

N° Ordre : 3359

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX-1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par

Sébastien QUINEBECHE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : POLYMÈRES

**Suivi cinétique des polymérisations et copolymérisations
anioniques de monomères éthyléniques par
spectroscopies IR et UV-visible *in situ***

Soutenue le 30 Mars 2007

Après avis de:

M. A.H.E. MUELLER	Professeur, Université de Bayreuth - Allemagne	<i>Rapporteur</i>
M. M. VAN BEYLEN	Professeur Emérite, Université de Leuven - Belgique	<i>Rapporteur</i>

Devant la commission d'examen formée par:

M. A. SOUM	Professeur, ENSCPB	<i>Président</i>
M. A.H.E. MUELLER	Professeur, Université de Bayreuth - Allemagne	<i>Rapporteur</i>
M. M. VAN BEYLEN	Professeur Emérite, Université de Leuven - Belgique	<i>Rapporteur</i>
M. Y. GNANOU	Directeur de Recherche, CNRS, LCPO	<i>Examineur</i>
M. M. FONTANILLE	Professeur Emérite, Université Bordeaux-1	<i>Examineur</i>
M. C. NAVARRO	Responsable de Laboratoire, ARKEMA	<i>Examineur</i>

Remerciements

Ce manuscrit est l'aboutissement de trois ans de recherches menées au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO). Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Yves Gnanou, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, dans lequel j'ai pu bénéficier d'excellentes conditions de travail. Je tiens également à le remercier pour avoir dirigé mes travaux de recherches tout en m'accordant une grande autonomie et pour les nombreuses discussions scientifiques (et non scientifiques) que nous avons eu durant ces trois années.

Je souhaite remercier Monsieur Marcel Van Beylen, Professeur Emérite à l'Université de Leuven (Belgique) et Monsieur Axel Müller, Professeur à l'Université de Bayreuth (Allemagne), pour avoir accepté la charge de rapporteur et pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail. Mes remerciements vont également à Monsieur Alain Soum, Professeur à l'ENSCP, pour m'avoir fait l'honneur de bien vouloir présider mon jury de thèse.

Je tiens également à adresser mes remerciements à Monsieur Christophe Navarro, responsable de laboratoire au Groupement de Recherche de Lacq (ARKEMA), pour ces nombreux conseils, son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail.

Je souhaite remercier tout particulièrement Monsieur Michel Fontanille, Professeur Emérite à l'Université Bordeaux 1, pour m'avoir co-encadré durant ces trois années, pour ses précieux conseils, sa disponibilité et l'aide qu'il m'a apportée pour la rédaction de ce manuscrit. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je n'oublie pas de remercier les personnes qui ont collaboré de près ou de loin à ce travail : Emmanuel Ibarboure, ingénieur d'études au LCPO, pour avoir réalisé les analyses par DSC; Michel Schappacher, ingénieur de recherche au LCPO, pour son aide concernant les analyses par RMN et Christelle Absalon, Ingénieur d'études au CESAMO, pour avoir réalisé les analyses par MALDI-TOF. Je voudrais aussi adresser mes remerciements à Eric Cloutet, chargé de recherche au LCPO, pour son aide au quotidien et sa bonne humeur.

Un grand merci à tous les membres du LCPO qui ont contribué à rendre ce travail plus agréable au quotidien. Je pense en particulier à Clément et Renjith avec qui j'ai eu la chance de partager le laboratoire et qui ont dû supporter ma vision "stricte" du rangement. Je n'oublie pas Maude (encore merci pour la confection du calendrier 2006), Cyrille et Claire (vive les dimanches après-midi au Grand Crohot!), Frédéric (*alias* Flu, avec qui les discussions sont toujours animées), Julien, Anne (à nous Philadelphie!), Fumi, Nicolas, Olivier... Parmi les permanents, je tiens à remercier Mimi, Catherine et Corinne, pour leur gentillesse et leur professionnalisme.

Enfin, je voudrais remercier mes parents et mes deux frères pour m'avoir soutenu tout au long de ces années. Merci aussi à toute la bande des Rennais (Ben, Mat, Steph, Edouard, Géraldine, Seb, Claude et la dernière venue : Margaux). Pour tous ces week-ends dans la campagne de Montauban!

Merci à tous!

SOMMAIRE

I – INTRODUCTION 1**II – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

II.1 LA POLYMERISATION ANIONIQUE : METHODE PRIVILEGIEE POUR LA PREPARATION DE COPOLYMERES A BLOCS	9
II.2 POLYMERISATION ANIONIQUE DU STYRENE DANS LES SOLVANTS NON POLAIRES	9
II.2.1 Cinétique de l'étape d'amorçage par le <i>n</i>-butyllithium	9
II.2.2 Cinétique de l'étape de propagation	13
II.2.3 Réactions de terminaison et de transfert.....	17
II.3 CINETIQUE DE COPOLYMERISATION ANIONIQUE DU STYRENE ET DES DIENES DANS LES SOLVANTS NON POLAIRES.....	23
II.3.1 Homopropagation des diènes	23
II.3.2 Réactions croisées.....	25
II.3.2.a Réaction du polystyryllithium sur les diènes.....	26
II.3.2.b Réaction des polydiényllithium sur le styrène.....	27
II.4 COPOLYMERISATION DU STYRENE ET DES DIENES AVEC LE 1,1-DIPHENYLETHYLENE	29
II.4.1 Réactions du polystyryllithium et des polydiényllithium sur le 1,1-diphényléthylène	29
II.4.1.a Polystyryllithium	29
II.4.1.b Polydiényllithium	31
II.4.2 Réactivité des espèces $\sim\sim$diphénylalkyllithium	32
II.4.2.a Réaction croisée sur le styrène	32
II.4.2.b Réactions croisées sur les diènes	33
II.5 AMORCAGE DE LA POLYMERISATION ANIONIQUE DU MMA	34
II.5.1 Réactions secondaires à l'amorçage.....	34
II.5.2 Choix de l'amorceur de la polymérisation du MMA	35
II.6 SUIVI CINETIQUE DES POLYMERISATIONS PAR SPECTROSCOPIES INFRAROUGE ET UV-VISIBLE <i>IN SITU</i>	40
II.6.1 Proche infrarouge (PIR)	40
II.6.2 Moyen infrarouge (MIR)	41
II.6.2.a Suivi des polymérisations ioniques	42
II.6.2.b Suivi des polymérisations radicalaires	42
II.6.2.c Suivi des autres polymérisations	43
II.6.3 Spectroscopie UV-visible	43

III – COUPLAGE IR/UV-VISIBLE <i>IN SITU</i> : MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE
--

III.1 SUIVI DE LA CONSOMMATION EN STYRENE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE <i>IN SITU</i>	49
III.1.1 Equipement utilisé.....	49
III.1.2 Utilisation de la sonde à transmission	50
III.1.2.a Réglage du trajet optique.....	50
III.1.2.b Choix du solvant.....	51
III.1.2.c Etalonnage	52
III.1.3 Etude cinétique de la polymérisation anionique du styrène.....	52
III.1.3.a Choix des conditions expérimentales	52
III.1.3.b Détermination des ordres cinétiques et de k_p	53
III.2 DOSAGE DES CENTRES ACTIFS PAR UV-VISIBLE <i>IN SITU</i>	57
III.2.1 Equipement utilisé.....	57
III.2.2 Domaine de concentration	57
III.2.3 Détermination du coefficient d'extinction molaire du polystyryllithium..	58
III.3 HOMOPOLYMERISATION ANIONIQUE DU STYRENE DANS LES SOLVANTS NON POLAIRES	59
III.3.1 Amorçage	59
III.3.1.a Suivi <i>in situ</i> de l'étape d'amorçage.....	59
III.3.1.b Constantes de vitesse d'amorçage (k_a) et énergies d'activation	59
III.3.1.c Comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature.....	61
III.3.2 Propagation.....	61
III.3.2.a Suivi <i>in situ</i> de l'étape de propagation.....	62
III.3.2.b Constantes de vitesse de propagation (k_p) et énergies d'activation.....	64
III.3.2.c Comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature.....	65
III.3.3 Stabilité du polystyryllithium à "haute température"	66
III.3.3.a Choix de la technique	66
III.3.3.b Dans le benzène	66
III.3.3.c Dans le toluène et l'éthylbenzène	74
III.4 CONCLUSION.....	80

IV – COPOLYMERISATION DU STYRENE ET DE L'ISOPRENE
--

IV.1 COPOLYMERES A BLOCS I-b-S.....	85
IV.1.1 Suivi de l'évolution du système	85
IV.1.1.a Dans le cyclohexane.....	85
IV.1.1.b Dans les solvants aromatiques.....	87
IV.1.2 Constantes de vitesse k_{ii} et k_{is}	88
IV.1.3 Influence de la nature du solvant.....	91
IV.1.4 Influence de la température : énergies d'activation	92
IV.2 COPOLYMERES A BLOCS S-b-I.....	93
IV.2.1 Suivi de l'évolution du système	93
IV.2.2 Constantes de vitesse k_{ss} et k_{si}	94
IV.2.3 Influence de la nature du solvant.....	96
IV.2.4 Influence de la température : énergies d'activation	97
IV.3 COPOLYMERISATION STATISTIQUE DU STYRENE ET DE	
L'ISOPRENE.....	98
IV.3.1 Suivi de l'évolution du système	98
IV.3.2 Rapports de réactivité r_i et r_s	100
IV.3.3 Incorporation de l'isoprène au cours de la copolymérisation	102
IV.3.4 Températures de transition vitreuse des copolymères IS.....	103
IV.4 CONCLUSION.....	104

V – COPOLYMERISATIONS STYRENE / 1,1-DIPHENYLETHYLENE ET ISOPRENE / 1,1-DIPHENYLETHYLENE
--

V.1 MESURE DES CONCENTRATIONS EN 1,1-DIPHENYLALKYLLITHIUM	107
V.2 REACTIONS DU POLYSTYRYLLITIUM ET DU POLYISOPRENYLLITHIUM SUR LE 1,1-DIPHENYLETHYLENE	109
V.2.1 Constantes de vitesse (k_{sd}, k_{id}) et énergies d'activation	109
V.2.2 Optimisation de la préparation des copolymères S-<i>b</i>-I-DPE*	113
V.2.2.a Problématique.....	113
V.2.2.b Préparation de copolymères S- <i>b</i> -IS-DPE	113
V.2.2.c Influence d'un ligand polaire	116
V.3 ADDITION DU 1,1-DIPHENYLALKYLLITHIUM SUR LE STYRENE ET L'ISOPRENE.....	117
V.3.1 Constantes de vitesse (k_{ds}, k_{di}) et énergies d'activation	117
V.3.2 Réactivités des 1,1-diphénylalkyllithium vis-à-vis du styrène et de l'isoprène	120
V.4 COPOLYMERISATION STATISTIQUE STYRENE / 1,1-DIPHENYLETHYLENE	122
V.4.1 Copolymères SD	122
V.4.2 Copolymères S-<i>b</i>-SD	124
V.5 CONCLUSION.....	125

VI – AMORCAGE DE LA POLYMERISATION ANIONIQUE DU MMA PAR LES ESPECES 1,1-DIPHENYLALKYLLITHIUM

VI.1 PROBLEMATIQUE	129
VI.2 REACTIVITE DU 1,1-DIPHENYLALKYLLITHIUM SUR LA FONCTION ESTER.....	130
VI.2.1 Cas de l'isobutyrate de méthyle	130
VI.2.2 Cas du glutarate de diméthyle.....	136
VI.3 AMORCAGE DE LA POLYMERISATION DU MMA PAR LES ESPECES 1,1-DIPHENYLALKYLLITHIUM	137
VI.3.1 Conditions expérimentales et suivi de l'évolution du système.....	138
VI.3.2 Mesure du facteur d'efficacité (f).....	139
VI.3.2.a Suivi de la réaction par IR	139
VI.3.2.b Analyses par SEC et MALDI-TOF	141
VI.3.3 Effets de la température et du ligand	144
VI.3.4 Influence de l'ordre d'addition des réactifs	146
VI.3.5 Analyses par RMN des produits de réaction du 1,1-diphénylalkyllithium sur le MMA	148
VI.4 CONCLUSION.....	150
VII – CONCLUSION.....	151

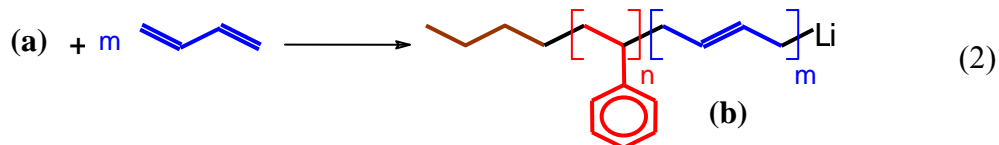
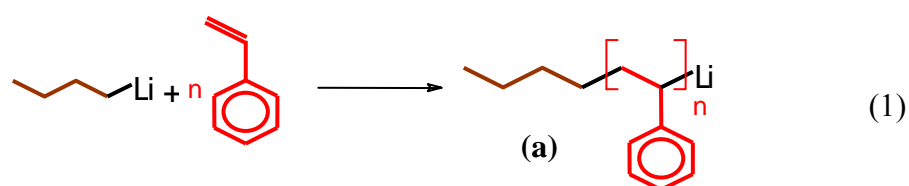
VIII – PARTIE EXPERIMENTALE

VIII.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	157
VIII.1.1 Purification des réactifs.....	157
VIII.1.1.a Les solvants.....	157
VIII.1.1.b Les monomères.....	157
VIII.1.2 Préparation des amorceurs.....	158
VIII.1.2.a <i>n</i> -butyllithium et <i>sec</i> -butyllithium.....	158
VIII.1.2.b 1,1-diphénylalkyllithium.....	158
VIII.1.3 Préparation des ligands.....	159
VIII.1.4 Montage pour le suivi cinétique des polymérisations.....	159
VIII.2 SUIVI CINETIQUE DES POLYMERISATIONS.....	160
VIII.2.1 Copolymérisation à blocs (A-<i>b</i>-B).....	160
VIII.2.2 Copolymérisation statistique (AB).....	161
VIII.2.3 Réaction équimolaire (A + B).....	162
VIII.3 TECHNIQUES DE SUIVI CINETIQUE.....	163
VIII.3.1 Spectroscopie UV-visible.....	163
VIII.3.2 Spectroscopie infrarouge.....	163
VIII.3.3 Chromatographie en phase vapeur (CPV).....	163
VIII.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	164
VIII.3.3 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	164
VIII.3.5 Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	164
VIII.3.6 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	165
VIII.3.7 Spectrométrie MALDI-TOF.....	165
IX – ANNEXES.....	167
X – REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	173

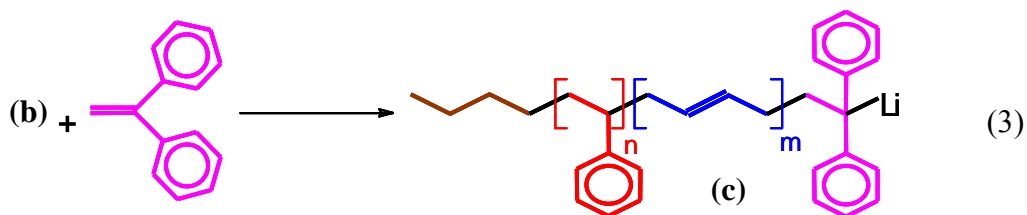
I. INTRODUCTION

Les copolymères tribloc du type ABC suscitent un intérêt grandissant sur le plan industriel. Utilisés comme additifs, ils ont la capacité de contrôler la morphologie de systèmes multiphasiques à l'échelle nanoscopique. Dans ce contexte, ARKEMA s'intéresse au poly(styrène-*b*-butadiène-*b*-méthacrylate de méthyle) appelé SBM.

Ces copolymères SBM sont préparés par voie anionique en milieu non polaire. La polymérisation du styrène est amorcée par le *n*-butyllithium (cf. Réaction 1). Après formation du bloc S, l'addition de butadiène et sa polymérisation conduisent à la formation du bloc B (cf. Réaction 2) de "microstructure" essentiellement 1-4 (>85%), dont la température de transition vitreuse est très basse.

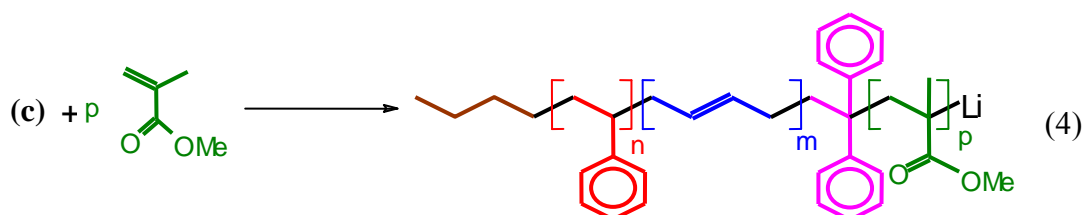


Le bloc B formé, une unité 1,1-diphényléthylène est additionnée sur le polybutadiényllithium de façon à diminuer la réactivité des espèces actives et ainsi améliorer l'efficacité de l'amorçage de la polymérisation du méthacrylate de méthyle (cf. Réactions 3 et 4). En effet, le polybutadiényllithium, très réactif, amorce la polymérisation du méthacrylate de méthyle mais aussi attaque la fonction ester du monomère, provoquant ainsi la baisse d'efficacité.



Cependant, malgré la diminution de la réactivité du carbanion, l'efficacité de l'amorçage de la polymérisation du méthacrylate de méthyle n'est jamais totale. La réaction de terminaison des espèces actives sur le carbonyle du méthacrylate de méthyle conduit à la formation de copolymères à deux blocs qui ont une influence sur les caractéristiques morphologiques et les propriétés mécaniques du matériau résultant. L'addition du 1,1-diphényléthylène sur le polybutadiényllithium et l'amorçage de la polymérisation du

méthacrylate de méthyle apparaissent donc comme des étapes cruciales de la préparation de ces triblocs.



De nombreuses solutions ont été proposées pour l'amélioration de l'efficacité. Celle retenue par ARKEMA consiste à effectuer la polymérisation en présence du 2-méthoxyéthanolate de lithium. Ce ligand polaire permet la polymérisation anionique "contrôlée" du méthacrylate de méthyle dans un solvant non polaire et à des températures compatibles avec les contraintes industrielles. Le bloc M obtenu est fortement syndiotactique et présente une température de transition vitreuse élevée.

L'éthylbenzène avait d'abord été choisi comme solvant de la polymérisation car considéré comme moins toxique que le toluène ou le benzène. Cependant, l'ordre de toxicité de ces solvants est susceptible d'être bouleversé dans un futur proche (réglementations européennes), ce qui a conduit ARKEMA à remplacer l'éthylbenzène par le toluène. Dans la famille des solvants non polaires, les hydrocarbures aliphatiques sont à exclure car ils ne solubilisent pas le poly(méthacrylate de méthyle).

Les premières préparations de SBM réalisées dans le toluène par ARKEMA, ont montré une forte proportion d'homopolystyrène et de copolymères SB en fin de polymérisation, comparées à la même réaction réalisée dans l'éthylbenzène. Les réactions de transfert au solvant étant mises en cause, une meilleure connaissance de leur cinétique et de celles des polymérisations du styrène et du butadiène dans ces solvants est nécessaire afin d'optimiser les temps de polymérisation.

Pour étudier ces polymérisations, nous avons choisi de suivre la conversion en monomère par spectroscopie infrarouge, au sein même du réacteur, par l'intermédiaire d'une sonde plongée dans le milieu réactionnel. Cette technique de suivi *in situ* permet de mesurer la concentration en monomère à tout moment de la polymérisation sans avoir à effectuer de prélèvement. Pour s'assurer du caractère "vivant" de la polymérisation, nous avons choisi de mesurer la concentration en espèces actives par spectroscopie UV-visible *in situ*.

Le butadiène étant gazeux à température ambiante, sa polymérisation implique de travailler sous pression. Notre réacteur n'étant pas conçu pour cela, l'isoprène a été choisi à la place du butadiène.

La technique a d'abord dû être mise au point. Il s'agissait d'adapter les sondes au réacteur et de déterminer les domaines de concentrations et de température permettant des mesures fiables. Ensuite, la copolymérisation à blocs du styrène et de l'isoprène a été étudiée dans le benzène, le toluène et l'éthylbenzène, afin de mieux comprendre l'influence de la nature du solvant. Il est à noter que la spectroscopie UV-visible, qui permet de mesurer la concentration des espèces actives, a été utilisée pour le suivi des réactions croisées.

