l'amorceur et la limitation des réactions secondaires en cours de polymérisation.

L'addition du monomère a été faite très rapidement sous une forte agitation, en vue de réaliser une meilleure homogénéisation de la solution.

La désactivation a été faite par le méthanol.

(b) *Réaction de polymérisation*. La réaction d'amorçage est instantanée, elle se traduit par la disparition de la coloration verte de l'ion radical naphthalène. Avec l'addition du méthacrylate de méthyle, la solution devient très visqueuse et prend une coloration jaune attribuée par Wiles et Bywater [57, 58] à l'espèce vivante du méthacrylate. Le temps de réaction est inférieur à 1 min.

Tableau 3. Taux de conversion des polymérisations du méthacrylate de méthyle

Agent d'amorçage	Solvant	Température	[Monomère] en mol l <sup>-1</sup>	[Bicycle] en mol l <sup>-1</sup>	Taux de conversion
Nap Li (211)	THF	-78°	1	1,75.10 <sup>-3</sup>	80%
Nap Na (222)	THF	-78°	0,96	1,2.10 <sup>-3</sup>	95
Nap K (222)	THF	-78°	0,56	1,02.10 <sup>-3</sup>	100
Nap Rb (221)	THF	-78°	0,78	1,3.10 <sup>-3</sup>	88
Nap Cs (222)	THF	-78°	0,65	1,33.10 <sup>-3</sup>	96
Nap K (222)	Dioxanne	+25°	1,3	1,5.10 <sup>-3</sup>	78
Nap Na (221)	Benzène	+25°	0,65	1,7.10 <sup>-3</sup>	100
Nap Na (222)	Benzène	+25°	0,65	1,3.10 <sup>-3</sup>	90
Nap K (222)	Benzène	+25°	1	10 <sup>-3</sup>	87
Nap Rb (222)	Benzène	+25°	0,67	1,5.10 <sup>-3</sup>	85
Nap Cs (222)	Benzène	+25°	0,79	1,5.10 <sup>-3</sup>	94

\* [Naphtalène] > 2 [bicycle]

Tableau 4. Masses moyennes obtenues par G.P.C.—Indices de polydispersité

Agent d'amorçage	Solvant	$\overline{M}_p$	$\overline{M}_n$	$I = \overline{M}_p/\overline{M}_n$	$\overline{M}_n$ calculé
Nap Na (222)	THF	260.000	110.000	2,36	94.000
Nap Na (222)	THF	1.710.000	360.000	4,7	161.000
Nap K (222)	THF	1.120.000	120.000	9,3	109.000
Nap Cs (222)	THF	580.000	160.000	3,63	98.000
Nap K (222)	Dioxanne	780.000	130.000	6,0	
Nap Na (221)	Benzène	660.000	150.000	4,4	
Nap Na (222)	Benzène	1.410.000	220.000	6,4	
Nap K (222)	Benzène	1.830.000	240.000	7,6	
Nap Rb (222)	Benzène	320.000	90.000	3,56	

Les taux de conversion sont élevés, que la polymérisation ait lieu à température ambiante ou à basse température (Tableau 3).

(c) Détermination des masses moléculaires

*Chromatographie par perméation de gel*

Les chromatogrammes présentent une distribution large des masses moléculaire avec une traînée vers les faibles masses.

Dans deux cas, nous avons obtenu une courbe de distribution présentant deux maximums et donc des indices de polydispersité (7, 6 et 9, 3) très élevés.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 4. On n'observe pas de relation simple reliant la polydispersité des polymères à la nature de l'amorceur, de la température ou du solvant.

Les masses moyennes en nombre,  $\overline{M}_n$  sont le plus souvent supérieures aux masses calculées par la relation  $2 [M_0]/[I_0] = \overline{DP}_n$ .

Cette relation très approximative n'est utilisable que dans le cas du THF où l'on peut estimer que  $R = (222)/[\text{Métal}] \simeq 1$  pour le temps de contact utilisé.

*Diffusion de la lumière*

Les mesures ont été faites en utilisant l'acétate d'éthyl comme solvant. Nous avons déterminé les masses moyennes en poids  $\overline{M}_p$  et les rayons de giration; ces résultats se trouvent résumés dans le Tableau 5.

