



POLYMERISATION DU METHYLTHIIRANE PAR LES SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRES DES (DI)THIOACIDES: ETUDE CINETIQUE DANS LE THF

C. BONNANS-PLAISANCE,¹ G. LEVESQUE² et A. MIDRAK²

¹Laboratoire de Synthèse de Polymères Fonctionnels, URA CNRS 509, Université du Maine, avenue O. Messiaen 72017, Le Mans, France

²Laboratoire des Polymères et Interfaces, URA CNRS 480, ISMRA, avenue du Maréchal Juin, 14050, Caen, France

(Reçu le 18 février 1993; accepté le 8 mars 1993)

Résumé—La cinétique de la polymérisation du méthylthiirane amorcée par les (di)thiobenzoates d'ammonium quaternaire a été étudiée dans le THF, en fonction de différents facteurs: température, nucléophilie et concentration de l'initiateur. L'étape de propagation a été distinguée de l'étape d'amorçage qui a elle-même fait l'objet d'une étude cinétique. Nous avons montré que l'étape d'amorçage est probablement constituée de deux réactions successives: une attaque régiosélective du (di)thiobenzoate sur l'épisulfure de type SN_2 suivie de la réaction du thiolate formé sur le (thio)carbonyle.

INTRODUCTION

La polymérisation anionique des épisulfures et particulièrement du méthylthiirane (MT) a fait l'objet de très nombreux travaux. Plusieurs types d'amorceurs ont été utilisés [1]. Parmi ceux-ci les sels d'ammonium quaternaire de différents anions ont montré une réactivité supérieure à celles des sels alcalins [2, 3]. Les sels d'ammonium quaternaire du fluorène, du triphénylméthane, et du carbazole ont donné lieu à des investigations très approfondies [3, 4]. En particulier, l'étude cinétique de la polymérisation du méthylthiirane initiée par le sel de tétrabutylammonium du fluorène a montré que les valeurs élevées des constantes de propagation sur les paires d'ions et de la constante de dissociation des extrémités thiolates, sont des facteurs qui déterminent les très grandes vitesses des polymérisations amorcées par ces sels d'ammonium. Par contre, et probablement en conséquence de la valeur élevée de leur constante de dissociation, les thiolates d'ammonium quaternaire donnent des réactions de dégradation et de désactivation, contrairement aux thiolates alcalins [3].

Nous avons précédemment mis en évidence pour les sels d'ammonium quaternaire des dithioacides leur rôle d'initiateurs de la polymérisation anionique des thiiranes; les premiers résultats obtenus permettaient d'envisager un caractère vivant pour cette polymérisation [5]. Ces sels d'ammonium quaternaire de dithioacides présentent une chimiosélectivité importante vis à vis de la fonction thiirane et ont été utilisés pour amorcer la polymérisation de thiiranes fonctionnels tels que: l'hydroxyméthylthiirane [6], le mercaptométhylthiirane [7] et le (2,3-épithiopropyl-thio)éthanoate de méthyle [8] et de divers thiiranes portant des groupements à propriétés mésogènes [9]. Des polythiiranes portant en chaîne latérale différents groupes fonctionnels ont ainsi été obtenus avec des

rendements élevés, souvent même quantitatifs, ce qui permet d'envisager pour les polythiiranes des propriétés de polymères supports qui n'ont pas encore été décrites. Les polymérisations de ces divers composés ont été effectuées dans la DMF; dans ce solvant polaire les réactions de polymérisations sont généralement très rapides (inférieur à 1 min pour MT) [7] et des mesures cinétiques précises ne peuvent être entreprises. Il nous est apparu nécessaire cependant, d'étudier les aspects cinétiques et l'amorçage de la polymérisation avec les sels d'ammonium quaternaire des (di)thioacides (Schéma 1). La polymérisation du méthylthiirane a donc été étudiée dans le THF dans le présent travail. De plus, de façon à préciser le mécanisme d'amorçage une caractérisation des extrémités de chaîne s'est révélée nécessaire; elle a été réalisée plus facilement sur le poly(mercaptométhylthiirane).