Dans l'objectif d'optimiser l'étape d'addition du 1,1-diphényléthylène et après avoir montré que la technique utilisée est adaptée au suivi des polymérisations anioniques, nous l'avons utilisée pour l'étude cinétique de la copolymérisation des systèmes {styrène/1,1-diphényléthylène} et {isoprène/1,1-diphényléthylène}.

Enfin, pour mieux comprendre l'étape d'amorçage de la polymérisation du méthacrylate de méthyle, nous avons étudié, dans un premier temps, la réactivité des espèces 1,1-diphénylalkyllithium sur les esters. Dans un second temps, nous avons mis au point une méthode pour estimer le facteur d'efficacité de cette étape d'amorçage, consistant à suivre *in situ* l'addition de la première unité méthacrylate de méthyle. Cette méthode nous a permis d'évaluer l'influence de facteurs tels la température, la présence de ligand et l'ordre d'addition des réactifs, sur le bon déroulement de cette addition.

L'objectif de ces travaux était double : d'une part, nous voulions comprendre l'influence de la nature du solvant sur la cinétique de copolymérisation du styrène et des diènes et, d'autre part, nous recherchions comment augmenter le facteur d'efficacité de l'amorçage de la polymérisation du méthacrylate de méthyle lors de la préparation des SBM.

Nous allons tout d'abord présenter une revue des études précédemment réalisées sur :

- la polymérisation et la copolymérisation du styrène et des diènes amorcées par le butyllithium dans les solvants non polaires;
- la copolymérisation anionique des systèmes {styrène/1,1-diphényléthylène} et {diène/1,1-diphényléthylène} dans les solvants non polaires;
- l'amorçage de la polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle.

II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1 LA POLYMERISATION ANIONIQUE : METHODE PRIVILEGIEE POUR LA PREPARATION DE COPOLYMERES A BLOCS.....	9
II.2 POLYMERISATION ANIONIQUE DU STYRENE DANS LES SOLVANTS NON POLAIRES.....	9
II.2.1 Cinétique de l'étape d'amorçage par le <i>n</i>-butyllithium.....	9
II.2.2 Cinétique de l'étape de propagation.....	13
II.2.3 Réactions de terminaison et de transfert	17
II.3 CINETIQUE DE COPOLYMERISATION ANIONIQUE DU STYRENE ET DES DIENES DANS LES SOLVANTS NON POLAIRES	23
II.3.1 Homopropagation des diènes	23
II.3.2 Réactions croisées.....	25
II.3.2.a Réaction du polystyryllithium sur les diènes	26
II.3.2.b Réaction des polydiényllithium sur le styrène	27
II.4 COPOLYMERISATION DU STYRENE ET DES DIENES AVEC LE 1,1-DIPHENYLETHYLENE.....	29
II.4.1 Réactions du polystyryllithium et des polydiényllithium sur le 1,1-diphényléthylène	29
II.4.1.a Polystyryllithium.....	29
II.4.1.b Polydiényllithium.....	31
II.4.2 Réactivité des espèces $\sim\sim$-diphénylalkyllithium	32
II.4.2.a Réaction croisée sur le styrène.....	32
II.4.2.b Réactions croisées sur les diènes	33
II.5 AMORCAGE DE LA POLYMERISATION ANIONIQUE DU MMA	34
II.5.1 Réactions secondaires à l'amorçage	34
II.5.2 Choix de l'amorceur de la polymérisation du MMA.....	35
II.6 SUIVI CINETIQUE DES POLYMERISATIONS PAR SPECTROSCOPIES INFRAROUGE ET UV-VISIBLE <i>IN SITU</i>.....	40
II.6.1 Proche infrarouge (PIR).....	40
II.6.2 Moyen infrarouge (MIR).....	41
II.6.2.a Suivi des polymérisations ioniques.....	42
II.6.2.b Suivi des polymérisations radicalaires.....	42
II.6.2.c Suivi des autres polymérisations.....	43
II.6.3 Spectroscopie UV-visible	43

II.1. LA POLYMERISATION ANIONIQUE : METHODE PRIVILEGIEE POUR LA PREPARATION DE COPOLYMERES A BLOCS

La polymérisation anionique est utilisée depuis le début du XX^{ème} siècle dans la préparation de caoutchoucs synthétiques à partir de diènes. Cette méthode de polymérisation s'est considérablement développée ces 50 dernières années depuis la découverte, par Szwarc, de la pérennité des espèces propagatrices de la polymérisation du styrène amorcée par le naphthalène-sodium^[1,2]. Szwarc a montré que l'addition supplémentaire de monomère dans le milieu, en fin de réaction, alimente les chaînes polymères en croissance. En absence de réaction de transfert ou de terminaison, la polymérisation anionique est alors qualifiée de "vivante". Ce caractère "vivant", conjugué à une étape d'amorçage courte devant la durée de la polymérisation et d'une efficacité proche de l'unité, permet un contrôle précis des masses molaires et de leur distribution.

La polymérisation anionique, en particulier celles du styrène et des diènes amorcées par un alkylolithium, est une méthode privilégiée pour la préparation de copolymères à blocs dont les variables structurales influençant les propriétés du polymère, sont contrôlées^[3-10]. Ces variables peuvent être la masse molaire, la polymolécularité, mais également la composition, la microstructure, la tacticité et la topologie.

II.2. POLYMERISATION ANIONIQUE DU STYRENE DANS LES SOLVANTS NON POLAIRES

II.2.1. Cinétique de l'étape d'amorçage par le n-butyllithium

Worsfold et Bywater ont été les premiers à mener une étude complète de la cinétique de polymérisation du système {styrène/*n*-butyllithium/benzène}^[11]. Pour mesurer la vitesse d'amorçage, ils ont suivi la polymérisation par spectroscopie UV-visible. Le polystyryllithium généré au cours de l'étape d'amorçage présente un maximum d'absorption à 335 nm et le styrène absorbe à 291 nm. La spectroscopie UV-visible permet alors d'obtenir l'évolution des concentrations en monomère et en chaînes amorcées en fonction du temps (cf. Figure II.1).

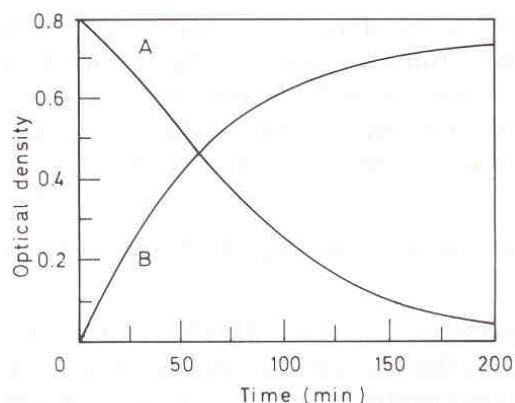


Figure II.1 : cinétique d'amorçage de la polymérisation du styrène par le *n*-butyllithium dans le benzène (spectroscopie UV-visible)^[11].

Courbe A : consommation du styrène (291 nm).
 Courbe B : apparition du polystyryllithium (335 nm).

La courbe B met en évidence une augmentation de la concentration en polystyryllithium avec le temps jusqu'à l'atteinte d'une valeur maximale qui reste constante dans le temps. Ceci illustre la stabilité de ces espèces et donc le caractère "vivant" de la polymérisation^[7]. Il est à noter que l'amorçage a lieu sans période d'induction, contrairement à ce qui a été constaté avec le système {styrène/*n*-butyllithium/cyclohexane} (*vide infra*).

Worsfold et Bywater ont mesuré la vitesse initiale d'amorçage à partir de la pente initiale de la courbe B. Pour des raisons évidentes, cette mesure se fait sur cette partie de la courbe car, lorsque l'amorçage est plus avancé, les chaînes lithiées formées tendent à s'agréger avec l'amorceur^[12,13], affectant ainsi sa réactivité. A partir de ces résultats, ils ont pu établir un ordre cinétique en monomère égal à l'unité et en amorceur égal à 1/6, ordres confirmés par d'autres travaux^[14,15].

Worsfold et Bywater relie cet ordre fractionnaire égal à 1/6, au degré d'agrégation du *n*-butyllithium (n = 6) et proposent le schéma suivant pour la réaction d'amorçage :



Autrement dit, seule l'espèce unimère (*n*-BuLi) peut réagir avec le monomère et cette espèce unimère est en équilibre dynamique avec les espèces hexamères représentant la quasi-totalité du *n*-butyllithium présent dans le milieu.

La vitesse d'amorçage s'écrit alors :

$$V_a = k_{a \text{ abs}} (K_d/6)^{1/6} [n\text{-BuLi}]^{1/6} [S] \quad (3)$$

$k_{a \text{ abs}}$ étant la constante de vitesse absolue d'amorçage et

K_d la constante d'équilibre de désagrégation des espèces hexamères.

Les vitesses d'amorçage mesurées pour différentes concentrations en monomère et en amorceur permettent de calculer la constante de vitesse de l'étape d'amorçage, $k_a = k_{a \text{ abs}} (K_d/6)^{1/6}$, à une température donnée (cf. Tableau II.1).

Tableau II.1 : constante de vitesse de l'étape d'amorçage de la polymérisation du styrène par le *n*-butyllithium dans le benzène^[11].

T (°C)	k_a (L ^{1/6} .mol ^{-1/6} .s ⁻¹)
10	0,24. 10 ⁻⁵
20	0,78. 10 ⁻⁵
30	2,33. 10 ⁻⁵

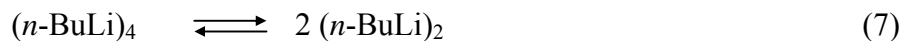
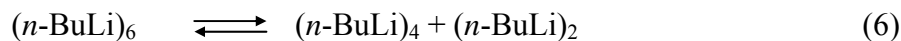
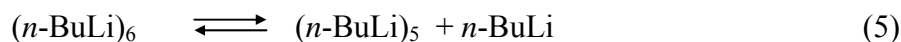
A partir des valeurs du tableau II.1, la loi d'Arrhenius (cf. Equation 4) permet de calculer l'énergie d'activation apparente de l'étape d'amorçage, soit 75,2 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est la somme de l'énergie nécessaire à la désagrégation du *n*-butyllithium hexamère en espèces unimères et de l'énergie d'activation de la réaction entre l'espèce unimère et le monomère.

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

Lors de l'étude de la réaction d'amorçage de la polymérisation du styrène par le *sec*-butyllithium ($n = 4$) dans le benzène^[16], Bywater et Worsfold ont établi un ordre cinétique en amorceur égal à 1/4. A nouveau, l'ordre cinétique est égal à l'inverse du degré d'agrégation. Autrement dit, comme pour le *n*-butyllithium, l'amorçage par le *sec*-butyllithium a lieu grâce aux espèces unimères réactives en équilibre avec les espèces tétramères agrégées non réactives (ou de réactivité négligeable).

Mais cette interprétation de Bywater et Worsfold généralisée aux alkylolithiums, a été critiquée par différents groupes^[10,17]. Ces derniers jugeaient l'énergie d'activation de l'étape d'amorçage déterminée pour le système {styrène/*n*-butyllithium/benzène} (75,2 kJ.mol⁻¹) beaucoup trop faible pour inclure l'enthalpie de désagrégation de (*n*-BuLi)₆ suivant l'équilibre (1), estimée par calculs théoriques à plus de 400 kJ.mol⁻¹ [18]. Cependant, ces mêmes calculs

ont montré qu'une désagrégation partielle (cf. Equilibre 5) ou par étape (cf. Equilibres 6 à 8) de $(n\text{-BuLi})_6$ était une alternative possible pour interpréter les résultats de Worsfold et Bywater.



La cinétique de l'étape d'amorçage est différente dans les solvants aliphatiques. Bywater et Worsfold^[16] ont montré, que contrairement au cas des solvants aromatiques, une période d'induction est observée lorsque la polymérisation du styrène amorcée par le *sec*-butyllithium a lieu dans des solvants aliphatiques tel le cyclohexane (cf. Figure II.2). D'autres auteurs ont obtenu des résultats similaires avec les systèmes {styrène/*n*-BuLi}^[19], {butadiène/*n*-BuLi}^[19] et {isoprène/*n*-BuLi}^[20].

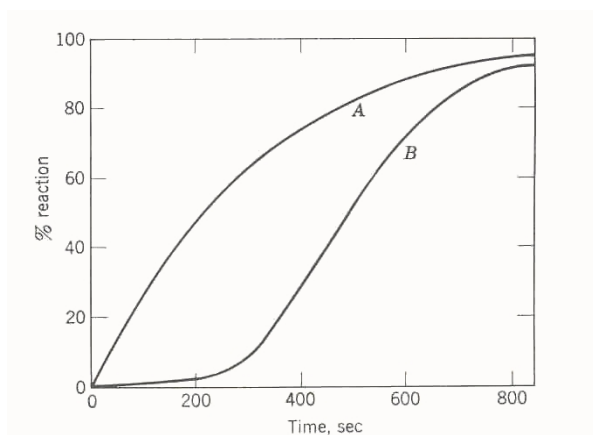


Figure II.2 : cinétique de formation du polystyryllithium (spectroscopie UV-visible). Courbe A : amorçage par le *sec*-butyllithium dans le benzène. Courbe B : amorçage par le *sec*-Butyllithium dans le cyclohexane^[16].

Dans le cas du système {styrène/*n*-BuLi/benzène}, l'équilibre décrit par Worsfold et Bywater (cf. Equilibre 1) rassemble en fait un ensemble d'équilibres mettant en jeu des espèces tétra- et dimères (cf. Equilibres 6 à 8) dont la désagrégation est très rapide dans les solvants aromatiques. La vitesse de désagrégation des espèces hexamères régit alors la réaction avec le monomère et induit une cinétique d'ordre 1/6.

Dans les solvants aliphatiques, ce mécanisme n'est plus valable car la désagrégation des espèces tétra- et/ou dimères est plus difficile. Au début de la réaction, la vitesse de consommation du *n*-butyllithium unimère est déterminée par la vitesse de son apparition. Il en résulte une faible vitesse d'amorçage. Hsieh pense que, pendant cette période, des espèces

encore agrégées peuvent participer à l'amorçage de la polymérisation^[21]. Après cette période d'induction, la présence des chaînes polystyryllithium déjà formées, contribuerait à faciliter la désagrégation du *n*-butyllithium en formant avec ce dernier des agrégats mixtes moins stables que les homoagrégats, expliquant ainsi la forte augmentation de la vitesse d'amorçage^[22]. Cette période d'induction rend difficile l'étude de tels systèmes. L'ordre cinétique observé n'est plus 1/6 mais varie de 0.5 à 1^[21,23] et la vitesse d'amorçage est beaucoup faible que dans les solvants aromatiques^[21].

II.2.2. Cinétique de l'étape de propagation

Worsfold et Bywater ont été les premiers à étudier la cinétique de propagation de la polymérisation du styrène par le *n*-butyllithium dans le benzène^[11]. Ils ont suivi l'évolution de la concentration en styrène par spectroscopie UV-visible à 291 nm. Pour étudier l'étape de propagation indépendamment de l'étape d'amorçage, il est important d'attendre que la concentration en polystyryllithium dans le milieu soit maximale, signifiant que le *n*-butyllithium a été entièrement consommé. Worsfold et Bywater ont montré qu'une concentration en styrène au moins égale à environ 1 mol.L⁻¹ est nécessaire pour consommer 0,01 mol.L⁻¹ d'amorceur^[11].

Ils ont mesuré la vitesse initiale de propagation à partir de la pente initiale de la courbe représentant l'évolution de la concentration en styrène en fonction du temps. A partir de ces résultats, ils ont pu établir un ordre cinétique égal à l'unité en monomère et égal à 1/2 en polystyryllithium. Ils ont alors déduit de cet ordre fractionnaire une agrégation des chaînes polystyryllithium en dimères et proposé le schéma suivant pour la réaction de propagation :



Ainsi, seule l'espèce unimère (PSLi) peut réagir avec le monomère et cette espèce unimère est en équilibre dynamique avec des espèces dimères inactives qualifiées de "dormantes". La vitesse de propagation s'écrit alors :

$$V_p = k_{p \text{ abs}} (K_d/2)^{1/2} [PSLi]^{1/2} [S] \quad (11)$$

$k_{p \text{ abs}}$ étant la constante de vitesse absolue de propagation et

K_d , la constante d'équilibre de désagrégation des espèces dimères.

Les vitesses de propagation mesurées pour différentes concentrations en monomère et en espèces actives permettent de calculer la constante de vitesse de l'étape de propagation, $k_p = k_{p \text{ abs}} (K_d/2)^{1/2}$, à une température donnée (cf. Tableau II.2).

Tableau II.2 : constante de vitesse de l'étape de propagation de la polymérisation du styrène par le *n*-butyllithium dans le benzène^[11].

T (°C)	k_p ($L^{1/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot s^{-1}$)
10	0,26. 10⁻²
15	0,44. 10⁻²
20	0,65. 10⁻²
25	0,94. 10⁻²
30	1,55. 10⁻²

A partir des valeurs du tableau II.2, la loi d'Arrhenius permet de calculer l'énergie d'activation apparente de l'étape de propagation, soit 59,8 kJ.mol⁻¹.

De nombreux autres travaux ont donné des ordres cinétiques égaux à l'unité pour la concentration en monomère et à 1/2 pour la concentration en polystyryllithium et cela dans des solvants aromatiques et aliphatiques (cf. Tableau II.3).

Tableau II.3 : ordres cinétiques de l'étape de propagation de la polymérisation du styrène dans les solvants non polaires.

amorceur	solvant	suivi des concentrations	[A] (mol.L ⁻¹)	[S] (mol.L ⁻¹)	ordres cinétiques		référence
					S	PSLi	
<i>sec</i> -BuLi	toluène	CPV	10 ⁻⁴ - 10 ⁻²	1	1	1/2	[24]
PSLi	toluène	UV-visible	10 ⁻⁴ - 1,5.10 ⁻²	-	1	1/2	[25]
<i>n</i> -BuLi	éthylbenzène	Raman	9.10 ⁻⁵ - 7.10 ⁻³	0,8 - 2,2	1	1/2	[26]
<i>sec</i> -BuLi	cyclohexane	CPV	10 ⁻⁴ - 10 ⁻²	1	1	1/2	[24]
<i>n</i> -BuLi	cyclohexane	UV-visible	-	-	1	1/2	[23]
PSLi	cyclohexane	UV-visible	4.10 ⁻⁵ - 10 ⁻³	-	1	1/2	[27]

Remarque : pour étudier l'étape de propagation indépendamment de l'étape d'amorçage, l'amorceur doit être entièrement consommé mais cela prend du temps dans le cas du *n*-butyllithium. C'est pourquoi certains groupes utilisent le *sec*-butyllithium car il permet une vitesse d'amorçage très élevée. Des oligomères de

polystyryllithium (semences) sont également utilisés, permettant de s'affranchir de l'étape d'amorçage.

Parallèlement, le degré d'agrégation du polystyryllithium a été mesuré par viscosimétrie et par diffusion de la lumière comme étant égal à 2 dans le benzène^[12,28] et dans le cyclohexane^[23,29].

Cet accord entre l'ordre cinétique en polystyryllithium et le degré d'agrégation de ces mêmes espèces permet de confirmer le schéma proposé par Worsfold et Bywater (cf. Equilibre 9 et Réaction 10).

Les résultats de différents groupes concernant le calcul des constantes de vitesse et de l'énergie d'activation apparente de l'étape de propagation dans les solvants aromatiques sont réunis dans le tableau II.4 et illustrés par la figure II.3.

Tableau II.4 : constantes de vitesse et énergie d'activation apparente de l'étape de propagation de la polymérisation du styrène dans les solvants aromatiques.

	T (°C)	k_p (L ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹)	$E_{a \text{ app}}$ (kJ.mol ⁻¹)	référence
Benzène	10	0,26. 10⁻²	59,8	[11]
	20	0,65. 10⁻²		
	30	1,55. 10⁻²		
Toluène *	30	0,75. 10⁻²	63,5	[30]
	40	1,69. 10⁻²		
	50	3,60. 10⁻²		
Éthylbenzène *	30	0,52. 10⁻²	75,3	[26]
	40	1,35. 10⁻²		
	50	3,31. 10⁻²		

* k_p calculées à partir de la loi d'Arrhenius donnée dans la publication

Ces résultats permettent de classer ces différents solvants selon l'ordre benzène > toluène > éthylbenzène, en termes de vitesse de propagation de la polymérisation du styrène dans le domaine de température indiqué.