*Viscosimétrie*

Les mesures ont été faites à l'aide d'un viscosimètre type Ubbelohde en utilisant le benzène ou le toluène

comme solvant, avec des températures comprises entre 25° et 50°.

*Conclusion*

Diverses méthodes: (GPC), diffusion de la lumière, viscosité, ont été utilisées pour déterminer les masses moléculaires. Les résultats obtenus présentent une certaine convergence et permettent une bonne estimation.

Le Tableau 5 montre les différences dans les résultats suivant la méthode de mesure; différences liées au solvant utilisé pour les mesures:

- THF pour la G.P.C.,
- benzène et toluène pour la viscosité,
- acétate d'éthyle pour la diffusion de la lumière.

Cette influence du solvant, notée par Trekoval et coll. [61] a été attribuée à la formation d'agrégats dans les solutions.

De cette étude des masses moléculaires deux faits importants sont à mentionner, les valeurs élevées des masses et la largeur conséquente des courbes de distribution.

Les masses moléculaires élevées, compte tenu des pourcentages de conversion élevés et des réactions de terminaison toujours possibles avec un monomère polaire, dénotent une grande réactivité des extrémités de chaîne en croissance.

Pour expliquer la polydispersité, quatre hypothèses sont également probables, elles ont trait:

- aux conditions expérimentales; le monomère est additionné en un temps très court, donc un manque d'homogénéité de la solution est possible, ce

Tableau 5. Masses moléculaires obtenues par GPC, diffusion de la lumière et viscosimétrie

Agent d'amorçage	$\overline{M}_p$ G.P.C.	$\overline{M}_p$ diffusion	$\overline{M}_v$	$\rho$ en Å
Nap Li 211 /THF			12,9.10 <sup>5*</sup>	
Nap Na 222 /THF	17,1.10 <sup>5</sup>			
Nap K 222 /THF	11,2.10 <sup>5</sup>			
Nap Rb 222 /THF		4,5.10 <sup>5</sup>		365
Nap Cs 222 /THF	5,8.10 <sup>5</sup>	4,97.10 <sup>5</sup>	6,08.10 <sup>5†</sup>	342
Nap K 222 /Diox	7,8.10 <sup>5</sup>	8,23.10 <sup>5</sup>		563
Nap Na 222 /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6,6.10 <sup>5</sup>	5,77.10 <sup>5</sup>		498
Nap Na 222 /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	14,1.10 <sup>5</sup>			
Nap K 222 /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	18,3.10 <sup>5</sup>			
Nap Rb 222 /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,2.10 <sup>5</sup>	2,5.10 <sup>5</sup>	3,34.10 <sup>5†</sup>	308
Nap Cs 222 /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>			4,85.10 <sup>5†</sup>	

Coefficients K et  $\alpha$  de la relation de Mark-Houwink utilisées:

\* K = 0,71.10<sup>-4</sup>  $\alpha$  = 0,73 [59]; † K = 0,52.10<sup>-4</sup>  $\alpha$  = 0,76 [60].

phénomène étant accentué par la vitesse de propagation très rapide,

—aux réactions de terminaison avec le monomère,  
—aux réactions de branchement qui peuvent se produire en cours ou en fin de polymérisation,

—à l'amorçage de la polymérisation par le méthylate produit au cours des réactions secondaires. L'amorçage du méthacrylate de méthyle par  $\text{CH}_3\text{O}^- \text{Li}^+$  a été observé par Goode et coll. [62] en milieu  $\text{NH}_3$  liquide.

Il est possible qu'en présence d'un agent fortement solvantant comme le macrohétérobicyclic, le méthylate amorce le MMA même en solvant non polaire.

(d) *Microstructure des polymères.*

#### Détermination par R.M.N. protonique

Les valeurs des tacticités données dans le Tableau 6 sont des valeurs moyennes obtenues à partir de plusieurs courbes intégrales.

La microstructure est essentiellement syndiotactique (55%) le pourcentage de structure isotactique est faible (5-6%).

Nous obtenons donc des polymères ayant des structures polaires, et ce quelle que soit la polarité du solvant utilisé pour la polymérisation. Les microstructures obtenues en milieu benzène ou THF sont très proches.