PARTIE EXPERIMENTALE

La détermination des masses moléculaires a été faite par SEC sur un appareil Waters équipé de colonnes de Styragel étalonnées avec des échantillons de polystyrène, dans le THF. Les spectres u.v.-Visible ont été enregistrés sur un appareil Varian DMS 100; les mesures de cinétique ont été réalisées en cellule thermostatée par une circulation d'eau ou d'alcool à la température désirée. Les spectre i.r. ont été enregistrés sur un appareil Nicolet 5DX.

Les préparations du méthylthiirane et des sels d'ammonium quaternaire ont été effectuées selon un mode opératoire décrit dans les publications précédentes [5, 10]. Le thiobenzoate de tétraméthylammonium a été préparé dans le méthanol anhydre par réaction de l'acide thiobenzoïque commercial redistillé, sur l'hydroxyde de tétraméthylammonium commercial en quantité stoechiométrique; il a été recristallisé dans l'acétone Pf: 118°.

Les réactions de polymérisations ont été effectuées selon le mode opératoire de la référence [5]. Les polymérisations pour les mesures cinétiques ont été conduites de façon identique mais sur des volumes de solution plus importants

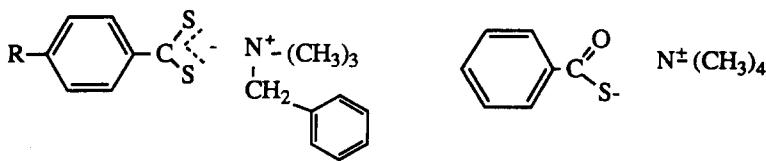
**1a** $R = H$; **1b** $R = O\text{-Me}$ **2**

Schéma 1. (Di)thiobenzoates d'ammonium quaternaire utilisés dans cette étude.

(50 ml) et le récipient a été placé dans un bain thermostaté à la température de la polymérisation; des prélèvements (1 ml) ont été effectués au cours du temps à l'aide d'une seringue à robinet; le volume prélevé a alors été introduit dans un récipient de 5 ml taré et contenant 0,5 ml d'iodure de méthyle; le polymère prélevé a été pesé après évaporation du solvant et séchage sous vide.

RESULTATS ET DISCUSSION

Etude de la polymérisation

Les résultats rassemblés dans le Tableau 1 montrent que les polymères obtenus ont des masses moléculaires importantes. L'augmentation de la concentration en amorceur s'accompagne d'une part d'une augmentation de la dispersité et d'autre part d'une augmentation du rapport $DP_n^{\text{obs}}/DP_n^{\text{théorique}}$. Ceci indique que seule une partie de l'amorceur est consommée avant la disparition complète du monomère et que la proportion d'amorceur consommée décroît quand la concentration initiale de l'amorceur est augmentée. Ces résultats sont compatibles avec une vitesse d'amorçage faible devant celle de la polymérisation. Il n'apparaît donc pas possible par cette voie de préparer des oligomères du méthylthiirane; la réaction d'un équivalent de MT et d'un équivalent de dithiobenzoate conduit à un polymère de $DP_n^{\text{obs}} = 100$: 1% seulement de l'amorceur a été utilisé dans ce cas.

Dans le Tableau 1 il apparaît de plus que pour de faibles concentrations en amorceur, les DP_n^{obs} sont plus faibles que les $DP_n^{\text{théoriques}}$. Ceci montre qu'une réaction de terminaison se produit et qu'elle est plus rapide que la polymérisation dans ce milieu; elle semble néanmoins ralentie lorsque l'on abaisse