L'énergie d'activation de la propagation déterminée par l'expérience n'est qu'apparente, car elle est la somme des énergies d'activation de la désagrégation des entités dimères de polystyryllithium en entités unimères et de la réaction de ces espèces actives sur le

monomère. Cette énergie d'activation peut alors être dépendante de la température. En effet, à plus haute température, la désagrégation des agrégats est favorisée, conduisant à une diminution de l'énergie d'activation apparente. Ainsi, lors de la polymérisation du styrène par l'éthyllithium dans le toluène, Spirin *et al.* ont calculé une énergie d'activation apparente de $58,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour des températures de 33 à 47°C alors qu'elle n'est plus que de $48,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour des températures de 60 à 72°C ^[31,32].

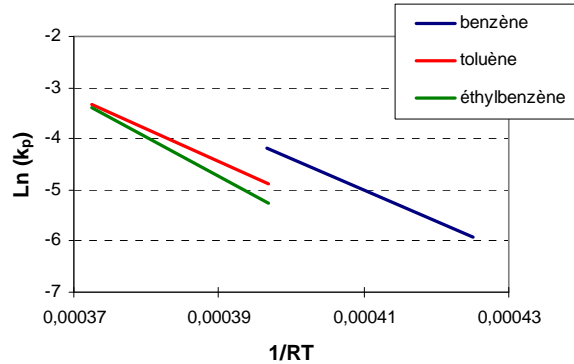


Figure II.3 : influence de la température sur la constante de vitesse de propagation de la polymérisation du styrène dans le benzène^[11], le toluène^[30] et l'éthylbenzène^[26].

Concernant les solvants aliphatiques, Johnson et Worsfold ont montré que la vitesse de propagation dans le cyclohexane est trois fois inférieure à celle obtenue dans le benzène^[23]. Cette différence s'expliquerait par une désagrégation plus lente des espèces dimères et/ou par un taux d'agrégation plus élevé, dans les solvants aliphatiques.

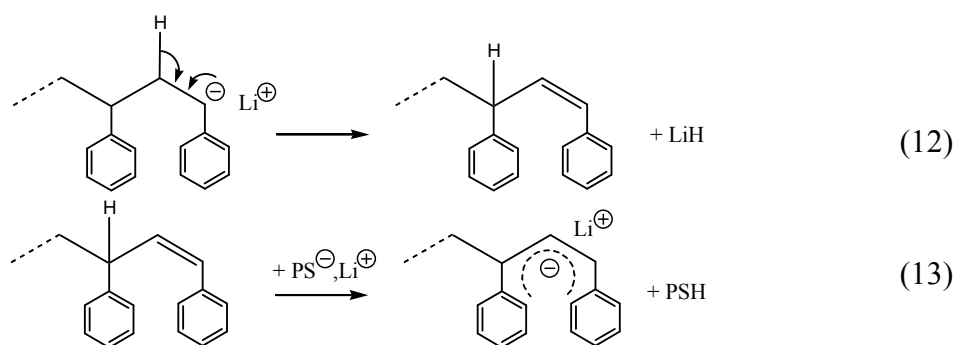
Les mesures expérimentales permettent de calculer la constante $k_p = k_{p \text{ abs}} (K_d/2)^{1/2}$. La mesure de K_d est très difficile, en particulier à cause des faibles concentrations en polystyryllithium unimère. Autrement dit, il est délicat à partir de k_p d'obtenir la valeur de la constante absolue $k_{p \text{ abs}}$ ^[4]. Par traitement informatique des données expérimentales de k_p disponibles dans la littérature, Fetters *et al.* ont obtenu des valeurs pour chacune des constantes $k_{p \text{ abs}}$ et K_d ^[33]. Mais Bywater^[34], soutenu par Szwarc^[35], a vivement critiqué la démarche utilisée par Fetters, mettant en avant l'incohérence des résultats. Il a également souligné que les données expérimentales ne permettent pas de calculer les valeurs propres des constantes $k_{p \text{ abs}}$ et K_d pour la polymérisation du styrène amorcée par les alkylolithiums dans les solvants non polaires, même s'il a été le premier à en donner une estimation^[36].

II.2.3. Réactions de terminaison et de transfert

Lors des études cinétiques des étapes d'amorçage et de propagation, les réactions de terminaison et de transfert au solvant sont souvent considérées comme négligeables. Cette considération est d'autant plus valable que les températures de polymérisation sont peu élevées (< 50°C). La polymérisation est alors qualifiée de "vivante". Mais ce caractère "vivant" n'est pas pérenne. Même en absence d'impuretés, les espèces actives ne sont pas "immortelles", en particulier à haute température (> 70°C).

II.2.3.a. Réactions de terminaison : dégradation thermique

A température ambiante, dans les solvants hydrocarbonés, le polystyryllithium est stable et cela sur des durées bien supérieures au temps de polymérisation (jusqu'à plusieurs jours). Cependant, pour des températures élevées, Bywater et Worsfold^[37] ont observé un changement dans le spectre UV-visible du polystyryllithium en solution dans le cyclohexane et le benzène pour des températures de 100 à 150°C. L'intensité de la bande d'absorption caractéristique du polystyryllithium ($\lambda = 328$ nm dans le cyclohexane et $\lambda = 334$ nm dans le benzène) décroît en fonction du temps au profit d'une bande située vers 450 nm. Cette modification du spectre UV-visible du polystyryllithium peut s'expliquer grâce au mécanisme illustré par les réactions (12) et (13). Ce mécanisme a été proposé pour la première fois par Spach *et al.* dans le cas de la dégradation du polystyrylsodium^[38] dans le THF dont l'évolution du spectre UV-visible dans le temps est du même type que celle du polystyryllithium (cf. Figure II.4).



La première étape de ce mécanisme se traduit par une élimination intramoléculaire d'hydruure de lithium et la formation d'une double liaison terminale. Dans une seconde étape, une chaîne de polystyryllithium peut réagir sur l'hydrogène relativement acide présent en α de la double liaison, pour former une nouvelle chaîne désactivée et un carbanion fortement

stabilisé. Ce carbanion, de type 1,3-diphényllallyle, est responsable de l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption située vers 450 nm^[39].

Dans le THF, les espèces actives ne sont pas agrégées contrairement à la situation dans les solvants hydrocarbonés dans lesquels le degré d'agrégation est égal à deux. Dans les solvants hydrocarbonés, il faut donc rajouter à ce mécanisme, l'équilibre dynamique de désagrégation des espèces dimères en espèces unimères.

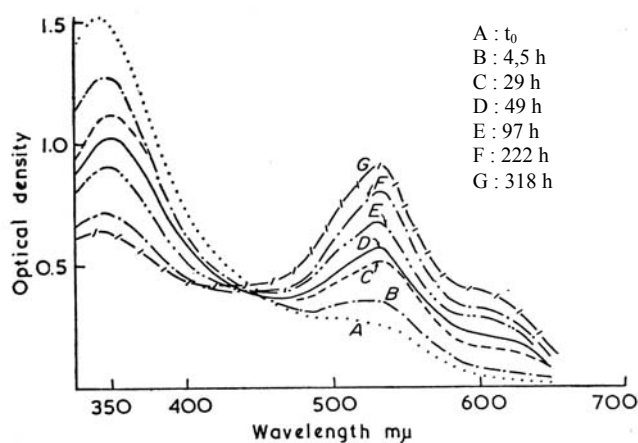


Figure II.4 : évolution du spectre UV-visible au cours de la dégradation thermique du polystyrilsodium dans le THF à T_{amb} ^[38].

Une étude cinétique de la dégradation thermique du polystyryllithium dans le cyclohexane en l'absence de monomère a été effectuée par Kern *et al.*^[40]. La plage de température étudiée était de 65 à 120°C. Le choix du cyclohexane comme solvant s'explique par son inertie. Kern *et al.* ont confirmé la libération d'hydruure de lithium mais ils ont établi que 2/3 des chaînes actives dégradées conduisent à la formation de cet hydruure. De plus, leurs données cinétiques ne s'accordent ni avec un ordre entier, ni avec un ordre fractionnaire simple en centres actifs. Leurs résultats laissent donc penser à un mécanisme plus complexe que celui proposé par Spach. Cependant, se basant sur un ordre unitaire, obtenu sur une courte période, ils ont calculé la constante de vitesse initiale de terminaison pour différentes températures ainsi que les temps de demi-vie correspondants (cf. Tableau II.5).

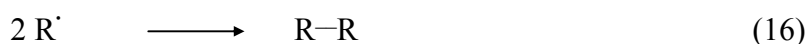
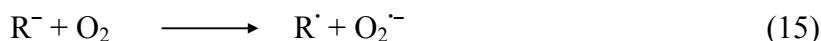
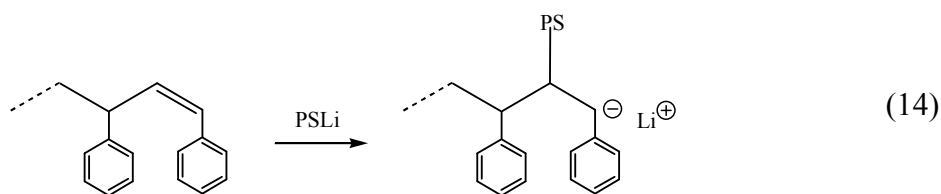
Tableau II.5 : dégradation thermique du polystyryllithium dans le cyclohexane, constante de vitesse et temps de demi-vie^[40]. ($[PSLi]_i = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

T (°C)	k_{tt} (s ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)
65	$3 \cdot 10^{-5}$	5,8
93	$19 \cdot 10^{-5}$	1
120	$36 \cdot 10^{-5}$	0,5

Plus récemment, Viola *et al.* ^[41] ont repris l'étude cinétique de la dégradation thermique du polystyryllithium dans le cyclohexane en absence de monomère pour des températures allant de 70 à 115°C ([PSLi]_i = 1,0.10⁻³ mol.L⁻¹). Les suivis cinétiques effectués par spectroscopie UV-visible (λ = 328 nm) leur ont permis d'établir un ordre cinétique unitaire en centres actifs. Le dosage de l'hydrure de lithium formé indique un rapport 1/1 entre la quantité d'hydrure formé et la quantité d'espèces actives dégradées. Lors de cette étude, ils n'ont pas observé de nouvelle bande d'absorption vers 450 nm. Autrement dit, selon eux, le mécanisme de la réaction correspond donc à la seule réaction (12).

L'absence de la réaction (13) s'expliquerait par l'existence de l'équilibre dynamique entre espèces dimères et unimères de polystyryllithium. En effet, cet équilibre étant fortement déplacé vers les espèces dimères dans le cyclohexane, il en résulterait une très faible concentration en espèces actives unimères dans le milieu. La probabilité de rencontre de ces espèces avec la chaîne dégradée portant la double liaison serait donc d'autant plus faible.

Viola *et al.* ont remarqué, au travers d'analyses par SEC, que quelques % des chaînes de polystyryllithium (3 % après 90 min à 110°C) voient leur masse molaire doubler. Ils interprètent ce phénomène par un couplage entre une chaîne désactivée possédant une double liaison terminale et une espèce active (cf. Réaction 14). Il est à noter que si les expériences n'ont pas été réalisées dans des conditions expérimentales compatibles avec les contraintes de la polymérisation anionique, la présence d'oxygène peut également expliquer cette terminaison avec doublement de la masse molaire^[42] (cf. Réaction 15 et 16).



Schué *et al.* ^[43] ont étudié la dégradation thermique du polystyryllithium dans l'éthylbenzène en absence de monomère. La présence d'hydrogènes légèrement acides en α du cycle aromatique, fait de ce solvant un agent de transfert possible pour les chaînes de polystyryllithium. Dans un tel solvant, les réactions de terminaison par dégradation thermique et les réactions de transfert au solvant peuvent avoir lieu simultanément. Schué *et al.* considèrent que les réactions de terminaison sont prédominantes face aux réactions de transfert au solvant. Pour affirmer cela, ils ont comparé la disparition des espèces actives

(suivi UV à $\lambda = 340$ nm) à une température donnée dans la décaline (solvant aliphatique sans hydrogènes acides) et dans l'éthylbenzène (cf. Figure II.5).

Selon eux, en raison de la nature des solvants utilisés, la différence observée est due à la réaction de transfert au solvant selon la réaction (17) (*vide infra*), ignorant le fait que l'éthylbenzène, une fois lithié, absorbe à $\lambda = 345$ nm. De plus, il est fort probable que le polystyryllithium et "l'éthylbenzène lithié" ont des coefficients d'extinction molaire (ϵ) très proches. Autrement dit, la concentration en polystyryllithium ne peut pas être mesurée par UV-visible au cours de la réaction de transfert à l'éthylbenzène. La figure II.5 ne peut donc pas autoriser Schué *et al.* à dire que les réactions de terminaison sont prédominantes face aux réactions de transfert au solvant.

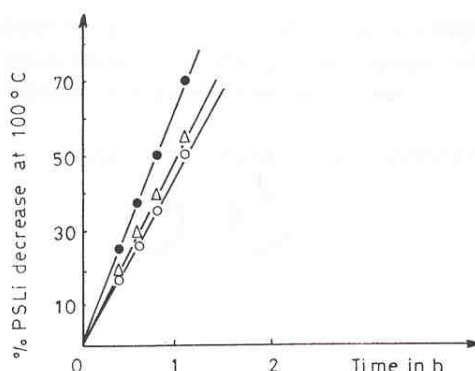
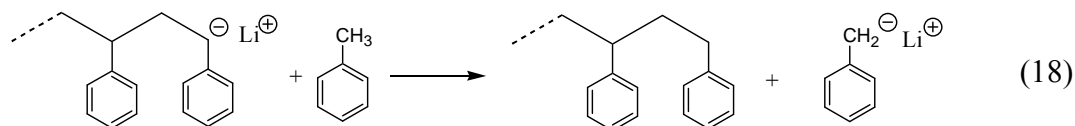
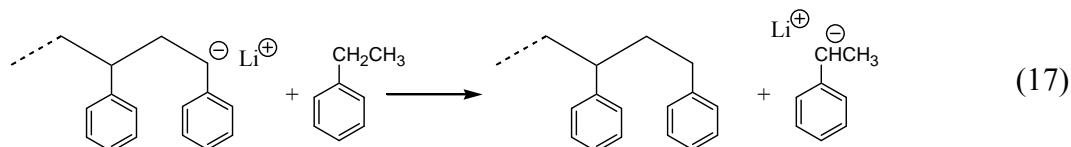


Figure II.5 : suivi UV de la concentration en polystyryllithium à $\lambda = 340$ nm en fonction du temps à 100°C ^[43].

●, Ethylbenzène; △, Ethylbenzène/Décaline : 1/9; ○, Décaline.

II.2.3.b. Réaction de transfert au solvant : cas du toluène et de l'éthylbenzène

Lorsque la polymérisation a lieu dans les solvants possédant un hydrogène légèrement acide, tels le toluène ou l'éthylbenzène, il y a possibilité de réaction des espèces actives sur cet hydrogène. La chaîne en croissance est alors désactivée (cf. Réactions 17 et 18). Le carbanion formé sur la molécule du solvant pouvant réamorcer la polymérisation, ces réactions sont dites "de transfert".



Peu de travaux ont été consacrés à l'étude des réactions de transfert en polymérisation anionique du styrène. Arest-Yakubovich a récemment publié une mise au point sur les réactions de transfert en polymérisation anionique des monomères non polaires^[44]. Les résultats présentés dans la suite de ce chapitre proviennent de cette étude. Il s'agit en particulier des valeurs du rapport k_{tr}/k_p déterminées à partir de la comparaison des masses molaires théoriques et expérimentales.

Les données du tableau II.6 mettent en évidence que le toluène est un agent de transfert plus efficace que l'éthylbenzène. Ce résultat est à relier directement à la différence d'acidité des hydrogènes mis en jeu. Cette différence est illustrée par la valeur du pK_a de ces solvants qui est de 34 pour le toluène et de 35 pour l'éthylbenzène.

Tableau II.6 : influence de la nature du solvant sur les réactions de transfert du polystyryllithium.

	T (°C)	$k_{tr} / k_p \times 10^3$	référence
Toluène	60	0,005	[45]
Ethylbenzène	80	0,0006	[46]

Wang *et al.*^[47] et Auguste^[48] ont tenté de déterminer la constante de transfert au solvant du polystyryllithium respectivement dans le toluène et dans l'éthylbenzène par spectroscopie UV-visible. Ils ont suivi la disparition de la bande d'absorption du polystyryllithium ($\lambda = 335$ nm) et l'apparition de la bande d'absorption du benzyllithium ($\lambda = 290$ nm) pour Wang *et al.* et l'apparition de la bande d'absorption du 1-phényléthyllithium ($\lambda = 345$ nm) pour Auguste. Un tel suivi implique de travailler en absence de monomère qui provoquerait la réapparition de polystyryllithium dans le milieu.

De cette étude, Wang *et al.* ont pu seulement déduire un ordre de grandeur du rapport k_{tr}/k_p à 20°C, égal à 10^{-5} . De son côté, Auguste a été jusqu'à proposer des valeurs de k_{tr} pour des températures de 65-80°C. Mais, pour arriver à ses fins, il a dû poser comme hypothèse que les réactions de terminaison par dégradation thermique étaient négligeables. Or, il est évident qu'à de telles températures, cette hypothèse n'est pas valable.

Gatzke^[45] a établi une équation permettant de calculer l'effet du rapport k_{tr}/k_p sur le degré de polymérisation moyen et donc sur la masse molaire (cf. Equation 19). Le rapport

k_{tr}/k_p est noté C_{RH} , le taux de conversion est noté x et les concentrations en monomère, amorceur et agent de transfert sont notées respectivement $[M]$, $[A]$ et $[RH]$.

$$\overline{DP}_n = \frac{[M] \cdot x}{[A] - C_{RH} \cdot [RH]} \cdot \ln(1-x) \quad (19)$$

La figure II.6 illustre cette équation et met en évidence que l'impact des réactions de transfert au solvant sur le degré de polymérisation moyen est d'autant plus grand que le degré de polymérisation initialement souhaité est élevé, ce qui est intuitif.

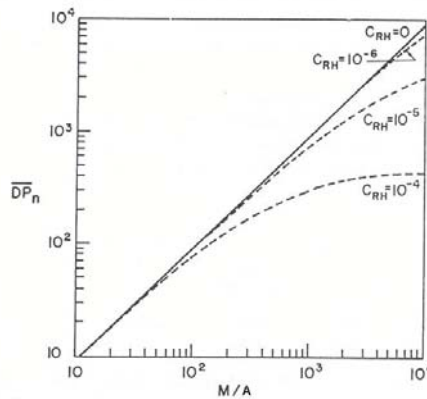


Figure II.6 : degré de polymérisation moyen calculé à partir de l'équation 19 en fonction du rapport $[M]/[A]$ pour différentes valeurs de C_{RH} .
 $[M] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; $x = 0,9$; $[RH] = 10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Gatzke^[45] a également pu mettre en évidence par l'expérience (polymérisation du styrène amorcée par le *n*-butyllithium dans du toluène marqué au ^{14}C) que la proportion de réaction de transfert au solvant devient de plus en plus élevée lorsque le taux de conversion approche les 100% (cf. Figure II.7). Gatzke précise que ces mesures ne sont plus fiables pour des taux de conversion supérieurs à 95%.

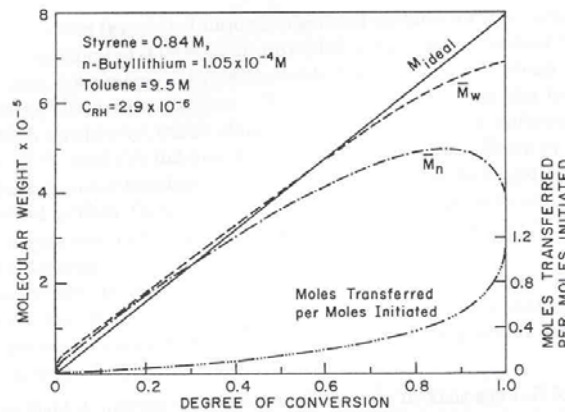


Figure II.7 : influence du taux de conversion sur la réaction de transfert au solvant^[45].

II.3. CINÉTIQUE DE COPOLYMERISATION ANIONIQUE DU STYRENE ET DES DIENES DANS LES SOLVANTS NON POLAIRES

II.3.1. Homopropagation des diènes

Le degré d'agrégation des polydiényllithium dans les solvants hydrocarbonés est supérieur à celui du polystyryllithium. Les travaux de Worsfold et Bywater^[49] ont montré que les chaînes de polybutadiényllithium sont agrégées en tétramères. Dans le cas des chaînes de polyisoprényllithium, le degré d'agrégation dépend de la concentration et il est égal à 4 pour des concentrations supérieures à 10^{-4} mol.L⁻¹. Ces résultats sont illustrés par la figure II.8.