D'autre part on n'observe pas d'influence de la nature du cation sur la microstructure. La taille de la cage du macrohétérobicyclic, pas toujours bien adaptée à la taille du cation, n'apporte pas de modification notable de structure.

Enfin on n'observe pas de variations avec la température de polymérisation, qui pourtant varie dans de grandes proportions  $-78^\circ$  (pour les réactions dans le THF) et  $+25^\circ$  (pour celles dans le benzène ou le dioxanne). Nous ne pouvons pas affirmer pour autant que la microstructure est totalement indépendante de la température.

Dans le Tableau 7, nous avons réunis des résultats obtenus dans des solvants polaires ou en présence d'agents solvatants.

Nos résultats sont très proches de ceux obtenus par Pascault [53] en milieu très polaire (HMPT).

#### Statistiques des enchaînements—Longueur des séquences

Pour préciser l'influence de la structure de la fin de chaîne sur la conformation de la molécule

entrante, nous avons calculé les probabilités de placement selon la statistique de Bernouilli et le rapport de persistance  $\rho$  [63] permettant d'évaluer la concordance ou l'éloignement d'avec cette statistique.

Les valeurs obtenues pour ces différentes expressions sont données dans le Tableau 8.

Les valeurs de  $\rho$  sont très proches de 1 qui est la valeur correspondant à la statistique de Bernouilli.

Compte tenu de l'incertitude dans la détermination des triades nous pouvons dire que la réaction de propagation suit la statistique de Bernouilli.

Un tel type de propagation du MMA en milieu polaire est admis par plusieurs auteurs [47, 55, 56].

D'autre part nous avons déterminé la longueur moyenne des séquences isotactiques et syndiotactiques, qui sont données par les relations:

$$\mu_i = \frac{2(m)}{(mr)} = \frac{2(mm) + (mr)}{(mr)}$$

$$\mu_s = \frac{2(r)}{(mr)} = \frac{2(rr) + (mr)}{(mr)}$$

Les résultats obtenus sont dans le Tableau 8. Les valeurs de  $\mu_i$  et  $\mu_s$  montrent que les polymères sont constitués de courtes séquences syndiotactiques et isotactiques. Les séquences syndiotactiques ont des longueurs moyennes doubles de celles des séquences isotactiques.

(e) *Conclusion.* De cette étude RMN nous pouvons dégager les résultats suivants:

La microstructure est (1) essentiellement syndiotactique, (2) comparable à celle obtenue en milieu polaire, (3) indépendante du solvant, (4) indépendante du cation.

La propagation suit d'autre part la loi statistique de Bernouilli.

Les différents mécanismes proposés par Cram et Kopecky [51] Bovey et coll. [52] et d'autres auteurs [55] font intervenir, pour expliquer la stéréorégularité, la solvation du cation par le monomère et par les dernières unités monomériques de la chaîne en croissance. Solvation qui fait intervenir la coordination du cation avec les doublets libres de l'oxygène des groupements carbonyles.

Or la propagation dans notre cas, suit la statistique de Bernouilli, ce qui indique qu'il n'y a pas d'effet penultième ou antipenultième sur la microstructure. Comme nous n'observons pas d'influence de l'acidité suivant les différents cations, nous pouvons en conclure qu'il n'y a pas de coordination entre le cation

Tableau 6. Microstructures des polymères

Agent d'amorçage	Solvant	T en $^\circ\text{C}$	Tacticité en %			
			i	h	s	$\rho$
Nap Li (211)	THF	$-78$	6,9	38,9	54,2	1,0
Nap Na (222)	THF	$-78$	5,9	38,9	55,1	0,97
Nap K (222)	THF	$-78$	4,8	39,4	55,8	0,94
Nap Rb (222)	THF	$-78$	6,6	39,4	54,0	0,98
Nap Cs (222)	THF	$-78$	5,3	41,9	52,8	0,92
Nap K (222)	Dioxanne	$+25$	4,8	38,5	56,7	0,95
Nap Na (221)	Benzène	$+25$	5,2	37,9	56,9	0,97
Nap Na (222)	Benzène	$+25$	6,9	37,6	55,4	1,01
Nap K (222)	Benzène	$+25$	4,6	39,7	55,6	0,93
Nap Rb (222)	Benzène	$+25$	6,3	36,8	56,9	1,01
Nap Cs (222)	Benzène	$+25$	5,4	40,6	54	0,94