la température, puisqu'à -20° le rapport $DP_n^{\text{obs}}/DP_n^{\text{th}} = 1$ alors qu'il ne vaut que 0,59 à -10° . Des réactions de désactivation des thiolates d'ammonium quaternaires ont déjà été observées dans la littérature [3]; les auteurs ont mis en évidence l'existence d'une réaction de désactivation des extrémités thiolates par attaque nucléophile du thiolate sur un groupement alkyl du contre-ion ammonium conduisant à des amines; ils ont cependant démontré que cette réaction est très lente et qu'elle ne perturbe pas la polymérisation dans le THF. Ils ont également montré qu'il existe une autre réaction de désactivation du thiolate donnant un sel d'ammonium quaternaire d'une espèce moins réactive que le thiolate mais non identifiée; cette désactivation a été observée plus rapide sur les hauts polymères ($DP_n = 2000$) que sur des semences ($DP_n = 200$) [3]. Ces faits sont à rapprocher de nos propres observations: il semblerait que l'on soit en présence de la même réaction de désactivation. Au cours d'une étude de la polymérisation du méthylthiirane dans la DMF [11], menée parallèlement à celle-ci, nous avons observé une désactivation du même type mais plus lente dans ce cas que la polymérisation. Nous avons donc envisagé pour ces réactions de désactivation, une attaque nucléophile des thiolates sur les solvants respectifs. Avec le THF, il se formerait donc des espèces du type $-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$, qui seraient elles-même des amorceurs de la polymérisation des thiiranes comme cela a été observé [3]; mais ces extrémités alcoolates très basiques, seraient plus facilement désactivées dans nos conditions opératoires et ne permettraient pas un réamorçage de la polymérisation comme dans la Réf. [3] (semences). Les thiolates alcalins sont des réactifs qui donnent des

Tableau 1. Polymérisation du méthylthiirane initiée par les sels d'ammonium quaternaires des dithioacides

Amorceur	$[M_0]/[\text{Am}]$	T ($^\circ\text{C}$)	Rdt (%)	DP_n	I	$DP_n/\text{DP}_n^{\text{th}}$
1a	200	20	85	597	1,24	3,0
	104	20	97	437	1,33	4,2
	46	20	97	216	1,56	4,7
	20	20	80	116	1,57	5,8
1b	1100	-10	80	657	2,33	0,59
	1500	-10	81	775	2,08	0,52
	2400	-10	68	677	2,24	0,28
	1000	-20	85	1004	1,91	1,00
	1500	-20	82	989	1,73	0,67
	1666	-20	81	1070	1,64	0,64
	2000	-20	78	935	2,21	0,47
	2400	-20	79	962	1,94	0,40

$[M_0]$ = concentration en monomère; $[\text{Am}]$ = concentration en amorceur; DP_n = degré moyen de polymérisation en nombre mesuré par SEC; DP_n^{th} = degré moyen de polymérisation en nombre calculé pour une polymérisation vivante; I = indice de polydispersité.

attaques nucléophiles sur les éthers d'aryle et de méthyle [12]; des nucléophiles très forts (magnésiens, hydrures) provoquent des ouvertures du cycle du THF par attaque nucléophile [13]; la nucléophilie très élevée des thiolates d'ammonium quaternaire peut permettre d'envisager une attaque nucléophile sur le THF; la mise en évidence de cette réaction de terminaison se poursuit actuellement au laboratoire. L'existence d'une réaction de terminaison n'est pas en contradiction avec l'obtention des extrémités trithiocarbonates par réaction des thiolates sur le CS₂ décrite dans la Réf. [5]. La concentration en centres actifs dans cette précédente expérience était supérieure (de vingt à trente fois à celles du Tableau 1 considérées ici) et a donc conduit à des polymères de DP_{obs} faible = 150; les auteurs de la Réf. [3] ont remarqué une désactivation moins rapide sur les polymères de faibles masses moléculaires: on peut donc penser que lors de l'addition de CS₂ seule une très faible fraction de centres actifs est détruite et que la réaction des thiolates restants sur le CS₂ est alors très rapide, conduisant aux extrémités trithiocarbonates identifiées.