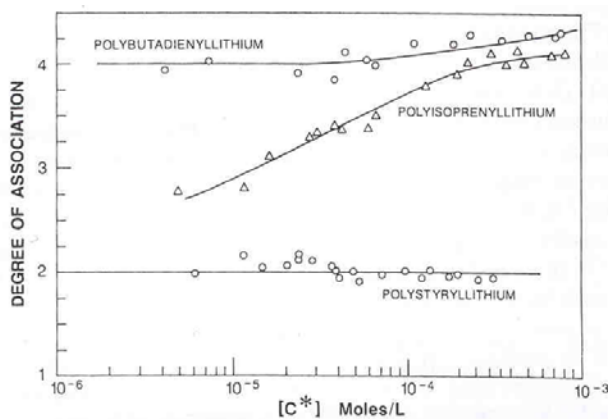


Figure II.8 : degrés d'agrégation mesurés par diffusion de la lumière des espèces polystyryllithium, polybutadiényllithium et polyisoprényllithium dans le cyclohexane à 34°C^[49].

Bywater a réuni les résultats de nombreuses études de la cinétique de propagation de la polymérisation du butadiène et de l'isoprène dans les solvants non polaires^[36]. Il en a déduit un ordre cinétique en centres actifs égal à 1/4 pour les deux monomères (cf. Figure II.9). D'après ces résultats, le degré d'agrégation des chaînes polydiényllithium égal à 4 induit un ordre cinétique égal à 1/4. La désagrégation des espèces actives régit donc l'ordre cinétique. Autrement dit, comme pour la polymérisation du styrène, seules les espèces "libres", en équilibre dynamique avec les espèces agrégées, peuvent réagir de façon appréciable avec le monomère et ainsi permettre la propagation de la chaîne.

Cependant, si cette corrélation entre le degré d'agrégation et l'ordre cinétique a été bien admise pour la polymérisation du styrène grâce à une bonne concordance des résultats, ça n'a pas été le cas pour la polymérisation du butadiène et de l'isoprène. Elle a été critiquée par le groupe de Morton et Fetters. Concernant l'ordre cinétique en espèces actives, ils ont

initialement établi un ordre égal à 1/2 pour cette réaction^[12], mais après correction de leurs propres résultats^[50], ils ont confirmé la valeur 1/4.

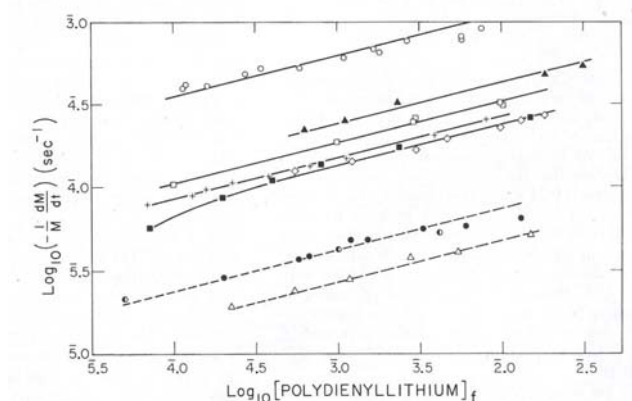


Figure II.9 : polymérisation de l'isoprène et du butadiène dans les solvants hydrocarbonés. (a) Isoprène : \circ , cyclohexane $40^{\circ}\text{C}^{[27]}$; \blacktriangle , benzène $30^{\circ}\text{C}^{[50]}$; \square et \dagger , cyclohexane $30^{\circ}\text{C}^{[50,51]}$; \blacksquare , heptane $30^{\circ}\text{C}^{[52]}$; \diamond , hexane $30^{\circ}\text{C}^{[50]}$. (b) Butadiène : \bullet , cyclohexane $30^{\circ}\text{C}^{[23]}$; \blacklozenge , heptane $30^{\circ}\text{C}^{[31]}$; \triangle , hexane $30^{\circ}\text{C}^{[50]}$.

Par la suite, leurs critiques se sont essentiellement portées sur la valeur du degré d'agrégation des polydiényllithium. S'appuyant sur leurs mesures viscosimétriques^[28,29], Morton et Fetters ont longtemps cru à la nature dimère des agrégats de polydiényllithium. Mais Szwarc a démontré que ces résultats étaient incorrects^[9,53] et a montré qu'un tel état d'agrégation ne permet pas d'expliquer un ordre cinétique égal à 1/4^[7]. Plus récemment, Fetters *et al.* ont de nouveau voulu remettre en cause cette relation entre le degré d'agrégation des espèces actives et l'ordre cinétique, en regroupant et en réinterprétant certains des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature^[54]. Mais Bywater a immédiatement critiqué cet article^[55] en mettant en avant, entre autres, le choix orienté des résultats à retraiter.

Les études aboutissant à des résultats chiffrés (constantes de vitesse et énergies d'activation apparentes) sont regroupées dans le tableau II.7. Ces études mettent en évidence une croissance des chaînes polybutadiényllithium plus rapide dans les solvants aromatiques que dans les solvants aliphatiques. Cette différence s'expliquerait par une désagrégation plus lente des espèces tétramères et/ou par un taux d'agrégation plus élevé, dans les solvants aliphatiques. Il apparaît également que la vitesse de propagation de l'isoprène dans les milieux non polaire est supérieure à celle du butadiène.

Il est à noter que certaines valeurs du tableau II.7 ont été calculées à partir des données expérimentales et de l'expression de la vitesse de propagation des diènes (D) :

$$V_p = -\frac{d[D]}{dt} = k_p [D] [PDLi]^{1/4} \quad (20)$$

Remarque : le suivi de la concentration en diène ne peut pas être réalisé par spectroscopie UV-visible dans les solvants aromatiques. Les méthodes pouvant être mises en œuvre sont la dilatométrie^[56], la chromatographie en phase vapeur^[24] ou, plus récemment, la spectroscopie Raman^[26].

Tableau II.7 : constantes de vitesse et énergies d'activation apparentes de l'étape de propagation de la polymérisation des diènes dans les solvants non polaires.

	T °C	k_p (L ^{1/4} .mol ^{-1/4} .s ⁻¹)	$E_{a \text{ app}}$ (kJ.mol ⁻¹)	référence	
Butadiène	n-Hexane *	40	0,41. 10⁻³	89,9	[56]
		50	1,52. 10⁻³		
	Cyclohexane *	40	0,62. 10⁻³	-	[57]
		Ethylbenzène **	40	1,10. 10⁻³	69,5
50	2,50. 10⁻³				
Isoprène	n-Hexane *	40	1,62. 10⁻³	94,4	[56]
		50	5,70. 10⁻³		
	Cyclohexane	40	3,41. 10⁻³	-	[27]
		Benzène **	30	1,20. 10⁻³	79
40	3,27. 10⁻³				

* calculée à partir des données de la publication

** calculées à partir de la loi d'Arrhenius donnée dans la publication

II.3.2. Réactions croisées

Les espèces actives mises en jeu ayant des spectres UV-visible différents ($\lambda_{\max(\text{PDLi})} = 275 \text{ nm}$ et $\lambda_{\max(\text{PSLi})} = 328 \text{ nm}$ dans le cyclohexane), les réactions du polystyryllithium sur les diènes et du polydiényllithium sur le styrène peuvent être aisément suivies par spectroscopie UV-visible. L'évolution de l'absorbance à 328 nm permet de suivre la disparition ou l'apparition du polystyryllithium dans le milieu en fonction du temps^[27].

Au cours de ces réactions, la formation d'agrégats mixtes entre le polystyryllithium et le polydiényllithium rend la cinétique complexe^[27]. Pour cette raison, la constante de vitesse est calculée à partir de la vitesse initiale de la réaction, mesurées à partir de la pente initiale de la courbe $[\text{PSLi}] = f(t)$.

II.3.2.a. Réaction du polystyryllithium sur les diènes

Worsfold a étudié la réaction du polystyryllithium sur l'isoprène dans le cyclohexane à 40°C^[27]. Il a pu établir un ordre cinétique en polystyryllithium égal à 1/2. La cinétique est donc régie par le degré d'agrégation des espèces PSLi (n = 2). Le schéma de la réaction s'écrit alors :



La vitesse initiale de la réaction s'écrit :

$$V_o = - \left(\frac{d[\text{PSLi}]}{dt} \right)_o = k_{si} [\text{I}]_o [\text{PSLi}]_o^{1/2} \quad (23)$$

A partir de l'équation (23), Worsfold a calculé la constante de vitesse k_{si} (cf. Tableau II.8). Cette équation peut également être appliquée à la réaction du polystyryllithium sur le butadiène. A partir des données expérimentales des travaux d'Ohlinger^[25] (vitesse initiale de la réaction et concentration initiale en espèces actives), nous avons calculé la constante de vitesse k_{sb} (cf. Tableau II.8). La comparaison de ces résultats nous montre que le butadiène semble plus réactif que l'isoprène vis-à-vis du polystyryllithium. Cependant, ces constantes ayant été déterminées pour des solvants différents et à des températures différentes, cette comparaison doit rester qualitative.

Tableau II.8 : constantes de vitesse de la réaction du polystyryllithium sur les diènes dans les solvants non polaires.

	T °C	k_{si} (L ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹)	k_{sb} (L ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹)	$r_1 = k_{11}/k_{12}^{**}$	référence
Toluène	25	-	2,10 *	-	[25]
Cyclohexane	40	0,51	-	0,045	[27]

* calculée à partir des données de la publication

** 1 : styrène, 2 : diène

Remarque : la réaction du polystyryllithium sur les diènes est très rapide. Il est donc nécessaire de bien choisir les conditions expérimentales pour suivre correctement cette réaction.

II.3.2.b. Réaction des polydiényllithium sur le styrène

Worsfold a également étudié la réaction du polyisoprényllithium sur le styrène^[27]. Il a pu établir un ordre cinétique en polyisoprényllithium égal à 1/4. Le degré d'agrégation des chaînes PILi (n = 4) est responsable de cet ordre fractionnaire. Le schéma de la réaction s'écrit alors :



La vitesse initiale de la réaction s'écrit :

$$V_o = \left(\frac{d[\text{PSLi}]}{dt} \right)_o = k_{is} [\text{S}]_o [\text{PILi}]_o^{1/4} \quad (26)$$

A partir de l'équation (26), Worsfold a calculé la constante de vitesse k_{is} (cf. Tableau II.9).

Dans le cas du polybutadiényllithium, son degré d'agrégation étant égal à 4, la vitesse initiale de la réaction du polybutadiényllithium sur le styrène s'écrit :

$$V_o = \left(\frac{d[\text{PSLi}]}{dt} \right)_o = k_{bs} [\text{S}]_o [\text{PBLi}]_o^{1/4} \quad (27)$$

A partir de l'équation (27) et des données expérimentales disponibles dans la littérature^[25,57,59], nous avons calculé la constante de vitesse k_{sb} (cf. Tableau II.9). L'analyse des résultats présentés dans le tableau II.9 nous montre que le polyisoprényllithium est plus réactif que le polybutadiényllithium vis-à-vis du styrène. Cela paraît logique au vu des structures chimiques des bouts de chaîne de ces espèces (cf. Schéma II.1). L'effet électro-donneur du CH_3 augmente la densité électronique du carbanion du polyisoprényllithium et donc sa réactivité. De plus, pour un même degré d'agrégation, l'encombrement stérique du CH_3 entrainerait un taux d'agrégation du polyisoprényllithium plus faible que celui du polybutadiényllithium.

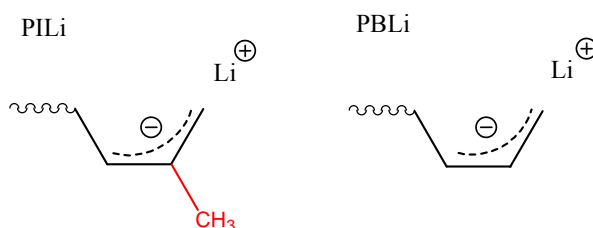


Schéma II.1 : structure chimique des bouts de chaîne des espèces PILi et PBLi.

Tableau II.9 : constantes de vitesse de la réaction des polydiényllithium sur le styrène dans les solvants non polaires.

	T °C	k_{is} (L ^{1/4} .mol ^{-1/4} .s ⁻¹)	k_{bs} (L ^{1/4} .mol ^{-1/4} .s ⁻¹)	$r_2 = k_{22}/k_{21}^{**}$	référence
Benzène	29	-	2,7. 10 ⁻⁵ *	-	[59]
Toluène	20	-	1,0. 10 ⁻⁵ *	-	[25]
Cyclohexane	40	-	2,25. 10 ⁻⁵ *	27,5	[57]
		23,7. 10 ⁻⁵	-	14,4	[27]

* calculée à partir des données de la publication

** 1 : styrène, 2 : diène

Remarque : réalisées dans les mêmes conditions, la réaction du polybutadiényllithium sur le styrène étant nettement plus lente que celle du polystyryllithium sur le butadiène, les copolymères à blocs B-b-S possèdent une polymolécularité plus élevée que celles des copolymères S-b-B.

Worsfold^[27] a pu déterminer les constantes k_{ii} , k_{is} , k_{ss} et k_{si} . Les vitesses de réaction correspondantes (toutes concentrations en monomères et en espèces actives étant égales par ailleurs) peuvent être classées suivant l'ordre :

$$V_{si} > V_{ss} > V_{ii} > V_{is}$$

Ce classement indique qu'au cours d'une copolymérisation du styrène et de l'isoprène, le polyisoprényllithium réagit préférentiellement avec l'isoprène ($r_1 = k_{ii}/k_{is} = 14,4$). De plus, s'il réagit avec le styrène, il forme du polystyryllithium qui lui, réagit préférentiellement sur l'isoprène pour reformer le polyisoprényllithium ($r_s = k_{ss}/k_{si} = 0,045$). Au bilan, la consommation de l'isoprène est favorisée face à celle du styrène et la concentration en polystyryllithium reste très faible dans un premier temps. Elle augmente ensuite en raison d'un effet de concentration lié à l'épuisement de l'isoprène. La fin de la copolymérisation s'apparente alors à une homopolymérisation du styrène résiduel.

Une telle cinétique implique que la fraction de styrène incorporé augmente lorsque la concentration en isoprène diminue. Ce phénomène conduit à la formation d'un copolymère dit "à gradient". La copolymérisation du styrène et du butadiène conduit au même type de copolymère^[25,57].

II.4. COPOLYMERISATION DU STYRENE ET DES DIENES AVEC LE 1,1-DIPHENYLETHYLENE

II.4.1. Réactions du polystyryllithium et des polydiényllithium sur le 1,1-diphényléthylène

Le 1,1-diphényléthylène (DPE), "monomère" non homopolymérisable, est utilisé dans la préparation de copolymères à blocs pour diminuer la réactivité des espèces actives, avant l'addition d'un monomère (méth)acrylique, tel le méthacrylate de méthyle (MMA). L'addition de cette unité DPE en fin de chaîne active est donc une étape cruciale lors de la préparation de copolymères tels le poly(S-*b*-MMA) ou le poly(B-*b*-MMA).

Les réactions d'addition du DPE sur le polystyryllithium et les polydiényllithium peuvent être aisément suivies par spectroscopie UV-visible. En effet, les espèces 1,1-diphénylalkyllithium absorbent à $\lambda_{\max} = 440$ nm (dans le benzène et le cyclohexane^[60,61]), alors que le polystyryllithium et les polydiényllithium absorbent respectivement à $\lambda_{\max} = 334$ nm dans le benzène^[11] et $\lambda_{\max} = 275$ nm dans le cyclohexane^[23].

II.4.1.a. Polystyryllithium

Laita et Szwarc^[62] ont été les premiers à mener une étude de la cinétique d'addition du DPE sur le polystyryllithium dans le benzène. Pour cela, ils ont suivi l'évolution de la concentration en polystyryllithium au cours de la réaction par spectroscopie UV-visible. Chaque expérience a été réalisée avec un excès de DPE allant de 4 à 1150 équivalents molaires.

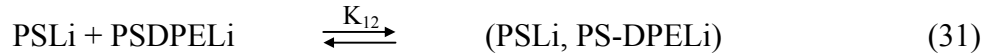
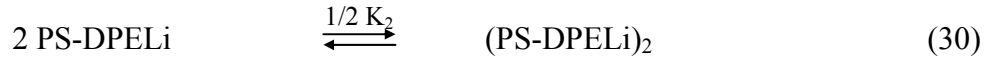
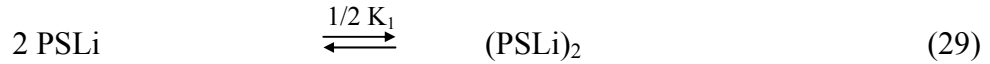
Ces expériences leur ont permis d'établir l'équation décrivant l'évolution de la concentration en polystyryllithium au cours de la réaction (cf. Equation 28). Ils ont montré que cette équation était valable jusqu'à des rendements de l'ordre de 90%.

$$\frac{d[\text{PSLi}]}{dt} = \frac{-k_{sd\ abs} K_1^{1/2} [\text{PSLi}][\text{DPE}]}{[\text{PSLi}]_0^{1/2}} \quad (28)$$

$k_{sd\ abs}$: la constante de vitesse absolue d'addition du DPE

K_1 : la constante d'équilibre de désagrégation des espèces dimères (PSLi)₂

A partir des équilibres dynamiques existant entre les espèces unimères réactives et les espèces dimères "dormantes" (cf. Equilibre 29 à 31) et en posant $K_{12} = (K_1.K_2)^{1/2}$, Laita et Szwarc ont pu retrouver par le calcul l'équation (28).



Il est à noter que l'équation (28) peut se simplifier aux premiers instants de la réaction, et s'écrire :

$$\left(\frac{d[\text{PSLi}]}{dt} \right)_o = -k_{sd} [\text{DPE}]_o [\text{PSLi}]_o^{1/2} \quad (32)$$

$$\text{avec } k_{sd} = k_{sd \text{ abs}} K_1^{1/2}$$

Busson et Van Beylen^[60] ont également étudié la cinétique d'addition du DPE sur le polystyryllithium dans le benzène par spectroscopie UV-visible. Leurs expériences ont été réalisées en présence d'un excès de polystyryllithium (≈ 20 équivalents molaires). Pour cette raison, ils ont suivi l'intensité de la bande d'absorption caractéristique du diphenylalkyllithium à 440 nm et non celle du polystyryllithium. Dans ces conditions, ils ont établi un ordre cinétique égal à 1/2 en polystyryllithium. L'évolution de la concentration en DPE en fonction du temps s'écrit donc :

$$\frac{d[\text{DPE}]}{dt} = -k_{sd} [\text{DPE}][\text{PSLi}]_{\text{tot}}^{1/2} \quad (33)$$

Cette étude a abouti au calcul de la constante de vitesse k_{sd} dans le benzène à 25°C : $k_{sd} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ [60]. Cette valeur peut être comparée à la constante de vitesse de propagation de la polymérisation du styrène dans le benzène à 25°C^[11] : $k_{ss} = 0,94 \cdot 10^{-2} \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$. Au vu de ces résultats, il apparaît que le DPE est deux fois plus réactif que le styrène vis-à-vis du polystyryllithium. Cette différence de réactivité est également mise en évidence par les constantes de vitesse d'addition du *n*-butyllithium sur le DPE^[61] ($k = 4,17 \cdot 10^{-5} \text{ L}^{1/6} \cdot \text{mol}^{-1/6} \cdot \text{s}^{-1}$) et sur le styrène^[11] ($k = 2,33 \cdot 10^{-5} \text{ L}^{1/6} \cdot \text{mol}^{-1/6} \cdot \text{s}^{-1}$), dans le benzène à 30°C.

Plus récemment, Quirk^[63] a montré que la réaction du polystyryllithium ($\overline{M}_n = 1500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) sur le DPE, réalisée dans des conditions stœchiométriques, est totale à température ambiante après 6 heures dans le benzène et 8 heures dans le cyclohexane ($[C^*]_i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). De plus, il a confirmé le caractère quantitatif de cette addition en comparant les concentrations initiale et finale calculées à partir des intensités absorbées et des coefficients

d'extinction molaire du polystyryllithium^[11] ($\epsilon_{334\text{nm}} = 13000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et du diphénylalkyllithium^[60,61] ($\epsilon_{440\text{nm}} = 16000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

II.4.1.b. Polydiényllithium

La réaction d'addition du DPE sur les polydiényllithium dans le cyclohexane et dans des proportions stœchiométriques, a été étudiée par Quirk^[63]. Il a observé que les polydiényllithium sont nettement moins réactifs vis-à-vis du DPE que le polystyryllithium. Par exemple, après 3 jours à 25°C, seuls 15 % du polyisoprényllithium ($\overline{M}_n = 1500 \text{ g.mol}^{-1}$) présent initialement a réagi ($[C^*]_i = 1,1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Dans les mêmes conditions, ce pourcentage est de 9 % pour le polybutadiényllithium.