Tableau 7. Tacticités des polymères en milieu polaire

Agent d'amorçage	Solvant	T en °C	Tacticité			Réf.
			i	h	s	
Butyl Li	THF	-78	4	34	62	[55]
Biphényl Na	THF	-78	10	34	56	[54]
Fluorényl Li	THF	-72,5	1	25	73	[56]
Fluorényl Na	THF	-70	6,3	36,3	57,4	[53]
Fluorényl Li	THF + glyme	-75	2,2	22,2	75,6	[53]
Biphényl Na	glyme	-70	—	10	90	[47]
Biphényl Li	glyme	-70	—	3	97	[47]
Fluorényl Li	HMPT	+12	7,5	40,0	52,5	[53]
Nap <sup>•-</sup> M <sup>+</sup> [bicycle]	THF	-78	6	39	55	nos résultats
	Benzène	+25				

et le groupement carbonyle de l'extrémité en croissance.

S'il y avait une solvation par le monomère, nous devrions observer une influence du solvant quand on passe du THF au benzène (la solvation du cation par le monomère étant concurrencée par celle du solvant). Or nous n'observons pas d'influence de la nature du solvant sur la microstructure.

Cela s'explique par la complexation du cation par le macrohétérobicycle, qui annihile toute autre solvation. La complexation du cation, supprime la précomplexation de la molécule de monomère venant s'additionner à la chaîne en croissance.

La stéréochimie de l'unité monomérique en bout de chaîne semble être déterminée au moment de l'addition de la nouvelle unité monomérique. La microstructure de la diade ainsi formée peut être conditionnée par des facteurs stériques. On peut concevoir que l'enchaînement syndiotactique est facilité par un encombrement stérique minimum.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

La réactivité très élevée des réactifs utilisés en polymérisation anionique, vis à vis des impuretés polaires (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, ...) nécessite des techniques délicates. Ces conditions rigoureuses sont obtenues par les techniques du vide mises au point par Bywater et son équipe [64] et décrites par Fetters [65] et Kaempff [66]. Ces techniques permettent une bonne reproductibilité des expériences.

##### Purification des réactifs

1. *Méthacrylate de méthyle.* Dans un premier temps, le méthacrylate de méthyle Fluka (purum) est débarrassé du stabilisant (l'hydroquinone à 0,005%).

Pour cela le monomère est traité par une solution de potasse à 10%, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. La phase organique est séchée plusieurs fois sur chlorure de calcium puis sur hydruure de calcium.

Le monomère est ensuite distillé sous pression réduite, 15 mm de mercure, sur colonne Nester-Faust en présence d'hydruure de calcium. Le distillat est recueilli sur hydruure de calcium et stocké à -30°.

Avant son utilisation, le méthacrylate de méthyle est mis sur la rampe à vide dans un ballon contenant de l'hydruure de Ca préalablement dégazé. Le monomère est dégazé plusieurs fois avant d'être prépolymérisé sur film de potassium.

2. *Solvants.* Les solvants, benzène, tétrahydrofuranne (THF) et dioxanne (DIOX) sont distillés et conservés sur la rampe à vide sur butyl lithium (cas du benzène) ou sur alliage Na - K.

##### Préparation et caractérisation de l'amorceur

1. *Préparation.* L'appareil servant à la préparation de l'amorceur et à la polymérisation est représenté sur la Fig. 6.

Les opérations se font dans l'ordre suivant:

##### 1° temps

—Distillation du métal et scellage 1,  
—distillation du solvant et scellage 2,  
—addition du bicycle en brisant le bulbe (a), par agitation, nous obtenons la solution métallique.

##### 2° temps

—Transfert de la solution dans le ballon réactionnel, à travers un verre fritté pour éliminer le métal en suspension,  
—addition du naphthalène en brisant le bulbe (b).

On obtient alors la coloration verte de l'ion radical naphthalène.