Etude cinétique

Les cinétiques de polymérisation ont été conduites en opérant des prélèvements du milieu réactionnel à des intervalles de temps déterminés, suivis d'addition d'iodure de méthyle pour arrêter la polymérisation. Le rendement en polymère est mesuré en fonction du temps de réaction. Les mesures ont été effectuées à

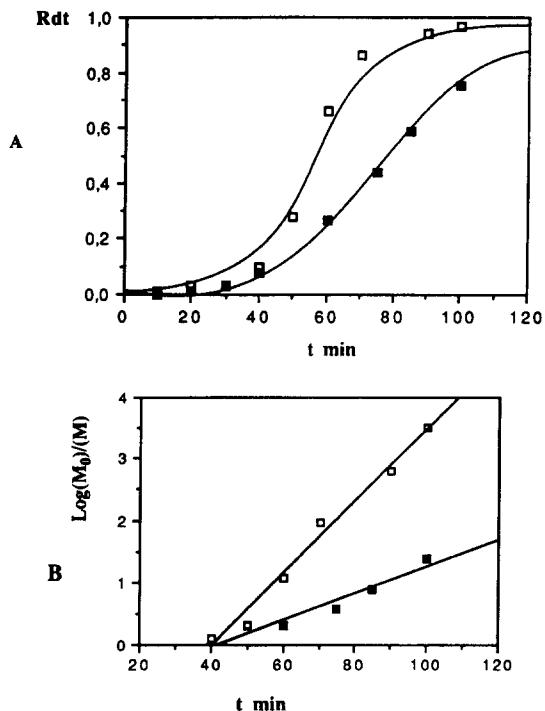


Fig. 2. Cinétique de la polymérisation du méthylthiirane (0,05 mol) amorcée par **1b** dans le THF (50 ml) à -20°: Influence de la concentration en amorceur; □: [1b] = 1,3 10⁻³ mol/l; ■, [1b] = 0,8 10⁻³ mol/l; (M_0) = concentration initiale en méthylthiirane; (M) = concentration en méthylthiirane au temps t .

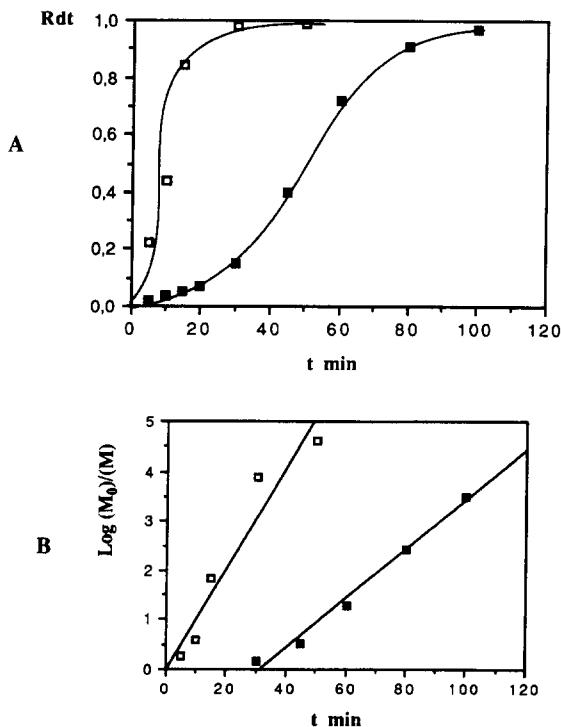


Fig. 1. Cinétique de la polymérisation du méthylthiirane (0,05 mol) amorcée par **1b** (5 · 10⁻⁵ mol) dans le THF (50 ml). Influence de la température; □, 0°; ■, -20°; (M_0) = concentration initiale en méthylthiirane; (M) = concentration en méthylthiirane au temps t .

des températures assez basses car les polymérisations sont rapides à température ambiante. Cependant au-dessous de -20° la solubilité des amorceurs dans le THF devient très faible. Les courbes obtenues montrent que la vitesse de polymérisation augmente avec la température [Fig. 1(A)], avec la concentration en amorceur [Fig. 2(A)], et avec la nucléophilie de l'amorceur [Fig. 3(A)]. On observe pour certaines une période d'induction au cours de laquelle la vitesse de polymérisation croît, jusqu'à atteindre un régime de vitesse compatible avec un ordre 1 vis à vis du monomère comme cela a été observé précédemment [14]: le tracé des courbes Log(M_0)/(M) en fonction du temps de réaction montre en effet que l'on obtient des droites après la période d'induction [Figs 1(B), 2(B), 3(B)]. Si on augmente la température [Fig. 1(A)] ou la nucléophilie de l'amorceur en utilisant le thionbenzoate [Fig. 3(A)] la période d'induction est modifiée: son existence paraît donc liée au mécanisme d'amorçage.