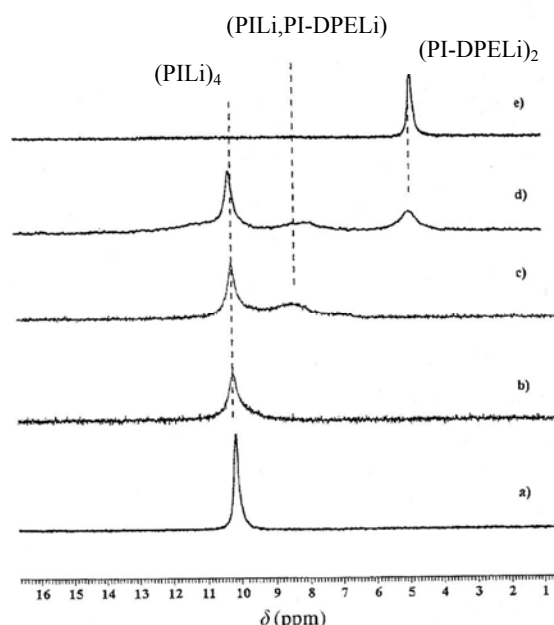


Figure II.10 : spectres RMN ^7Li au cours de la réaction d'addition du DPE sur le polyisoprényllithium à T_{amb} ^[64]. ($[\text{DPE}]_i = 5.[\text{PILi}]_i = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, (a) : t_0 , (b) : 10 min, (c) : 30 min, (d) : 1 jour, (e) : 3 jours).

Jérôme *et al.*^[64] ont également étudié la réaction d'addition du DPE sur les polydiényllithium dans le cyclohexane ($[C^*]_i = 1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Cependant, ils ont choisi de suivre l'évolution des concentrations en espèces actives par RMN du ^7Li . Ils ont ainsi pu observer que la réaction du polybutadiényllithium ($\overline{M}_n = 5000 \text{ g.mol}^{-1}$) sur deux équivalents de DPE n'est "totale" qu'après 61 jours à température ambiante. Dans les mêmes conditions, ce temps n'est plus que de 14 jours pour le polyisoprényllithium. Il est à noter qu'ils ont considéré ces réactions comme "totales" lorsque l'allure du spectre RMN ne semblait plus évoluer.

Remarque : les changements observés dans le spectre RMN au cours de la réaction mettent en évidence la formation d'agrégats mixtes entre le polydiényllithium et le diphényllithium (cf. Figure II.10).

Quirk^[63] a montré qu'il est possible d'augmenter considérablement la vitesse de la réaction en ajoutant 40 équivalents de THF dans le milieu. Le THF, jouant le rôle d'additif solvant, a pour effet de provoquer la désagrégation des espèces organométalliques. La réactivité des polydiényllithium se trouve ainsi fortement augmentée. Dans ces conditions, les réactions du polybutadiényllithium et du polyisoprényllithium sur un équivalent de DPE sont "totales" après 4 heures à température ambiante ($[C^*]_i = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

II.4.2. Réactivité des espèces 1,1-diphényllithium

II.4.2.a. Réaction croisée sur le styrène

Au cours de la réaction du PS-diphényllithium ($\overline{M}_n = 1500 \text{ g.mol}^{-1}$) sur le styrène, les équilibres dynamiques entre les espèces unimères et les espèces dimères (cf. Equilibres 29 à 31) régissent la cinétique, rendant complexe l'expression de la vitesse de réaction ^[65]. Cependant, aux premiers instants de la réaction, l'évolution de la concentration en diphényllithium en fonction du temps s'écrit :

$$\left(\frac{d[\text{PS-DPELi}]}{dt} \right)_o = -k_{ds} [S]_o [\text{PS-DPELi}]_o^{1/2} \quad (34)$$

A partir de l'équation (34), Quirk^[63] a calculé la constante de vitesse k_{ds} dans le benzène à 25 et 5°C (cf. Tableau II.10). Pour cela, il a suivi la disparition du PS-diphényllithium au cours de la réaction par spectroscopie UV-visible et mesuré la vitesse initiale de la réaction à partir de la pente initiale de la courbe représentant l'évolution de l'absorbance à 440 nm en fonction du temps.

La constante de vitesse de propagation du styrène (k_{ss}) est environ dix fois supérieure à celle de l'amorçage de la polymérisation par le PS-diphényllithium (cf. Tableau II.10). Quand la concentration en polystyryllithium augmente au cours de la réaction, le styrène réagit donc préférentiellement sur le polystyryllithium formé ($k_{ss} > k_{ds}$).

Tableau II.10 : constantes de vitesse k_{ds} et k_{ss} dans le benzène.

T °C	k_{ds} (L ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹)	k_{ss} (L ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹)
25	6,6. 10 ⁻⁴ [63]	9,4. 10 ⁻³ [11]
	7,7. 10 ⁻⁴ [65]	
5	1,3. 10 ⁻⁴ [63]	1,3. 10 ⁻³ [11]

Quirk a estimé que la masse molaire du second bloc doit être au moins 4000 g.mol⁻¹ pour que l'amorçage soit considéré comme "total". Pour des masses molaires inférieures, la quantité initiale de styrène est insuffisante pour transformer toutes les espèces diphenylalkyllithium, ce qui conduit à la formation d'un mélange PS-DPELi/PSLi. Ceci explique que les copolymères à blocs obtenus lors de cette étude montrent un indice de polymolécularité supérieur à 1,1 (cf. Tableau II.11).

Tableau II.11 : indice de polymolécularité des copolymères à blocs PS-DPE-PS obtenus dans le benzène à 5 et 25°C^[63]. (PS-DPELi: $[C^*]_o = 1,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $M_n = 1600 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1,04$).

T (°C)	[S] _o (mol.L ⁻¹)	- PS	PS-DPE-PS
		M _n (g.mol ⁻¹)	M _w /M _n
5	0,027	2000	1,15
	0,095	7700	1,10
25	0,107	8500	1,12

Remarque : à 25°C (cf. Tableau II.11), une heure est nécessaire pour que l'amorçage de la polymérisation du styrène par le diphenylalkyllithium soit "total"^[63] (à 99%, 99,9%...?).

II.4.2.b. Réactions croisées sur les diènes

Les réactions du PS-diphenylalkyllithium ($\overline{M}_n = 1900 \text{ g.mol}^{-1}$) sur le butadiène et l'isoprène sont "totales" en quelques minutes dans le cyclohexane à 25°C^[63] (cf. Figure II.11). A 10°C, tout le macroamorceur est consommé en seulement six minutes. Une telle cinétique conduit à des copolymères à blocs dont l'indice de polymolécularité est très proche de l'unité.

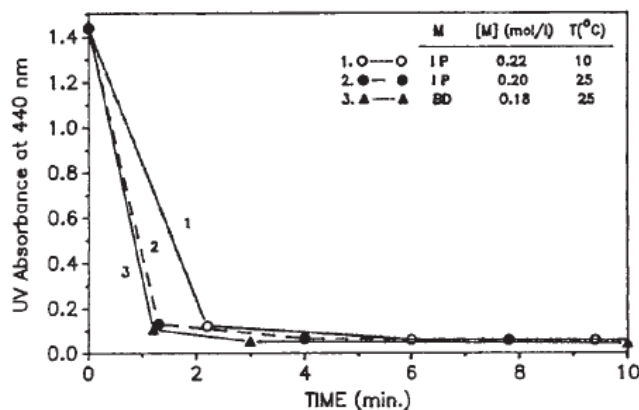


Figure II.11 : absorbance à 440 nm en fonction du temps au cours des réactions du PS-DPELi sur l'isoprène (IP) et le butadiène (BD) dans le cyclohexane^[63]. ($[C^*] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Des résultats comparables ont été obtenus par Guzman *et al.* lors de l'étude de la polymérisation anionique de l'isoprène amorcée par le 1,1-diphénylhexyllithium^[58]. Autrement dit, l'amorçage par des espèces 1,1-diphénylalkyllithium permet une polymérisation contrôlée des diènes.

II.5. AMORCAGE DE LA POLYMERISATION ANIONIQUE DU MMA

II.5.1. Réactions secondaires à l'amorçage

Les isomères du butyllithium sont les amorceurs habituels pour la polymérisation anionique des monomères tels le styrène et les diènes. Cependant, à moins de travailler à très basse température (-78°C) et en présence d'additifs^[66-69], ces alkylolithiums sont peu utilisés pour l'amorçage de la polymérisation anionique des monomères (méth)acryliques en raison de leur trop grande réactivité qui induit des réactions secondaires. En effet, la fonction ester de ces monomères est suffisamment réactive pour subir une attaque nucléophile (cf. Schéma II.2).

Par exemple, l'efficacité du *n*-butyllithium dans la polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle (MMA), à -78°C , est seulement de 50 % dans le toluène^[70], le reste de l'organolithien, étant impliqué dans des réactions secondaires.

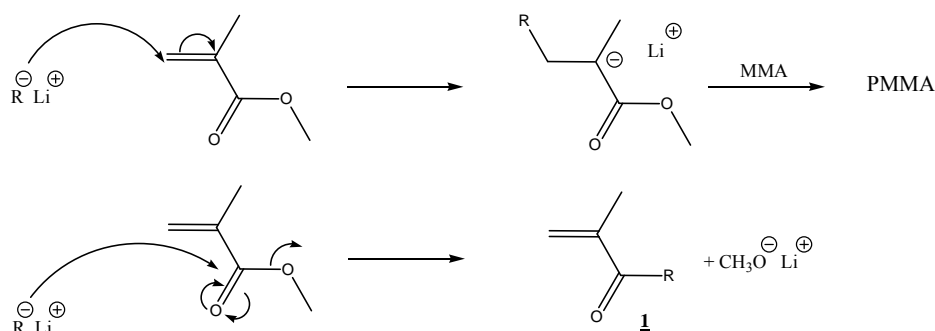


Schéma II.2 : amorçage de la polymérisation du MMA par un alkyllithium et réaction secondaire sur la fonction ester.

II.5.2. Choix de l'amorceur de la polymérisation du MMA

L'amorceur utilisé en polymérisation anionique des monomères (méth)acryliques doit être judicieusement choisi pour éviter une baisse de son efficacité. Idéalement, il doit avoir sensiblement la même réactivité que les extrémités des chaînes actives résultantes. Une idée de la réactivité de l'espèce nucléophile est donnée par la valeur du pK_a de l'acide conjugué correspondant. Ainsi, le pK_a de l'acétate d'éthyle (cf. Tableau II.12) peut être assimilé au pK_a de l'acide conjugué des anions des chaînes de poly(méthacrylate de méthyle) en croissance et est utilisé comme référence pour évaluer la capacité d'un composé nucléophile à amorcer la polymérisation anionique du MMA.

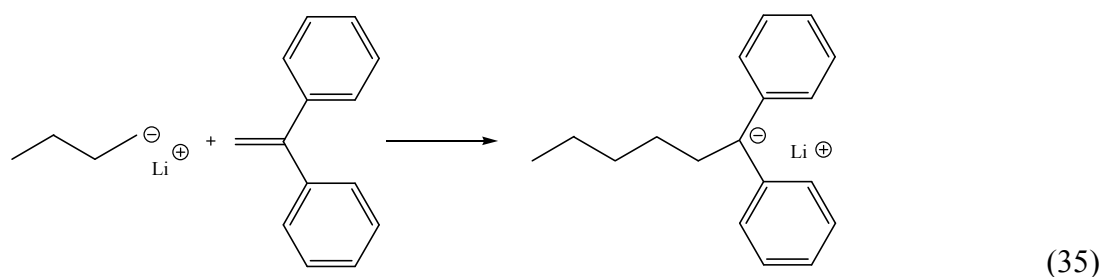
Tableau II.12 : valeurs du pK_a d'acides conjugués d'entités nucléophiles dans le diméthylsulfoxyde^[4].

acides conjugués	pK_a	acides conjugués	pK_a
$C_6H_5-H_2C-H$	43		30-31
$(C_6H_5)_2-CH-H$	32		21

L'amorceur le plus utilisé pour la polymérisation anionique des monomères (méth)acryliques est le 1,1-diphénylhexyllithium. Cet alkyllithium est obtenu par réaction du *n*-butyllithium sur le 1,1-diphényléthylène^[61] (cf. Réaction 35).

Les premières études de la polymérisation anionique du MMA amorcée par un alkyllithium dans le toluène ont été réalisées par Wiles et Bywater^[71]. Ils ont constaté que la

quantité de méthanolate de lithium libérée au cours de l'étape d'amorçage est moindre si le diphénylhexyllithium est utilisé à la place du *n*-butyllithium, pour amorcer la polymérisation.



Dans le toluène à -78°C , Hatada a montré que la réaction du *n*-butyllithium sur le MMA libère 50% de méthanolate de lithium. Ce pourcentage n'est plus que de 17% dans le cas de l'utilisation du diphénylhexyllithium^[70]. Ce méthanolate de lithium provenant de la réaction secondaire de l'amorceur sur la fonction ester du monomère, il apparaît que l'efficacité de l'amorçage de la polymérisation anionique du MMA par le diphénylhexyllithium est de 83%. Ces résultats sont en accord avec la valeur des pK_a du diphénylméthane et de l'acétate d'éthyle, modèles des acides conjugués des espèces actives mises en jeu (cf. Tableau II.12). Il est à noter que l'encombrement stérique des deux groupements phényle contribue également à la diminution des réactions secondaires sur le carbonyle de la fonction ester.

Hatada a également montré que le produit de la réaction secondaire de l'étape d'amorçage (cf. **1** Schéma II.2) s'insère rapidement dans le polymère en croissance car sa double liaison $\text{C}=\text{C}$, conjuguée à une fonction cétone, est plus réactive que celle du MMA (cf. Schéma II.3). L'énolate ainsi formé est stable et moins réactif que l'énolate résultant de l'addition du MMA. Cette observation est en accord avec les valeurs du pK_a de la 2,4-diméthylpentan-3-one et de l'acétate d'éthyle, modèles des acides conjugués correspondant (cf. Tableau II.12).

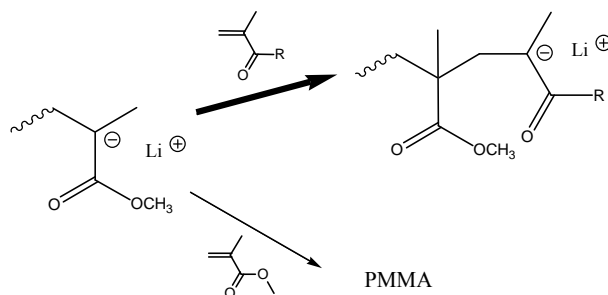
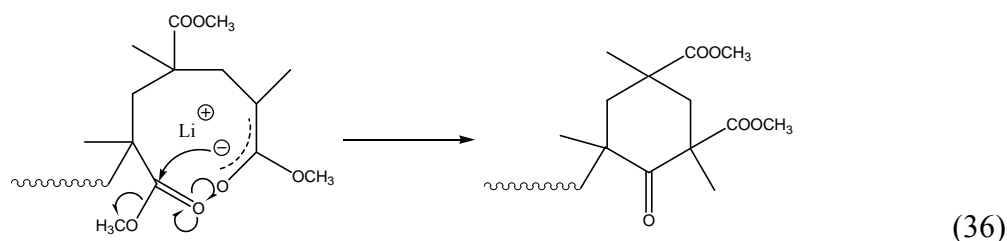


Schéma II.3 : insertion du produit **1** dans la chaîne en croissance.

Le polymère obtenu après polymérisation du MMA dans le toluène à -30°C , amorcée par le diphénylhexyllithium, présente une seule population de chaînes^[71] (contre deux dans le cas de l'utilisation du *n*-butyllithium). Cependant, son indice de polymolécularité est élevé. Dans le THF et à -78°C ^[72], la dispersion des masses molaires du polymère obtenu est nettement plus étroite ($I_p < 1,2$).

Cette différence peut s'expliquer par les réactions de terminaison se produisant au cours de l'étape de propagation. Avec le MMA, la réaction de terminaison prédominante est l'attaque du carbonyle de l'antépénultième unité monomère de la chaîne, par le centre actif énoate^[73] (cf. Réaction 36). Cette réaction est favorisée en milieu non polaire et par une augmentation de la température.



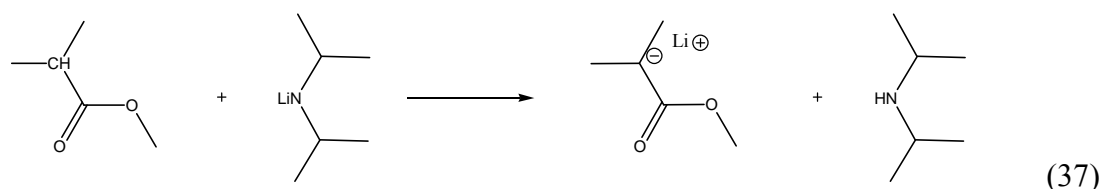
La méthode utilisée pour limiter cette réaction de terminaison consiste à encombrer le cation du centre actif et/ou à saturer ses sites de coordination, afin de diminuer son électrophilie et donc son affinité pour les carbonyles. Ainsi, l'addition de complexants σ , μ ou σ - μ , permet d'accroître nettement la pérennité des centres actifs énoate. Dans la famille des complexants σ , on trouve les éthers-couronnes et les cryptants. Dans celle des complexants μ , les sels de lithium ont été très utilisés, ainsi que les alcoolates. L'addition de complexants σ - μ tels les multiéthers-alcoolates ou les multiamines-alcoolates, permet de combiner les propriétés des deux types d'additifs précédents.

Une information exhaustive sur le contrôle de la polymérisation des monomères (méth)acryliques peut être trouvée dans une mise au point publiée par Baskaran^[74].

En raison de la grande différence de réactivité des monomères et des centres actifs, la préparation de copolymères à blocs doit respecter un ordre séquentiel bien défini. La faible réactivité des centres actifs issus de la polymérisation des monomères méthacryliques, rend difficile voir impossible, l'insertion d'un monomère moins réactif (styrène, diènes...). La grande réactivité des espèces polystyryllithium et polydiényllithium induit des réactions secondaires sur la fonction ester des monomères (méth)acryliques. L'addition d'une unité

1,1-diphényléthylène à l'extrémité des chaînes en croissance est donc nécessaire pour diminuer leur réactivité. L'espèce 1,1-diphénylalkyllithium ainsi formée est alors utilisée comme macroamorceur de la polymérisation anionique du MMA. Rempp *et al.* ont été les premiers à utiliser cette méthode pour synthétiser le poly(styrène-*b*-MMA)^[75]. Depuis, cette méthode a permis la synthèse de nombreux copolymères à blocs à base de styrène (et/ou butadiène) et de MMA^[76-79].

Les carbanions énolate du type α -lithio-isobutyrate d'alkyle, modèles des chaînes en croissance, devraient être des amorceurs idéaux pour la polymérisation des monomères (méth)acryliques. En effet, les vitesses d'amorçage et de propagation devraient être sensiblement les mêmes et les polymères formés devraient présenter une distribution étroite des masses molaires. Lochmann *et al.* ont développé une méthode pour synthétiser une grande gamme d'énolate de ce type^[80] (cf. Réaction 37).



Cependant, quand ces espèces sont utilisées pour amorcer la polymérisation du MMA, à température ambiante dans le toluène, la distribution des masses molaires du polymère obtenu est large^[81]. L'état fortement agrégé de ces espèces diminue fortement leur réactivité et donc leur efficacité. Pour améliorer ce dernier point, la présence d'additifs tel le *tert*-butanolate de sodium, permet une conversion totale du monomère et un rétrécissement de la distribution des masses molaires^[81]. D'autres additifs ont été utilisés pour améliorer l'efficacité de ces espèces énolate (cf. Tableau II.13).

Tableau II.13 : polymérisation anionique du MMA amorcée par l'éthyl- α -isobutyrate (A) dans le toluène en présence de différents ligands.