2. *Caractérisation.* Spectroscopie u.v. Les mesures ont été faites sur un appareil Varian Cary 118 C.

Tableau 8. Rapport de persistance et longueur moyenne des séquences

Agent d'amorçage	$Pm/r$	$Pr/m$	$\rho = \frac{1}{Pm/r + Pr/m}$	$Pm$	$\mu_i$	$\mu_s$
Nap Li (211)/THF	0,738	0,264	0,998	0,263	1,75	3,79
Nap Na (222)/THF	0,767	0,261	0,973	0,253	1,30	3,83
Nap K (222)/THF	0,804	0,261	0,939	0,245	1,24	3,83
Nap Rb (222)/THF	0,749	0,267	0,984	0,263	1,34	3,74
Nap Cs (222)/THF	0,798	0,284	0,924	0,262	1,23	3,52
Nap K (222)/Diox	0,800	0,253	0,949	0,240	1,25	3,95
Nap Na (221)/benzène	0,785	0,250	0,967	0,241	1,27	4,00
Nap Na (222)/benzène	0,731	0,253	1,015	0,257	1,37	3,95
Nap K (222)/benzène	0,812	0,263	0,930	0,244	1,23	3,80
Nap Rb (222)/benzène	0,745	0,245	1,010	0,247	1,34	4,09
Nap Cs (222)/benzène	0,790	0,273	0,941	0,257	1,27	3,66



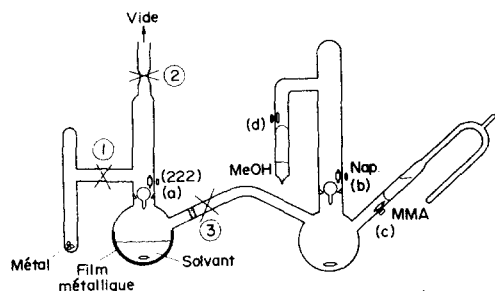


Fig. 6. Appareil de polymérisation du MMA.

### Polymérisation et caractérisation des polymères

1. **Polymérisation.** Le méthacrylate de méthyle est admis en brisant la paroi (c) (Fig. 9). L'amorçage est immédiat. La désactivation par le méthanol se fait en brisant la paroi (d).

2. **Caractérisation.**

#### (a) Masses moléculaires:

##### Chromatographie par perméation de gel

Les mesures ont été effectuées sur un appareil Waters Associates en utilisant le THF comme solvant à 35°.

L'appareil est étalonné avec des échantillons de polystyrène.

##### Diffusion de la lumière

L'appareil de mesure est un Sofica. Nous avons utilisé l'acétate d'éthyle comme solvant par suite de la valeur élevée de l'incrément d'indice (d'indice  $(dn/dc = 0,118)$ ; le solvant de référence étant le benzène.

##### Viscosimétrie

Les mesures ont été faites sur un viscosimètre automatique Sofica. Le solvant utilisé pour les mesures est le benzène à 30°.

#### (b) Microstructures

Les spectres R.M.N. ont été réalisés sur un appareil Varian Ha 100. L'orthodichlorobenzène a été utilisé, ce solvant permet de travailler à température élevée, donnant ainsi une meilleure résolution. Le tétraméthylsilane a été utilisé comme référence interne.

**Remerciements**—Ce travail de recherche a pu être réalisé grâce à l'aide matérielle de la Société Nationale de Poudres et Explosifs (Commande d'Etude 17/72/D, 13/73/D et 11/74/D) que nous remercions ici.

Nous remercions M. le Professeur J. M. Lehn et ses collaborateurs pour les discussions et conseils, ainsi que pour les produits qu'ils nous ont aimablement fournis, nous permettant de réaliser ce travail.

Nous remercions M. P. Black, du Conseil National de Recherche (Ottawa) pour les mesures de G.P.C.