Amorçage

Les dithiobenzoates présentent dans l'u.v. et le visible des bandes d'absorption caractéristiques, qui peuvent permettre de suivre l'évolution de l'amorceur; il n'est pas possible de suivre cette évolution dans l'u.v. car les sulfures présentent des bandes d'absorption dans la même région et les rapports de concentration leur donnent des densités optiques supérieures. Par contre la bande $n \rightarrow \pi^*$ située dans le visible vers 520 nm permet de suivre la

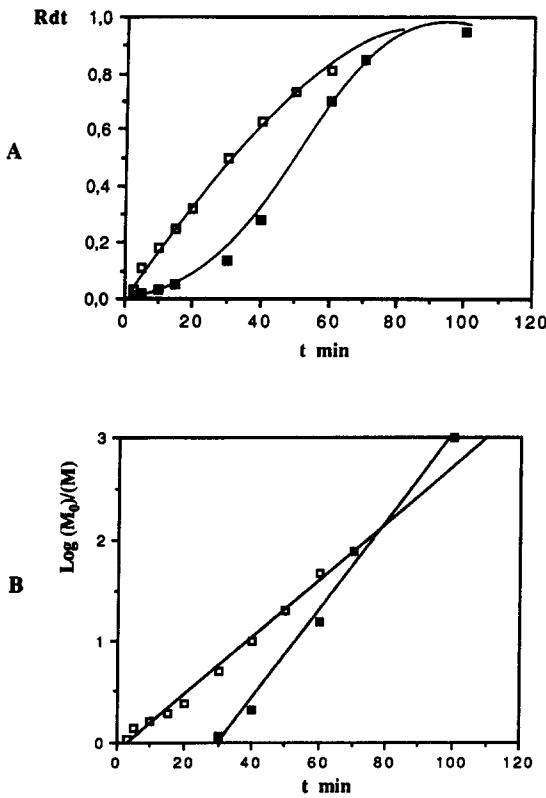


Fig. 3. Cinétique de la polymérisation du méthylthiirane ($0,05 \text{ mol}$) dans le THF (50 ml) à -20° : Influence de la nucléophilie de l'amorceur; \square , $[2]$ ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$); \blacksquare , $[1b]$ ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$); (M_0) = concentration initiale en méthylthiirane; (M) = concentration en méthylthiirane au temps t .

variation de concentration de l'amorceur. La Fig. 4 montre une étape de décroissance très rapide et importante de la densité optique suivie d'une variation faible et lente: cette décroissance est d'autant plus rapide que la température est élevée, ou que la concentration en amorceur est importante. De plus, les rendements en polymères mesurés sur des

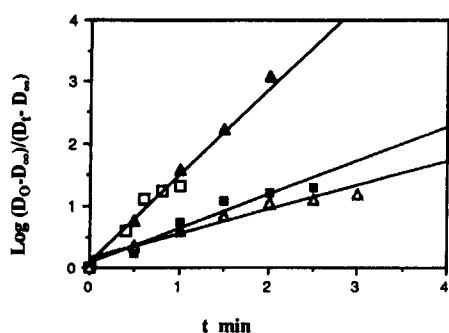


Fig. 5. Cinétique de l'amorçage de la polymérisation du méthylthiirane ($1,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) dans le THF ($1,3 \text{ ml}$); D_0 : densité optique initiale de l'amorceur; D_t : densité optique de l'amorceur au temps t ; D_∞ : densité optique au temps t_∞ . \square , 20° ; $[1a] = 0,90 \text{ mol/l}$; $k = 1,38 \text{ min}^{-1}$; \blacktriangle , 20° ; $[1a] = 0,18 \text{ mol/l}$; $k = 1,53 \text{ min}^{-1}$; \blacksquare , 0° ; $[1a] = 0,90 \text{ mol/l}$; $k = 0,55 \text{ min}^{-1}$; \triangle , -10° ; $[1a] = 0,90 \text{ mol/l}$; $k = 0,38 \text{ min}^{-1}$.

prélèvements de la solution ne deviennent appréciables qu'après la fin de cette décroissance rapide de la densité optique, comme l'indique la Fig. 4. Cette décroissance rapide semble plutôt liée à l'amorçage qu'à la "dilution" du chromophore dithiocarboxyle par polymérisation.