T °C	ligand, L	[L] ₀ /[A] ₀	I _p ^a	f ^b	référence
20	<i>tert</i> -BuONa	5,5	1,60	0,67	[81]
-78	AlEt ₃	3	1,69	0,85	[69]
-20	[Al ₂ Et ₆ Cl]Cs	4	1,10	0,80	[82]

^a : indice de polymolécularité calculé par analyse par SEC

^b : facteur d'efficacité, $f = M_{n \text{ cal}} / M_{n \text{ exp}}$

Remarque : le facteur d'efficacité est calculé à partir des masses molaires théorique et expérimentale ($f = M_{n \text{ calc}} / M_{n \text{ exp}}$). Si l'étape de propagation n'est pas contrôlée, les réactions de terminaison entraînent une diminution du facteur f . Dans ce cas, ce facteur ne permet plus une détermination quantitative de l'efficacité de l'étape d'amorçage.

Ces additifs ont très probablement un double effet sur le contrôle de la polymérisation. Au cours de l'étape d'amorçage, leur pouvoir solvant favorise la désagrégation des espèces énolate, ce qui contribue à améliorer l'efficacité. Au cours de l'étape de propagation, ils contribuent à diminuer les réactions de terminaison sur l'antépénultième unité monomère de la chaîne en encombrant le centre actif.

D'autres amorceurs sont couramment utilisés pour la polymérisation des monomères (méth)acryliques. Parmi eux, on trouve les carbanions oligo- α -méthylstyryllithium et les organo-magnésiens.

Teyssié *et al.* ont montré que les carbanions oligo- α -méthylstyryllithium sont des amorceurs efficaces de la polymérisation du MMA en milieu polaire à -78°C ^[83], en particulier s'ils sont associés à du chlorure de lithium (cf. Tableau II.14).

Tableau II.14 : polymérisation anionique du MMA amorcée par l' α -méthylstyryllithium (A) en présence de chlorure de lithium dans le THF à -78°C ^[83].

$[\text{LiCl}]_0/[\text{A}]_0$	I_p^a	f^b
-	1,20	0,71
0,5	1,15	0,88
1	1,15	0,92
5	1,15	1,00

^a : indice de polymolécularité calculé par analyse par SEC

^b : efficacité, $f = M_{n \text{ calc}} / M_{n \text{ exp}}$

Parmi les organo-magnésiens utilisés, seuls le bromure de *tert*-butylmagnésium^[66] et le bromure de phénylmagnésium^[84] permettent un contrôle de la polymérisation du MMA, à -78°C dans le toluène. Dans le cas du bromure de *tert*-butylmagnésium, Hatada a déterminé un facteur d'efficacité égal à 97%. Il a également montré que le polymère obtenu est très fortement syndiotactique (99%) et présente un indice de polymolécularité de 1,12.

II.6. SUIVI CINÉTIQUE DES POLYMERISATIONS PAR SPECTROSCOPIES INFRAROUGE ET UV-VISIBLE *IN SITU*

Parmi les techniques d'analyse permettant un suivi cinétique des polymérisations (CPV, dilatométrie, spectroscopies d'absorption...), nous avons choisi d'utiliser les spectroscopies infrarouge et UV-visible. Depuis une dizaine d'années, des systèmes optiques ont été développés pour acheminer le faisceau au sein même des réacteurs par l'intermédiaire de sondes. Appliqués aux spectroscopies IR et UV-visible, ces systèmes permettent de mesurer *in situ* et en continu les concentrations en monomère et/ou en espèces actives au cours de la polymérisation, sans avoir à effectuer le moindre prélèvement.

La suite de ce chapitre présente succinctement les avantages et les inconvénients des spectroscopies proche et moyen infrarouge, ainsi que les études précédemment réalisées à l'aide de ces techniques. Le dernier paragraphe de ce chapitre est consacré à la spectroscopie UV-visible *in situ*.

II.6.1. Proche infrarouge (PIR)

La région spectrale du proche infrarouge se situe entre 4000 et 12500 cm^{-1} (800 et 2500 nm). Elle est le siège des harmoniques et des bandes de combinaison dont les fondamentales se situent dans le moyen infrarouge. Pour cette raison, les bandes d'absorption du proche infrarouge sont larges, de faible intensité et difficiles à attribuer à des fonctions chimiques.

En raison de superposition de bandes d'absorption, des applications quantitatives dans le proche infrarouge demandent très souvent des régressions à multivariées, lourdes à mettre en œuvre. La méthode la plus utilisée dans ce domaine est la méthode des moindres carrés partiels notée PLS (*partial least squares*). Ces traitements mathématiques de données analytiques ont donné naissance à la chimiométrie. La méthode PLS a été utilisée pour permettre l'étude des polymérisations radicalaires en solution du styrène^[85] et du méthacrylate de méthyle^[86,87], ainsi que des polymérisations radicalaires en émulsion des systèmes {méthacrylate de méthyle / méthacrylate de butyle}^[88] et {styrène / acrylate de butyle}^[89].

Cependant, pour certains systèmes, il est possible de relier l'absorbance à la concentration par une simple régression linéaire. Long *et al.* ont ainsi été les premiers, en 1993, à étudier la polymérisation anionique du styrène et de l'isoprène^[90] par spectroscopie

PIR *in situ*, sans avoir recours à la méthode PLS. Au début des années 2000, Müller *et al.* ont montré qu'il est également possible, grâce à cette technique et sans avoir recours à la méthode PLS, d'étudier la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène^[91,92], la polymérisation cationique de l'isobutylène^[91] et les polymérisations radicalaires du *N*-isopropylacrylamide^[93] (par RAFT) et de l'acrylate de *t*-butyle^[91] (par ATRP).

D'un point de vue technique, le faisceau du proche infrarouge se propage aisément dans des fibres optiques classiques en quartz et cela sur de grandes distances (jusqu'à 100 m).

II.6.2. Moyen infrarouge (MIR)

La région spectrale du moyen infrarouge se situe entre 400 et 4000 cm^{-1} . Elle représente la région principale de la spectroscopie vibrationnelle où les bandes d'absorption, dues aux transitions fondamentales, sont caractéristiques des fonctions chimiques. Pour cette raison, la spectroscopie MIR permet l'identification de composés organiques.

De plus, les bandes d'absorption en moyen infrarouge étant fines et de forte intensité, des applications quantitatives sont possibles. Très souvent, l'absorbance peut être directement reliée à la concentration par la loi de Beer-Lambert. La spectroscopie MIR permet ainsi de mesurer des concentrations de solutions inconnues ou de suivre la variation de concentration d'une solution au cours du temps.

Concernant la technologie, des systèmes optiques ont été développés depuis une dizaine d'années pour acheminer le faisceau infrarouge au sein même des réacteurs par l'intermédiaire de sondes. Deux systèmes existent : le conduit optique (cf. Schéma II.4) et les fibres optiques.

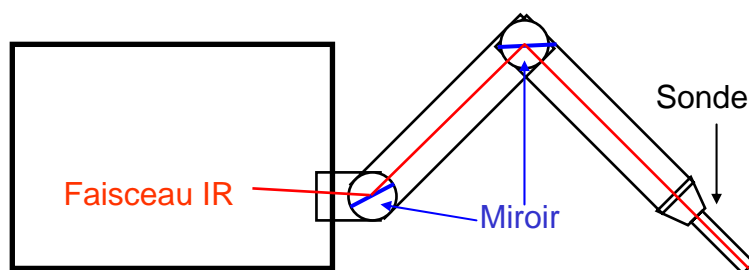


Schéma II.4 : conduit optique.

Le conduit optique a pour avantage de conserver le domaine spectral du moyen infrarouge (400 – 4000 cm^{-1}) mais offre peu de flexibilité. Les fibres optiques apportent une

certaine flexibilité au système. Cependant, de par leur nature, elles réduisent la gamme spectrale utilisable ($1000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) et leur longueur ne peut pas dépasser 1,5 m.

Des sondes sont placées à l'extrémité de ces systèmes optiques pour permettre l'interface avec le milieu à analyser. Il existe une grande famille de sondes. Certaines permettent des analyses par transmission et d'autres par réflexion totale atténuée (ATR). Il est également possible d'utiliser des sondes supportant de fortes pressions ou opérant dans une large gamme de températures.

Grâce à cette technologie, il est désormais possible de suivre le déroulement *in situ* d'une polymérisation sans avoir à effectuer le moindre prélèvement.

II.6.2.a. Suivi des polymérisations ioniques

Les premières études cinétiques utilisant la spectroscopie MIR *in situ*, datent de 1998. La même année, les groupes de Puskas^[94] et de Storey^[95] ont publié leurs travaux concernant la polymérisation cationique de l'isobutylène. Les années suivantes, ces deux groupes ont beaucoup publié sur ce sujet^[96-102]. Le groupe de Puskas utilise le système de fibres optiques couplé initialement à une sonde ATR puis, à partir de 2000, à une sonde TR. Le groupe de Storey, quant à lui, utilise le système du conduit optique couplé à une sonde ATR. Récemment, Puskas *et al.* ont mis au point une méthode basée sur la spectroscopie MIR *in situ*, pour établir les rapports de réactivité en copolymérisation cationique de l'isobutylène et de l'isoprène^[103].

Dans le domaine de la polymérisation anionique, la première publication provient du groupe de Long et date de 2001. Elle concerne la polymérisation du 1,3-cyclohexadiène^[104]. Récemment, ce groupe a utilisé la spectroscopie MIR *in situ*, pour établir les rapports de réactivité en copolymérisation anionique du styrène et du 1,3-cyclohexadiène^[105].

II.6.2.b. Suivi des polymérisations radicalaires

Le groupe de Long a aussi utilisé la technique de la spectroscopie MIR *in situ*, pour l'étude de la polymérisation radicalaire du styrène^[106,107], du 2-vinyl-naphthalène^[108] et de quelques acrylates^[109]. Ils ont également pu réaliser, grâce à cette technique, l'étude de la terpolymérisation du système {anhydride maléique / norbornène / ester de *t*-butyl-norbornène}^[110]. Récemment, ils ont établi les rapports de réactivité de la copolymérisation radicalaire de l'anhydride maléique et du norbornène^[111].

Dans le domaine de la polymérisation radicalaire courante, la spectroscopie MIR *in situ*, a été utilisée pour suivre la copolymérisation en solution du styrène et de l'acrylate de butyle^[112], la terpolymérisation du système {acrylate de butyle / méthacrylate de méthyle / acétate de vinyle} en solution^[113] et en émulsion^[114] et la copolymérisation en émulsion de mono- et diméthacrylates^[115].

II.6.2.c. Suivi des autres polymérisations

Les polymérisations ioniques et radicalaires n'ont pas été les seules à faire l'objet d'études cinétiques au moyen de la spectroscopie MIR *in situ*. Peuvent être citées :

- la copolymérisation par voie métallocène des systèmes {éthylène / 1-héxène}^[116] et {propylène / 7-méthyl-1,6-octadiène}^[117];
- la préparation du poly(téréphtalate d'éthylène) (PET)^[118];
- la polymérisation par métathèse du 1,5-cyclooctadiène^[119] et la préparation de polyester aliphatique^[120] et de poly(ester carbonate) aliphatique^[121];
- la copolymérisation de systèmes {époxyde/CO}^[122,123] et {époxyde/CO₂}^[124,125].

II.6.3. Spectroscopie UV-visible

C'est une technique d'analyse très utilisée pour le suivi des polymérisations anioniques. En effet, elle permet de mesurer la concentration en monomère et/ou en espèces actives au cours de la polymérisation (cf. Paragraphes II.2, II.3 et II.4).

Dans le cas des études cinétiques, il est préférable d'opérer sous haut vide, dans des appareils entièrement scellés et munis de joints fragiles qui permettent le transfert des différents constituants. Dans ces conditions, les réactions de terminaison causées par des impuretés sont quasi absentes.

Le premier appareil permettant un suivi UV-visible dans de telles conditions, a été développé par Szwarc^[6] (cf. Figure II.12.a). D'un point de vue pratique, l'appareil est mis sous haut vide et scellé (en P). Ensuite, les solutions d'amorceur (B) et de monomères (C) sont transférées par rupture du joint fragile dans un doigt (B' et C'). Enfin, le mélange de ces

solutions s'effectue dans la cellule de mesure (A) par retournement de l'appareil. La cellule est alors placée dans le spectrophotomètre pour permettre l'analyse du milieu réactionnel.

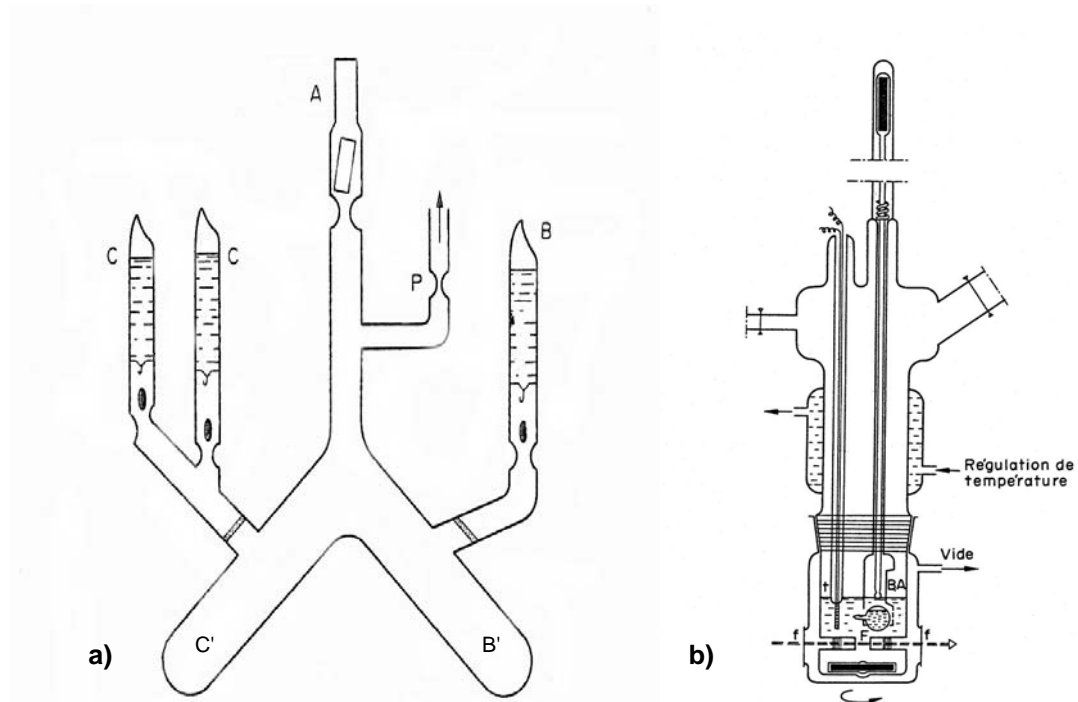


Figure II.12 : appareils de polymérisation sous haut vide.

Pour des raisons évidentes, un tel appareil ne permet pas l'étude cinétique de polymérisation dont le temps de demi-réaction est inférieur à la dizaine de secondes. Pour améliorer ce dernier point, Fontanille *et al.* ont développé un appareil qui se place dans le spectrophotomètre avant le mélange des différents réactifs^[126] (cf. Figure II.12.b). Cet appareil permet alors un suivi dès la première seconde de la réaction.

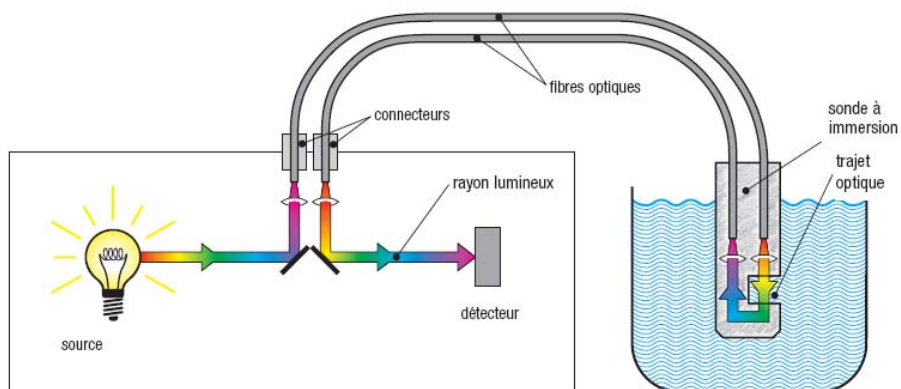


Figure II.13 : sonde UV-visible raccordée au spectrophotomètre par des fibres optiques.

Depuis une dizaine d'années, il est possible d'utiliser des sondes UV-visible, reliées au spectrophotomètre par des fibres optiques, qui plongées dans le milieu réactionnel permettent un suivi en temps réel de la réaction (cf. Figure II.13). A notre connaissance, de telles sondes UV-visible n'ont pas encore été utilisées pour le suivi de polymérisations anioniques.



Notre premier objectif était de coupler les spectroscopies MIR et UV-visible *in situ*, afin d'obtenir un outil d'analyse permettant la mesure en temps réel des concentrations en monomère et en centres actifs au cours de la polymérisation anionique du styrène. Le chapitre suivant présente la mise au point de cette outil d'analyse, ainsi que l'étude de la polymérisation anionique du styrène amorcée par le *n*-butyllithium dans les solvants non polaires.

**III. COUPLAGE IR / UV-VISIBLE *IN SITU* :
MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE**

**III – COUPLAGE IR/UV-VISIBLE *IN SITU* :
MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE**

III.1 SUIVI DE LA CONSOMMATION EN STYRENE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE <i>IN SITU</i>	49
III.1.1 Equipement utilisé	49
III.1.2 Utilisation de la sonde à transmission	50
III.1.2.a Réglage du trajet optique	50
III.1.2.b Choix du solvant	51
III.1.2.c Etalonnage.....	52
III.1.3 Etude cinétique de la polymérisation anionique du styrène	52
III.1.3.a Choix des conditions expérimentales.....	52
III.1.3.b Détermination des ordres cinétiques et de k_p	53
III.2 DOSAGE DES CENTRES ACTIFS PAR UV-VISIBLE <i>IN SITU</i>	57
III.2.1 Equipement utilisé	57
III.2.2 Domaine de concentration	57
III.2.3 Détermination du coefficient d'extinction molaire du polystyryllithium ..	58
III.3 HOMOPOLYMERISATION ANIONIQUE DU STYRENE DANS LES SOLVANTS NON POLAIRES	59
III.3.1 Amorçage	59
III.3.1.a Suivi <i>in situ</i> de l'étape d'amorçage	59
III.3.1.b Constantes de vitesse d'amorçage (k_a) et énergies d'activation.....	59
III.3.1.c Comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature	61
III.3.2 Propagation	61
III.3.2.a Suivi <i>in situ</i> de l'étape de propagation	62
III.3.2.b Constantes de vitesse de propagation (k_p) et énergies d'activation	64
III.3.2.c Comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature	65
III.3.3 Stabilité du polystyryllithium à "haute température"	66
III.3.3.a Choix de la technique.....	66
III.3.3.b Dans le benzène	66
III.3.3.c Dans le toluène et l'éthylbenzène	74
III.4 CONCLUSION	80

III.1. SUIVI DE LA CONSOMMATION EN STYRENE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE *IN SITU*

Différentes techniques, autres que la spectroscopie IR, peuvent être utilisées pour le suivi de la consommation en monomère au cours de la polymérisation. Parmi ces techniques, on trouve essentiellement la CPV, la dilatométrie et la spectroscopie UV-visible.

La CPV nécessite des prélèvements et ne permet pas une mesure en temps réel de la concentration en monomère. La dilatométrie n'est bien adaptée qu'au suivi de réaction lente ($t_{1/2} \approx 1\text{h}$) car demande de travailler en solution concentrée (contrôle de la température). La spectroscopie UV-visible a d'ores et déjà permis l'étude de la polymérisation anionique du styrène^[11]. Cependant, en raison des coefficients d'extinction molaire des espèces mises en jeu, la concentration en styrène doit rester de l'ordre de $10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ pour pouvoir suivre simultanément les concentrations en monomère et en espèces actives. De plus, cette technique ne peut pas être utilisée pour le suivi de la polymérisation des diènes dans les solvants aromatiques.

La spectroscopie IR *in situ* permet de mesurer en continu la concentration en monomère pour des concentrations initiales comprises entre 10^{-2} et plusieurs mol.L^{-1} [97]. De plus, le principe étant de mesurer l'intensité de la bande d'absorption due à la double liaison vinylique du monomère, cette technique devrait pouvoir s'appliquer au styrène et aux diènes. Pour ces raisons, nous avons choisi d'utiliser la spectroscopie IR pour mesurer la concentration en monomère au cours de la polymérisation.

III.1.1. *Équipement utilisé*

Le spectrophotomètre infrarouge utilisé pour cette étude est un *Tensor 27* de Bruker. Un système de fibres optiques développé par Remspec peut être adapté au *Tensor 27*. Il comprend un miroir déviant le faisceau infrarouge vers la fibre optique d'entrée et un détecteur du signal infrarouge sortant (cf. Figure III.1.a). Équipées d'une sonde, ces fibres optiques permettent alors des mesures *in situ*.