### BIBLIOGRAPHIE

1. F. E. Matthews et E. H. Strange, *Brit. Pat.* 24.790 (1910).
2. C. H. Harries, *Ann.* **383**, 157 (1911).
3. K. Ziegler, F. Dersch et H. Wollthan, *Ann.* **511**, 13 (1934).
4. F. W. Stavely, *Ind. Engng. Chem.* **48**, 778 (1956).
5. F. Schué, A. Hinschberger et J. Marchal, *J. Polym. Sci. (C)*, **4**, 249 (1963).
6. N. D. Scott, U.S. Pat. 2.181.711 (1939).
7. R. Waack, A. Renbaun, J. D. Coombes et M. Szwarc, *J. Am. chem. Soc.* **79**, 2026 (1957).
8. H. Brody, M. Ladacki, R. Milkovitch et M. Szwarc, *J. Polym. Sci.* **25**, 221 (1957).
9. M. Szwarc, M. Levy et R. Milkovitch, *J. Am. chem. Soc.* **78**, 2656 (1956).
10. M. Szwarc, *Nature, Lond.* **178**, 1168 (1956).
11. R. G. Beaman, *J. Am. chem. Soc.* **70**, 3115 (1948).
12. F. C. Foster, *J. Am. chem. Soc.* **72**, 1370 (1950).
13. F. C. Foster, *J. Am. chem. Soc.* **74**, 2299 (1952).
14. N. S. Wooding et W. C. E. Higginson, *J. chem. Soc.* 1178 (1958).
15. J. L. Down, J. Lewis, B. Moore et G. Wilkinson, *Proc. chem. Soc.* 209 (1957).
16. F. S. Dainton, D. M. Wiles et A. N. Wright, *J. Polym. Sci.* **45**, 111 (1960).
17. J. L. Dye, M. C. De Backer et V. A. Nicely, *J. Am. chem. Soc.* **92**, 5226 (1970).
18. B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage et J. Blanzat, *Tetrahedron* **29**, 1629 (1973).
19. S. Boileau, B. Kaempf, S. Raynal, J. Lacoste et F. Schué, *Polym. Lett.* **12**, 211 (1974).
20. B. Kaempf, J. Raynal, A. Collet, F. Schué, S. Boileau et J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **13**, 611 (1974).
21. M. T. Lok, F. J. Tehan et J. L. Dye, *J. phys. Chem.* **76**, 2975 (1972).
22. J. L. Dye, M. T. Lok, F. J. Tehan, R. B. Coolen, N. Papadakis, J. M. Ceraso et M. De Backer, *Ber. Bunsenger, Phys. Chem.* **75**, 659 (1971).
23. J. Lacoste, F. Schué, S. Bywater et B. Kaempf, *Polym. Lett.* à paraître.
24. B. Bockrath et L. M. Dorfman, *J. phys. Chem.* **77**, 1002 (1973).
25. T. E. Hogen-Esch et J. Smid, *J. Am. chem. Soc.* **88**, 307 (1966).
26. J. Smid, *J. Am. chem. Soc.* **87**, 655 (1965).
27. A. Essel, B. Graveron, G. Merle et C. Pillot, *C.r. Acad. Sci.* **275** (C), 925 (1972).
28. E. Deboer, *Advanced Organometallic Chemistry*. Academic Press, New York, Vol. II, 115 (1964).
29. G. J. Hoijtink et P. J. Zandstra, *Molec. Phys.* **3**, 379 (1960).
30. G. V. Schulz, L. L. Bohm, M. Chmelir, G. Lohr et B. J. Schmitt, *I.U.P.A.C. Int. Symp. Macromol. Chem.* Budapest, 223 (1969).
31. S. Bywater, *Adv. Polym. Sci.* **4**, 66 (1965).
32. R. C. P. Cubbon et D. Margerison, *Progress in Reaction Kinetics* (Edited by G. Porter), Vol. 3, Chap. 9. Pergamon Press, Oxford (1965).
33. D. M. Wiles, *Structure and Mechanism of Vinyl Polymerization* (Edited by T. Tsuruta and K. F. O'Driscoll), p. 233. Marcel Dekker, New York (1969).
34. D. L. Glusker, R. A. Galluccio et R. A. Evans, *J. Am. chem. Soc.* **86**, 187 (1964).
35. W. E. Goode, F. H. Owens, R. P. Fellmann, W. H. Snyder et J. E. Moore, *J. Polym. Sci.* **46**, 317 (1960).
36. D. M. Wiles et S. Bywater, *J. phys. Chem.* **68**, 1983 (1964).
37. G. Lohr, A. H. E. Muller, V. Warzelhan et G. V. Schulz, *Makromolek. Chem.* **175**, 497 (1973).
38. J. Trekoval et P. Krotochvil, *J. Polym. Sci.* **A1**, **10**, 1391 (1972).
39. P. Rempp, V. I. Volkov, J. Parrod et C. Sadron, *Bull. Soc. chim. Fr.* **919** (1960).
40. W. E. Goode, F. H. Owens et W. L. Myers, *J. Polym. Sci.* **47**, 75 (1960).
41. D. G. Glusker, I. Lyslof et E. Stiles, *J. Polym. Sci.* **49**, 315 (1961).
42. S. Krause, L. Defonso et D. L. Glusker, *J. Polym. Sci.* **A3**, 1617 (1965).
43. L. Lochmann, M. Rodova, J. Petranek et D. Lim, *J. Polym. Sci.* **A1**, **12**, 2295 (1974).
44. T. J. R. Weakley, R. J. P. Williams et J. D. Wilson, *J. chem. Sci.* 3963 (1960).