Les courbes situées sur la Fig. 5 montrent que dans les premiers instants de la réaction, la variation de la densité optique de l'amorceur qui est proportionnelle à sa concentration, suit une cinétique d'ordre 1 en considérant la concentration en monomère constante pendant cette période: ceci correspond à une attaque nucléophile régiosélective de type SN_2 sur le carbone primaire de l'épisulfure. Les deux cinétiques à 20° , avec des concentrations en amorceur différentes présentent la même pente aux erreurs d'expérience près. L'évaluation des constantes de vitesses à ces trois températures, permet de tracer la courbe $\log k = f(1/T)$ (Fig. 6) et de déterminer pour la réaction d'amorçage, une valeur de l'énergie d'activation: $E = 7 \text{ kcal/mol}$. Nous avons observé précédemment en étudiant la réaction des dithiobenzoates sur la thioépichlorhydrine [5] que l'ion

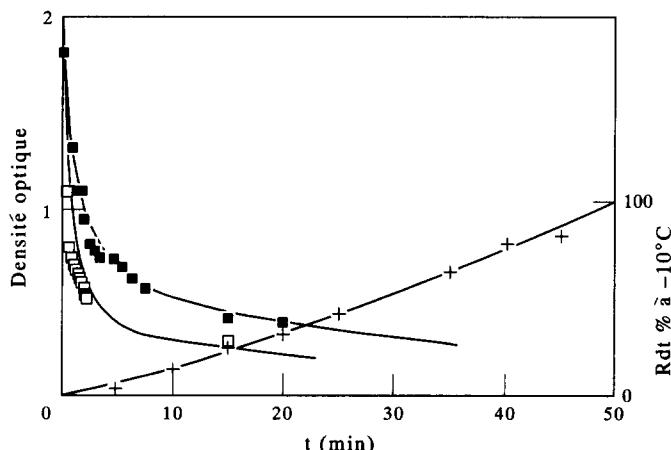


Fig. 4. Variation de la densité optique du sel $1a$ ($1,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) en présence de méthylthiirane ($1,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) dans le THF ($1,3 \text{ ml}$) à 520 nm : \square , 20° ; \blacksquare , -10° et rendement en poly(méthylthiirane) à -10° .

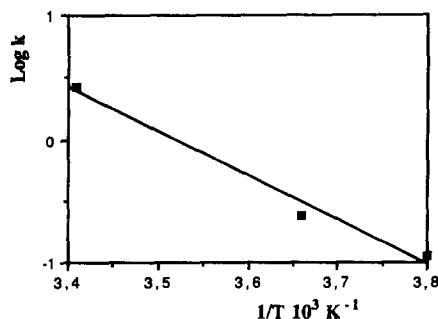


Fig. 6. Variation de la constante de vitesse d'amorçage k en fonction de la température.

thiolate obtenu par attaque régiosélective sur le méthylène de l'épisulfure, donne lui-même une attaque du groupement thiocarbonyle qui conduit à des trithioorthoesters. Il apparaît évident que le même type de réaction doit se produire au cours de l'attaque de la première molécule de méthylthiirane (Schéma 2) et que le véritable initiateur de la polymérisation est non pas l'ion dithiobenzoate mais l'ion trithioorthobenzoate. La formation de cet intermédiaire peut expliquer la rapide décroissance de la densité optique à 520 nm qui précède la propagation. Afin de confirmer ce mécanisme d'amorçage, il nous est apparu nécessaire de caractériser les extrémités (di)thiobenzoates ou trithioorthobenzoates des polymères. Des études spectroscopiques sur des solutions hautement concentrées de poly(méthylthiirane) n'ont pas donné de résultats car ces polymères ont des masses moléculaires relativement trop élevées.