Une sonde à transmission se visse à l'extrémité des fibres optiques pour permettre l'interface avec le milieu à analyser. Elle est constituée, à son extrémité, d'un miroir réfléchissant le faisceau infrarouge. Ce faisceau traverse donc deux fois la solution à analyser (cf. Figure III.1.b). Le trajet optique de cette sonde est réglable par vissage ou dévissage du miroir et peut atteindre 6 mm.

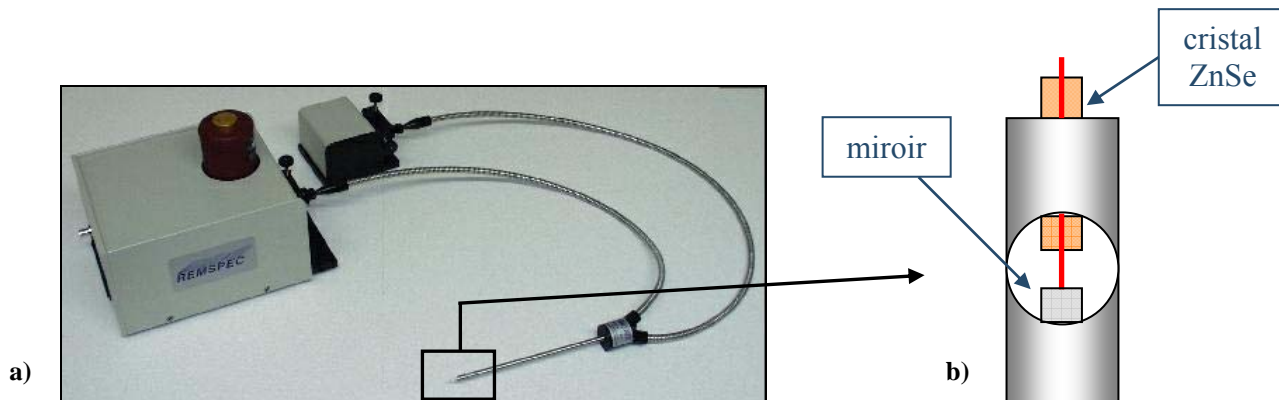


Figure III.1 : (a) système de fibres optiques Remspec, (b) sonde à transmission.

Remarque : les fibres optiques ne doivent pas être chauffées à des températures supérieures à 60°C. Cette température est donc une limite pour l'utilisation de la sonde à transmission.

III.1.2. Utilisation de la sonde à transmission

III.1.2.a. Réglage du trajet optique

La loi de Beer-Lambert s'applique à la spectroscopie IR. Ainsi, augmenter le trajet optique a pour effet d'augmenter les absorbances. Les spectres du cyclohexane aux différents trajets optiques (cf. Figure III.2.a) illustrent bien cette augmentation de l'absorbance et mettent également en évidence un phénomène de saturation qui transforme l'allure du spectre. La même observation est faite dans le cas du toluène (cf. Figure III.2.b), mais la saturation est atteinte pour des trajets optiques beaucoup plus faibles.

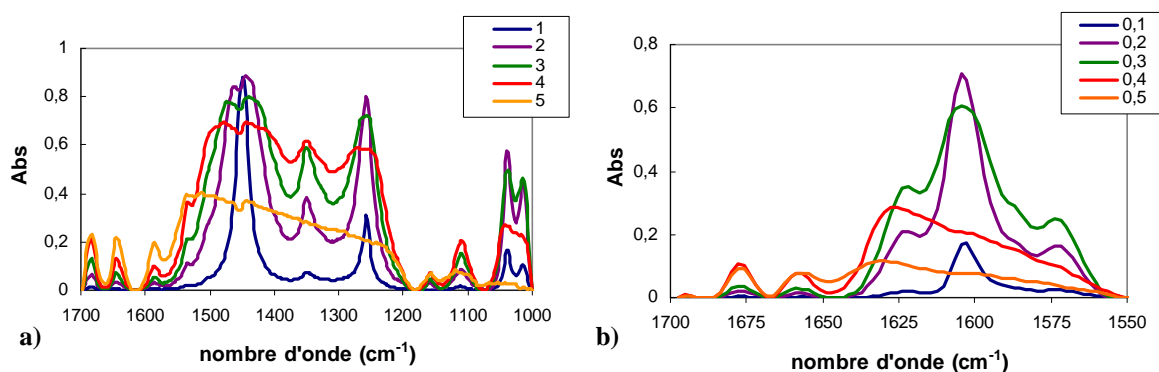


Figure III.2 : spectres IR du cyclohexane (a) et du toluène (b) à différents trajets optiques (unité arbitraire).

Pour obtenir le spectre du styrène en solution dans le cyclohexane ou le toluène, il est nécessaire de soustraire l'absorbance due au solvant. Il est évident que cette dernière ne doit

pas donner lieu à saturation du signal. L'utilisation de la sonde à transmission commence donc par un réglage du trajet optique, réglage qui dépend du solvant.

III.1.2.b. Choix du solvant

En comparant les spectres IR du styrène et du polystyrène (cf. Figure III.3), la bande d'absorption à 1630 cm^{-1} , due à la vibration de valence de la double liaison C=C du styrène, apparaît être la mieux adaptée au suivi de la polymérisation de ce monomère. En effet, le polystyrène n'absorbant pas pour cette valeur du nombre d'onde, l'absorbance à 1630 cm^{-1} n'est due qu'à la présence du styrène.

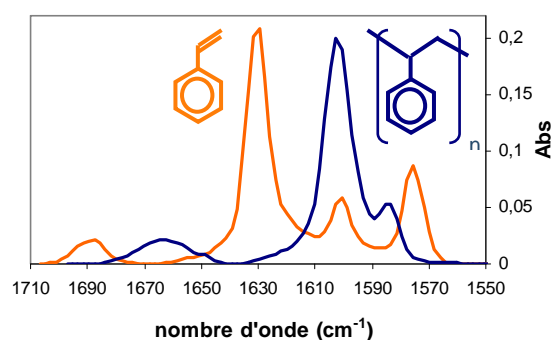


Figure III.3 : spectres IR du styrène et du polystyrène.

Pour obtenir ces spectres, il faut soustraire l'absorbance due au solvant. En observant les spectres IR du toluène, du benzène et du cyclohexane obtenus pour un même trajet optique (cf. Figure III.4), il apparaît que la bande d'absorption à 1630 cm^{-1} du styrène peut être observée dans chacun de ces trois solvants.

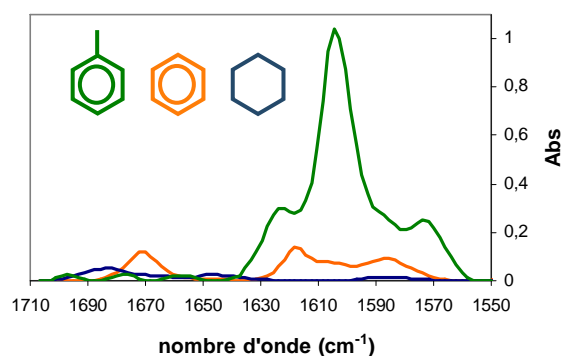


Figure III.4 : spectres IR du toluène, du benzène et du cyclohexane.

Cependant, le phénomène de saturation dû au solvant est atteint pour un trajet optique plus faible dans le cas du toluène que dans le cas du benzène ou du cyclohexane. Cela

implique une différence de sensibilité de la sonde en fonction du solvant. C'est pourquoi, il devient difficile de mesurer avec précision des concentrations en styrène inférieures à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le toluène alors qu'il est possible de mesurer aisément des concentrations de l'ordre de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le cyclohexane.

III.1.2.c. Etalonnage

Une fois le trajet optique réglé pour le dosage de solutions de styrène dans le toluène, un étalonnage a montré que la loi de Beer-Lambert est respectée à 1630 cm^{-1} pour des concentrations en styrène inférieures à 1 mol.L^{-1} (cf. Figure III.5). Au-delà, cette loi n'est plus respectée en raison de la résolution des spectres IR.

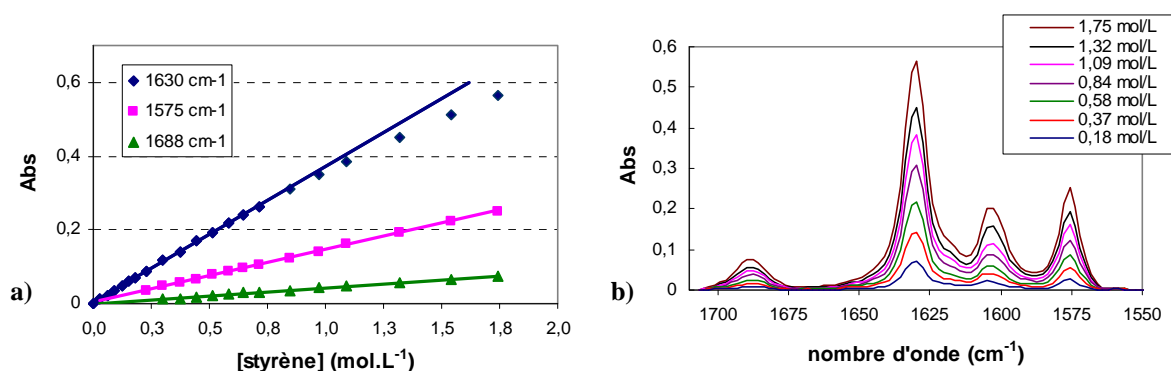


Figure III.5 : étalonnage de la sonde à transmission.

Remarque : pour obtenir les spectres de la figure III.5.b, l'absorbance due au solvant est soustraite au prorata de sa proportion dans le milieu.

III.1.3. Etude cinétique de la polymérisation anionique du styrène

III.1.3.a. Choix des conditions expérimentales

La polymérisation est réalisée sous argon, dans un réacteur en verre de 500 mL (cf. Figure III.6). La température de polymérisation est de 24°C . Elle est contrôlée à l'aide d'un bain thermorégulé par un liquide circulant dans un récipient à double enveloppe, et mesurée grâce à un thermomètre plongeant dans la solution. Le volume de toluène est de 100 mL, volume nécessaire pour permettre une bonne immersion de la sonde infrarouge.

La concentration initiale en styrène est comprise entre $0,4$ et $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. La polymérisation est amorcée par le *sec*-butyllithium. La concentration en espèces actives résultantes est comprise entre $1,7 \cdot 10^{-3}$ et $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

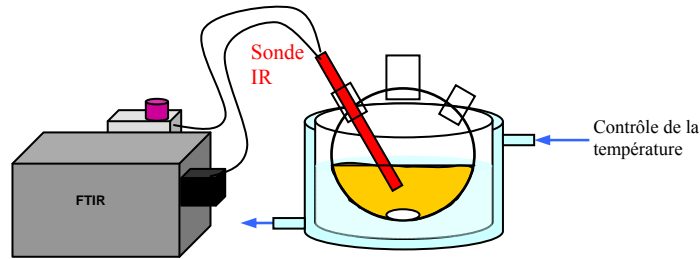


Figure III.6 : montage pour le suivi de la polymérisation anionique du styrène.

III.1.3.b. Détermination des ordres cinétiques et de k_p

La sonde infrarouge permet un suivi de l'évolution du spectre IR du milieu réactionnel au cours de la polymérisation (cf. Figure III.7).

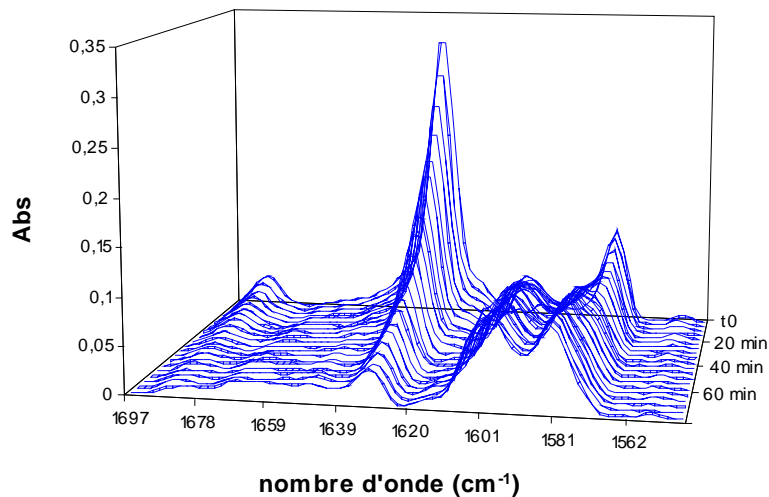


Figure III.7 : évolution du spectre IR du milieu réactionnel au cours de la polymérisation (i).

La consommation du styrène se traduit par la diminution de l'intensité des bandes d'absorption à 1575, 1630 et 1690 cm^{-1} , caractéristiques du styrène. La formation du polystyrène est révélée par l'apparition de bandes d'absorption à 1585 et 1600 cm^{-1} .

La loi de Beer-Lambert étant respectée dans le domaine de concentrations étudié, l'absorbance à 1630 cm^{-1} est directement convertie en conversion molaire (cf. Figure III.8.a). Dans le même temps, le thermomètre permet de suivre l'augmentation de la température du milieu réactionnel due à l'exothermie de la polymérisation (cf. Figure III.8.b).

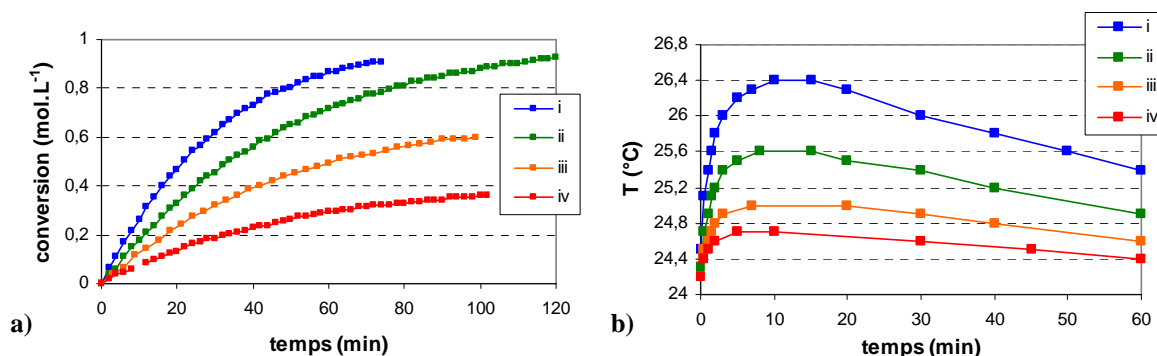


Figure III.8 : suivis de la conversion molaire (a) et de l'augmentation de la température du milieu (b) au cours de la polymérisation ($T = 24^{\circ}\text{C}$).

Les concentrations initiales en styrène et en polystyryllithium correspondant à ces polymérisations sont regroupées dans le tableau III.1. La concentration en polystyryllithium est calculée à partir de la masse molaire du polystyrène (obtenue par analyse par SEC) et du rendement final de la polymérisation (obtenue par analyse par CPV). Le tableau III.1 présente également les vitesses initiales de propagation (v_{pi}) calculées à partir des pentes initiales des courbes de la Figure III.8.a.

Tableau III.1 : augmentation de la température du milieu et vitesse initiale de propagation

	ΔT_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	$[\text{S}]_i$ (mol.L^{-1})	$[\text{PSLi}]_i$ (mol.L^{-1})	v_{pi} ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
(i)	1,9	1,01	$3,38.10^{-3}$	$4,4.10^{-4}$
(ii)	1,3	1,02	$1,87.10^{-3}$	$3,0.10^{-4}$
(iii)	0,8	0,68	$1,80.10^{-3}$	$2,0.10^{-4}$
(iv)	0,5	0,40	$1,70.10^{-3}$	$1,1.10^{-4}$
(v)	0,6	0,48	$1,88.10^{-3}$	$1,4.10^{-4}$
(vi)	0,5	0,46	$1,73.10^{-3}$	$1,3.10^{-4}$
(vii)	0,6	0,50	$3,54.10^{-3}$	$2,1.10^{-4}$

Ces résultats nous montrent tout d'abord que l'augmentation de la température du milieu peut être minimisée en jouant sur les concentrations initiales en monomère et en espèces actives.

A partir de la loi d'Arrhenius (cf. Equation 1), il est possible d'évaluer l'influence de la température sur la constante de vitesse (cf. Equation 2). Dans la littérature, l'énergie d'activation de l'étape de propagation de la polymérisation anionique du styrène dans le toluène amorcée par un alkylolithium est donnée égale à $63,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [30]. Ainsi, à 24°C , une

augmentation de 2°C entraîne une surévaluation de la constante de vitesse de 16 %. Cette erreur n'est plus que de 4 % si l'augmentation de température est de 0,5°C. Ces valeurs montrent l'intérêt de minimiser l'augmentation de la température du milieu au cours de la polymérisation.

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

$$k_1/k_2 = e^{E_a/R(1/T_2 - 1/T_1)} \quad (2)$$

Les données du tableau III.1 permettent également d'établir les ordres cinétiques en monomère et en espèces actives. Pour cela, écrivons l'équation de la vitesse initiale de propagation :

$$v_{pi} = k_p [S]_i^\alpha [PSLi]_i^\beta \quad (3)$$

L'équation (3) peut s'écrire :

$$\text{Ln } v_{pi} = \text{Ln } k_p + \alpha \text{ Ln } [S]_i + \beta \text{ Ln } [PSLi]_i \quad (4)$$

Tracer $\text{Ln}(v_{pi})$ en fonction de $\text{Ln}([S]_i)$ pour une valeur donnée de $[PSLi]_i$ conduit à la détermination de la valeur de α . Les polymérisations (ii) à (vi) ont été effectuées avec des valeurs de $[PSLi]_i$ très proches ($\sim 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Les résultats permettent de tracer la figure III.9.a et d'en déduire une valeur de α égale à l'unité.

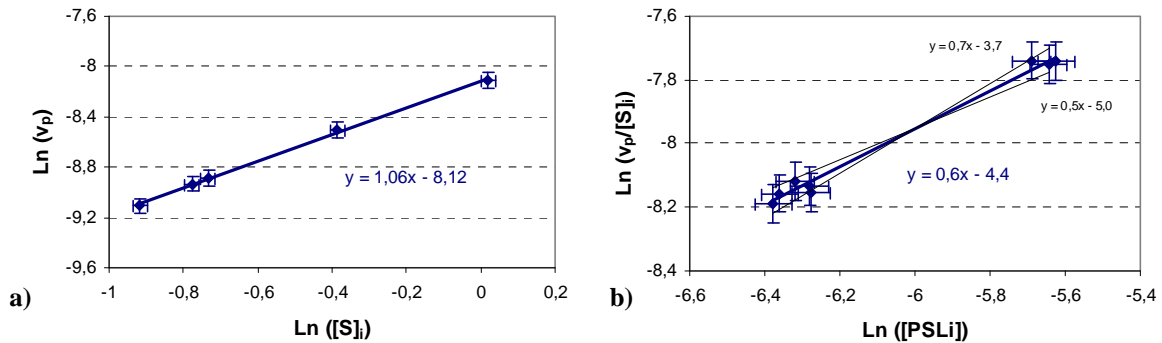


Figure III.9 : détermination des ordres cinétiques en monomère (a) et en espèces actives (b).

Connaissant la valeur de α , l'équation (4) peut s'écrire :

$$\text{Ln}(v_{pi} / [S]_i) = \text{Ln } k_p + \beta \text{ Ln } [PSLi]_i \quad (5)$$

Tracer $\text{Ln}(v_{pi} / [S]_i)$ en fonction de $\text{Ln}([PSLi]_i)$ permet de déterminer la valeur de β (cf. Figure III.9.b). Le domaine de concentrations étudié étant restreint, la valeur de 0,6 ($\pm 0,1$) obtenue est une estimation. Cependant, il est à noter que cette valeur est proche de la

valeur 0,5 donnée par la littérature, que nous considérons comme valable et qui nous conduit à l'équation :

$$v_{pi} = - d[S]/dt = k_p [S]_i [PSLi]_i^{1/2} \quad (6)$$

Après intégration, en considérant la concentration en espèces actives constante au cours de la polymérisation, l'équation (6) devient :

$$\text{Ln } [S]_o/[S]_t = k_p [PSLi]_i^{1/2} t \quad (7)$$

Ainsi, la constante de vitesse (k_p) est calculée à partir de la pente du tracé de $\text{Ln } [S]_o/[S]_t$ en fonction du temps (cf. Figure III.10). La valeur de $0,84 \cdot 10^{-2} \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ est obtenue pour la polymérisation anionique du styrène dans le toluène à 24°C.