45. D. L. Glusker, R. A. Galluccio et R. A. Evans, *J. Am. chem. Soc.* **86**, 187 (1964).
46. A. Roig, J. E. Figueruelo et E. Llano, *J. Polym. Sci.* **B3**, 171 (1965).
47. A. Roig, J. E. Figueruelo et E. Llano, *J. Polym. Sci.* **C16**, 4141 (1968).
48. I. Mita, Y. Watabe, T. Akatsu et H. Kambe, *Polym. J.* **4**, 3, 271 (1973).
49. G. Lohr, et G. V. Schulz, *Europ. Polym. J.* **10**, 121 (1974).
50. B. D. Coleman et T. G. Fox, *J. Polym. Sci.* **C4**, 345 (1964).
51. D. J. Cram et K. R. Kopecky, *J. Am. chem. Soc.* **81**, 2748 (1959).
52. W. Fowells, C. Schuerch, F. A. Bovey et F. P. Hood, *J. Am. chem. Soc.* **89**, 1396 (1967).
53. J. P. Pascault, J. Kawak, J. Golé et Q. T. Pham, *Europ. Polym. J.* **10**, 1107 (1974).
54. J. Junquera, N. Cardona et J. E. Figueruelo, *Makromolek. Chem.* **160**, 159 (1972).
55. Y. Amerik, W. F. Reynolds et J. E. Guillet, *J. Polym. Sci.* **A1**, **9**, 531 (1971).
56. Y. Inoue, R. Chujo et A. Nishioka, *Polym. J.* **1**, 13 (1971).
57. D. M. Wiles et S. Bywater, *J. Polym. Sci.* **B2**, 1175 (1964).
58. D. M. Wiles et S. Bywater, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 150 (1965).
59. S. Chinai, J. Matlack, A. Resnik et R. I. Samuels, *J. Polym. Sci.* **17**, 391 (1955).
60. W. A. Caw et R. G. Wylie, *Br. J. appl. Phys.* **12**, 94 (1961).
61. L. Lochmann, M. Rodova et J. Trekoval, *J. Polym. Sci.* **A1**, **12**, 2091 (1974).
62. W. E. Goode, Snyders et Fettes, *J. Polym. Sci.* **42**, 367 (1960).
63. B. D. Coleman et T. G. Fox, *J. Polym. Sci.* **A1**, 3183 (1963).
64. D. J. Worsfold et S. Bywater, *J. chem. Soc.* 5234 (1960).
65. L. J. Fetters, *J. Res. natn. Bur. Stand.* **A70**, 421 (1966).
66. B. Kaempf, Thèse, Strasbourg (1971).

**Abstract**—We describe the use of macroheterobicycles, for preparation of new initiators, soluble in low dielectric constant solvents and useful for anionic polymerization. We examined solutions of alkali metal-naphthalene complexes in benzene in which they are ordinarily insoluble. The new species initiated extremely rapid polymerization of methyl methacrylate. Polar structures have been deduced, accounting for the presence of extremely reactive complexed ion pairs.