Dans une étude récente, nous avons montré que la vitesse de ces polymérisations est considérablement accélérée dans la DMF, mais que même dans ce solvant le mercaptométhylthiirane (MMT) a une vitesse de polymérisation très lente par suite des transferts qui interviennent dans le cas de ce monomère [7]. Nous avons donc à partir de ce monomère préparé des oligomères dont les fonctions

thiols sont protégées (par réaction avec le bromure de butyle) afin d'éviter leur oxydation; les polymérisations conduisant à ces oligomères ont été amorcées soit par le dithiobenzoate de tétraméthylammonium soit par le thiobenzoate de tétraméthylammonium; les masses moléculaires sont faibles (dithiobenzoate: $M_n = 2960$; thiobenzoate: $M_n = 2990$; $DP \approx 16$) et une étude spectroscopique des extrémités de chaîne est envisageable. Une étude par spectroscopie de RNM ^1H ne permet pas cependant de repérer précisément les protons aromatiques (5 protons pour environ 240 protons au total). Dans le cas de l'amorçage par le dithiobenzoate, la spectroscopie i.r. ne permet pas non plus l'identification précise de la bande correspondant à la vibration $\nu \text{C=S}$ qui se trouve dans la région 1000 à 1300 cm^{-1} où sont présentes de nombreuses autres bandes [15]. Par contre, si le groupement dithioester est conservé à la suite de l'amorçage, le spectre dans le visible d'un échantillon d'oligomères devrait présenter vers 500 nm une bande d'absorption dont la densité optique est évaluée à 0,3 d'après la quantité d'amorceur utilisé, la masse moléculaire moyenne de l'échantillon et en prenant comme valeur du coefficient d'extinction molaire celle du dithiobenzoate de méthyle $\epsilon_{\text{THF}} = 102$ mesuré à 501 nm. Pour cet échantillon d'oligomères, le spectre visible ne présente aucun maximum vers 500 nm et la densité optique est inférieure à 0,03. Dans le cas des oligomères obtenus par amorçage par le thiobenzoate, le bande d'absorption du thiocarbonyle est déplacée dans l'u.v. vers 230 nm [16] et ne peut donc être observée. Par contre le spectre i.r. de ces oligomères ne présente pas de bande notable vers 1665 cm^{-1} correspondant à la vibration du carbonyle $\nu \text{C=O}$ du groupe thiobenzoate [17].

Ces résultats semblent confirmer l'absence des groupements (di)thiobenzoates aux extrémités de chaîne et donc la formation des groupements tri (di)thioorthoesters. Les deux étapes élémentaires de la réaction d'amorçage contribuent probablement au ralentissement de cette réaction par rapport à la polymérisation et à l'obtention avec ce type d'amorçage de polymères d'indice de polydispersité

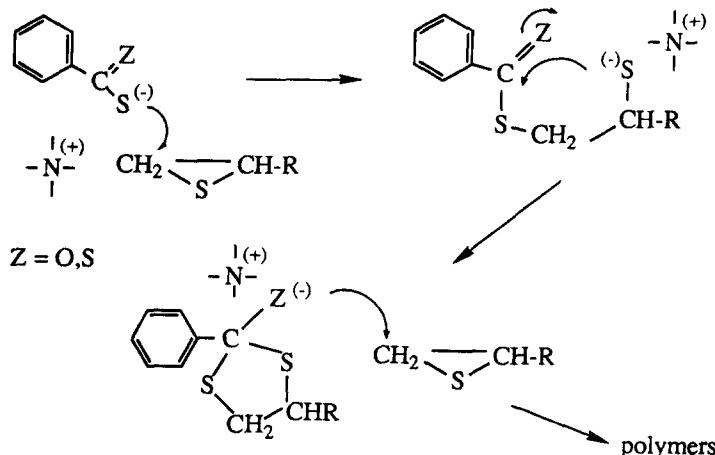


Schéma 2. Amorçage de la polymérisation des thiiranes.

élevés pour une polymérisation anionique. Nous avons cependant montré que s'il n'est pas possible d'accélérer suffisamment la réaction d'amorçage même en utilisant un amorceur plus nucléophile [8], il est possible en ralentissant la polymérisation en présence d'un solvant protique d'obtenir des polymères de distribution plus étroite [11].

CONCLUSION

L'étude que nous avons décrite a permis de distinguer au cours de la réaction de polymérisation du méthylthiirane dans le THF amorçée par les sels d'ammonium quaternaire des (di)thioacides, l'étape d'amorçage et l'étape de propagation. L'étape d'amorçage est conditionnée par la nucléophilie et la quantité de sel de dithioacide ainsi que par la température de la réaction; il semble qu'elle se décompose elle-même en deux étapes: une attaque nucléophile de type SN_2 sur l'épisulfure suivie d'une attaque nucléophile du thiolate sur le (thio)carbonyle conduisant à un anion tri(di)thioorthobenzoate qui semble être le vrai amorceur de la polymérisation. Cependant, la réaction d'amorçage reste toujours plus lente que la polymérisation et la distribution des masses moléculaires est large pour une polymérisation de type anionique. Une réaction de terminaison déjà observée par d'autres auteurs a été de nouveau mise en évidence au cours de cette étude; il semblerait cependant que dans certaines conditions opératoires i.e. des rapports de concentrations monomère/amorceur pas trop élevés ($DP_{n,th} \cong 1000$) et en abaissant la température (-20°), il soit possible de ralentir cette réaction de désactivation.

BIBLIOGRAPHIE

- P. Sigwalt et N. Spassky. *Ring Opening Polymerization*, Vol. 2, p. 603. Elsevier, London (1984).
- A. Nicco et B. Boucheron. *Eur. Polym. J.* **6**, 1477 (1970).
- G. Tersac, S. Boileau et P. Sigwalt. *Makromolek. Chem. we5SB* **46/2** (1971).
- G. Tersac, S. Boileau et P. Sigwalt. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7**, 2537 (1970).
- C. Bonnans-Plaisance et G. Levesque. *Makromolek. Chem.* **187**, 2841 (1986).
- C. Bonnans-Plaisance et G. Levesque. *Macromolecules* **22**, 2020 (1989).
- C. Bonnans-Plaisance et G. Levesque. *Polymer* **32**, 1317 (1991).
- C. Bonnans-Plaisance, S. Courric et G. Levesque. *Polym. Bull.* **28**, 489 (1992).
- C. Bonnans-Plaisance, G. Levesque et B. Pomepu. *Polym. Commun.* (acceptée à paraître).
- C. Bonnans-Plaisance, J. C. Gressier, G. Levesque et A. Mahjoub. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 91 (1985).
- C. Bonnans-Plaisance, P. Guerin et G. Levesque. Travaux en cours.
- G. C. Barrett. *Comprehensive Organic Chemistry* (édité par D. Neville Jones), Vol. 3, p. 13. Pergamon Press, Oxford (1979).
- J. Gittert. *The Chemistry of Ether Linkage*, pH 19 (édité par P. Pataé). Interscience, London (1967).
- P. Guerin, P. Hemery, S. Boileau et P. Sigwalt. *Polym. J.* **7**, 953 (1971).
- M. Janssen. *The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters* (édité par P. Pataé), p. 713. Interscience, London (1969).
- S. Scheithauer et R. Mayer. *Thio and Dithiocarboxylic Acids and Their Derivatives* (édité par A. Senning), p. 192. G. Thieme, Stuttgart (1979).
- K. Nakanishi. *Infrared Absorption Spectroscopy*, p. 47. Holden Day, San Francisco (1962).

Abstract—The kinetic study of the methylthiirane polymerization in THF initiated by quaternary ammonium (di)thiobenzoate is reported. The effects of different factors have been studied: temperature, nucleophilicity and concentration of the initiator. The propagation and initiation steps have been characterized, and a kinetic study of the initiation step is also reported. We have postulated a two-steps initiation reaction, beginning with a regioselective SN_2 reaction of the (di)thiobenzoate on the episulfure followed by the reaction of the thiolate on the (thio)carbonyl.