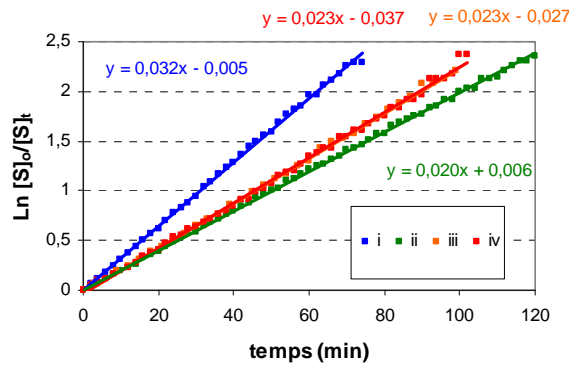


Figure III.10 : tracés de $\text{Ln } [S]_o/[S]_t = f(t)$.

En raison du nombre des paramètres expérimentaux à prendre en considération pour le calcul de la concentration en espèces actives et de la légère augmentation de la température pendant la polymérisation, l'incertitude liée à cette valeur est estimée à 15% (cf. Tableau III.2).

Tableau III.2 : constante de vitesse de propagation k_p dans le toluène à 24°C.

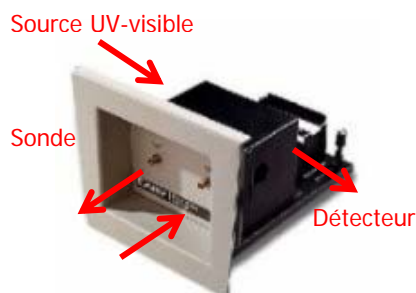
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)
k_p ($\text{L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$)	$0,92 \cdot 10^{-2}$	$0,76 \cdot 10^{-2}$	$0,88 \cdot 10^{-2}$	$0,91 \cdot 10^{-2}$	$0,83 \cdot 10^{-2}$	$0,81 \cdot 10^{-2}$	$0,79 \cdot 10^{-2}$

Ces premiers résultats nous montrent que la spectroscopie IR *in situ* est un outil très intéressant pour le suivi des polymérisations anioniques. Cependant, il apparaît qu'une mesure directe de la concentration en espèces actives serait souhaitable. C'est pourquoi une sonde UV-visible est ajoutée au réacteur de façon à pouvoir mesurer cette concentration en continu.

III.2. DOSAGE DES CENTRES ACTIFS PAR UV-VISIBLE *IN SITU*

III.2.1. Equipement utilisé

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé pour cette étude est un *Cary 3E* de Varian. L'installation d'un coupleur pour fibres optiques sur cet appareil (cf. photo de gauche), permet d'utiliser une sonde UV-visible Hellma (cf. photo de droite) et



de réaliser ainsi des mesures *in situ*.

Cette sonde est entièrement en quartz et ne craint donc pas d'être immergée dans des solvants organiques tels le toluène ou le cyclohexane. Lors de la mesure, le rayon lumineux traverse le milieu à analyser une seule fois comme dans le cas de l'utilisation d'une cuve conventionnelle (cf. Schéma III.1). Le trajet optique est de 1 mm. La température maximale d'utilisation est de 150°C.

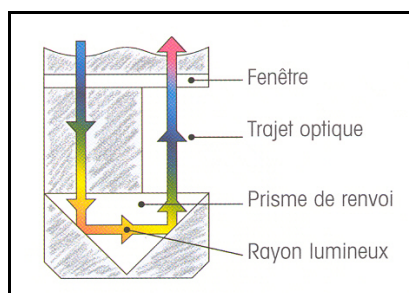


Schéma III.1 : trajet parcouru par le faisceau UV-visible dans la tête de la sonde.

III.2.2. Domaine de concentration

A une longueur d'onde donnée, l'absorbance (A) et la concentration de la solution absorbante (c en mol.L^{-1}) sont reliées par la loi de Beer-Lambert selon l'équation :

$$A = \varepsilon l c \quad (8)$$

où " l " est la valeur du trajet optique en cm et " ε " le coefficient d'extinction molaire en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Ce coefficient est caractéristique de l'espèce étudiée dans un solvant donné et à une longueur d'onde donnée.

L'espèce active au cours de la polymérisation du styrène amorcée par un alkyllithium, est le polystyryllithium. Son maximum d'absorption se situe à 335 nm dans le benzène et son

coefficient d'extinction molaire à cette longueur d'onde est de $13000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [11]. La sonde UV-visible ayant un trajet optique d'un millimètre, une absorbance égale à 1,3 à 335 nm correspond à une concentration en polystyryllithium égale à $1,0\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

III.2.3. Détermination du coefficient d'extinction molaire du polystyryllithium

Pour déterminer le coefficient d'extinction molaire du polystyryllithium dans le toluène, du *sec*-butyllithium (préalablement dosé) a été additionné à plusieurs reprises à une solution de styrène. Le maximum d'absorption du polystyryllithium ainsi formé se situe à 333 nm. A partir de la loi de Beer-Lambert et de l'absorbance mesurée à 333 nm après chaque addition de *sec*-butyllithium, le coefficient d'extinction molaire à cette longueur d'onde a été mesuré égal à $13100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (cf. Figure III.11). Ce coefficient est donc le même dans le benzène et le toluène (aux incertitudes près).

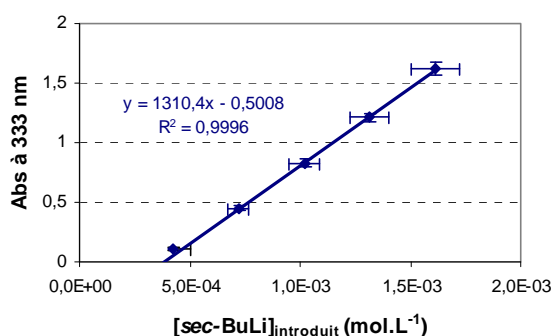


Figure III.11 : détermination du coefficient d'extinction molaire du polystyryllithium à 333 nm dans le toluène.

Remarque : la première addition de *sec*-butyllithium met en évidence la nécessité d'un "point zéro" pour neutraliser les impuretés apportées par les sondes (cf. Figure III.11).

Dans l'éthylbenzène, le maximum d'absorption du polystyryllithium se situe à 331 nm. Etant donnée la similitude de structure moléculaire entre ce solvant et le toluène, le coefficient d'extinction molaire correspondant est arbitrairement considéré égal à $13000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

III.3. HOMOPOLYMERISATION ANIONIQUE DU STYRENE DANS LES SOLVANTS NON POLAIRES

L'objectif est d'étudier l'influence de la nature du solvant sur les différentes étapes de la polymérisation anionique du styrène. Les solvants étudiés sont le benzène, le toluène et l'éthylbenzène.

III.3.1. Amorçage

III.3.1.a. Suivi *in situ* de l'étape d'amorçage

L'amorçage de la polymérisation du styrène par le *n*-butyllithium peut être suivi par spectroscopie UV-visible. La mesure de l'absorbance à 335 nm (dans le cas du benzène) permet d'observer l'apparition du polystyryllithium au cours du temps (cf. Figure III.12). Une régression linéaire de la partie initiale de la courbe permet d'obtenir la vitesse initiale d'amorçage.

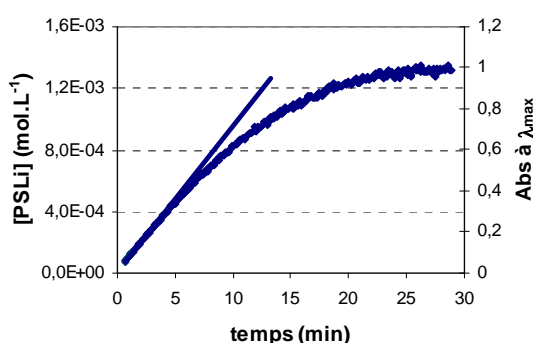


Figure III.12 : suivi de l'apparition du polystyryllithium au cours de l'amorçage ($[S]_i = 0,19 \text{ mol.L}^{-1}$, $[n\text{-BuLi}]_i = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$).

Remarque : avant l'amorçage de la polymérisation par l'addition du *n*-butyllithium, du *sec*-butyllithium est introduit jusqu'à l'obtention d'une légère coloration jaune, afin d'éliminer les impuretés apportées par la sonde.

III.3.1.b. Constantes de vitesse d'amorçage (k_a) et énergies d'activation

Dans le cas de la polymérisation anionique du styrène amorcée par le *n*-butyllithium dans le benzène (et par extension dans le toluène et l'éthylbenzène), la vitesse initiale d'amorçage est traduite par l'équation :

$$v_{ai} = k_a [S]_i [n\text{-BuLi}]_i^{1/6} \quad (9)$$

Lorsque l'amorçage est plus avancé, le polystyryllithium tend à former des agrégats mixtes avec l'amorceur, affectant ainsi la réactivité de celui-ci. L'équation cinétique de la vitesse d'amorçage devient alors beaucoup plus complexe^[20].

Connaissant la vitesse initiale d'amorçage (à partir du suivi UV-visible), la concentration initiale en *n*-butyllithium (égale à la concentration en polystyryllithium à la fin de l'amorçage) et la concentration initiale en styrène, il est possible de déterminer la constante de vitesse d'amorçage k_a .

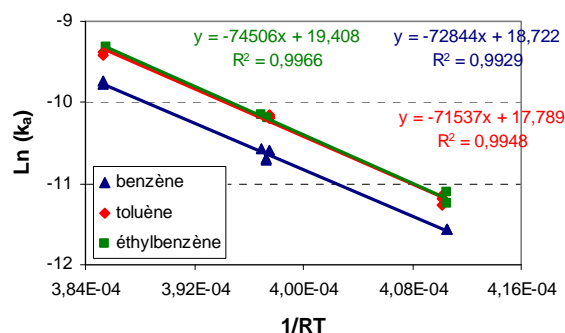
Le tableau III.3 regroupe une partie des résultats obtenus pour des polymérisations dans le toluène, le benzène et l'éthylbenzène à des températures comprises entre 20 et 40°C.

Tableau III.3 : constantes de vitesse d'amorçage k_a .

	T (± 0,1°C)	[S] _i (mol.L ⁻¹)	[<i>n</i> -BuLi] _i (mol.L ⁻¹)	k_a (L ^{1/6} .mol ^{-1/6} .s ⁻¹)
Benzène	20,0	0,35	1,23.10 ⁻³	0,95.10⁻⁵
	29,6	0,19	1,33.10 ⁻³	2,53.10⁻⁵
	39,2	0,22	1,25.10 ⁻³	5,86.10⁻⁵
Toluène	20,2	0,31	1,26.10 ⁻³	1,40.10⁻⁵
	29,6	0,19	1,18.10 ⁻³	3,75.10⁻⁵
	39,2	0,14	1,00.10 ⁻³	8,40.10⁻⁵
Ethylbenzène	20,1	0,35	1,26.10 ⁻³	1,31.10⁻⁵
	29,8	0,36	1,27.10 ⁻³	3,88.10⁻⁵
	39,5	0,14	1,13.10 ⁻³	8,98.10⁻⁵

Remarque : pour un solvant et une température donnés, l'expérience a été répétée deux ou trois fois de façon à s'assurer de la reproductibilité de la détermination de k_a (cf. Annexes 1 à 3). A partir de ces résultats, l'incertitude liée à cette détermination a été estimée à 10%.

A une température donnée, les valeurs de k_a sont voisines, quel que soit le solvant, ce qui n'est pas surprenant en raison de la similitude des solvants choisis. Ces solvants peuvent toutefois être classés dans l'ordre benzène < éthylbenzène ≈ toluène en termes de vitesse d'amorçage de la polymérisation du styrène. La cinétique de l'étape d'amorçage de la polymérisation du styrène par le *n*-butyllithium est donc à peu près la même dans le toluène et l'éthylbenzène.


 Figure III.13 : loi d'Arrhenius appliquée aux constantes k_a .

A partir de la loi d'Arrhenius et des valeurs de k_a , il est possible de déterminer l'énergie d'activation apparente de l'étape d'amorçage pour chacun de ces trois solvants (cf. Figure III.13). Cette énergie d'activation apparente a été mesurée égale à $72,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le benzène, $71,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le toluène et $74,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour l'éthylbenzène. En raison des incertitudes liées à la détermination de k_a , nous pouvons considérer que ces valeurs sont sensiblement les mêmes.

III.3.1.c. Comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature

La littérature fournit peu de valeurs concernant les constantes de vitesse de la réaction d'amorçage de la polymérisation anionique du styrène par le *n*-butyllithium dans les solvants non polaires (cf. Paragraphe II.2.1). Nos résultats peuvent toutefois être comparés à ceux de Worsfold et Bywater obtenus dans le benzène^[11]. Nos valeurs de k_a obtenues à 30°C dans le benzène sont comprises entre $2,24 \cdot 10^{-5}$ et $2,53 \cdot 10^{-5} \text{ L}^{1/6} \cdot \text{mol}^{-1/6} \cdot \text{s}^{-1}$. La valeur proposée par Worsfold et Bywater est de $2,33 \cdot 10^{-5} \text{ L}^{1/6} \cdot \text{mol}^{-1/6} \cdot \text{s}^{-1}$.

Concernant l'énergie d'activation, nos valeurs, de l'ordre de $71\text{-}75 \text{ kJ.mol}^{-1}$, sont proches de celle proposée par Worsfold et Bywater : $75,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Le bon accord entre nos résultats et ceux publiés par Worsfold et Bywater montre que notre méthode de suivi de l'avancement de la réaction est bien adaptée à l'étude de l'étape d'amorçage de la polymérisation anionique du styrène.

III.3.2. Propagation

Pour l'étude de la propagation, la polymérisation est amorcée par du *sec*-butyllithium, beaucoup plus réactif que le *n*-butyllithium, de façon à s'affranchir de l'étape d'amorçage.

III.3.2.a. Suivi *in situ* de l'étape de propagation

Le couplage des spectroscopies IR et UV-visible *in situ* permet de mesurer simultanément et en temps réel les concentrations en monomère et en espèces actives au cours de la polymérisation (cf. Figure III.14).

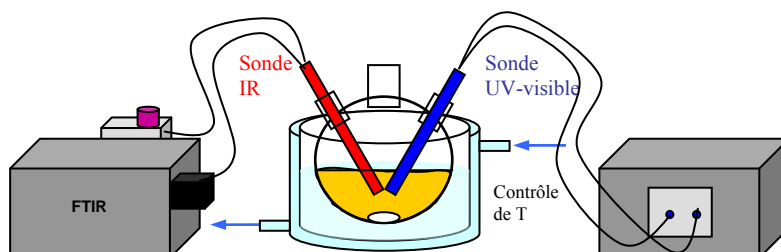


Figure III.14 : couplage *in situ* des spectroscopies IR et UV-visible.

La figure III.15 présente l'évolution du spectre IR du milieu réactionnel au cours de la polymérisation du styrène dans le benzène à 30°C.

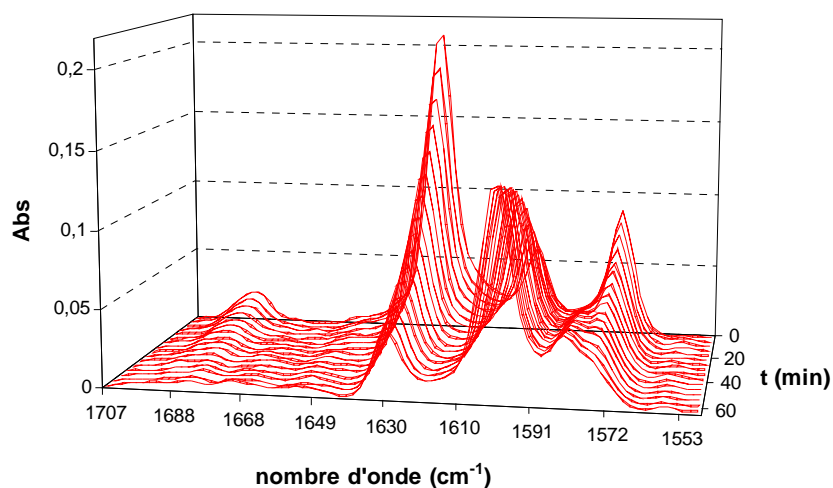


Figure III.15 : évolution du spectre IR du milieu réactionnel au cours de la polymérisation ($[S]_i = 0,57 \text{ mol.L}^{-1}$, $[PSLi] = 1,1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$).

La loi de Beer-Lambert étant respectée à 1630 cm^{-1} , l'absorbance est directement convertie en conversion (cf. Figure III.16). A partir des valeurs du taux de conversion à chaque temps de polymérisation et de la concentration initiale en styrène, il est possible de tracer $\ln [S]_0/[S]_t$ en fonction du temps (cf. Figure III.17). La variation linéaire de ce tracé indique que l'ordre cinétique en monomère est égal à l'unité.

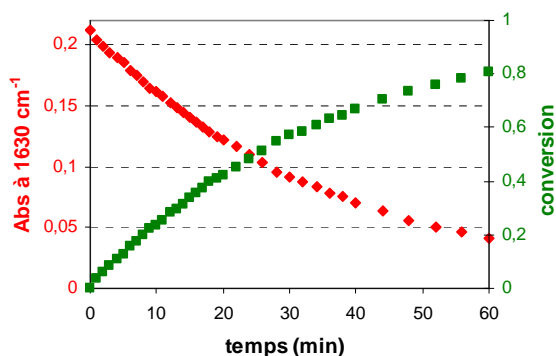


Figure III.16 : suivi du taux de conversion au cours de la polymérisation.

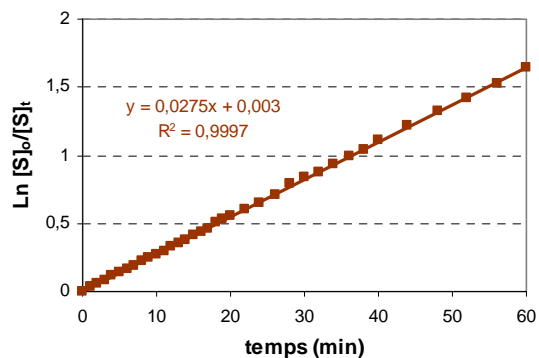


Figure III.17 : tracé de $\text{Ln } [S]_0/[S]_t = f(t)$.

La figure III.18.a présente l'évolution du spectre UV-visible du milieu réactionnel au cours de la polymérisation. L'absorbance au maximum d'absorption est convertie en concentration grâce à la loi de Beer- Lambert (cf. Figure III.18.b).

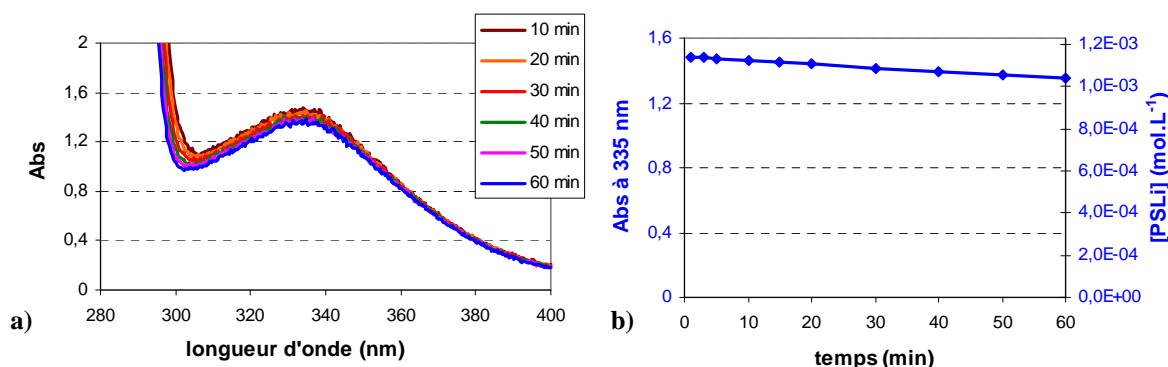


Figure III.18 : évolution de la concentration en polystyryllithium au cours de la polymérisation ($[S]_i = 0,57 \text{ mol.L}^{-1}$, $[PSLi] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$).

Malgré la présence des sondes, la concentration en espèces actives diminue peu au cours de la polymérisation ($\sim 7\%$). De plus, l'indice de polymolécularité du polystyrène obtenu est très proche de l'unité. La polymérisation peut donc être considérée comme "vivante" dans les conditions utilisées. Ce caractère "vivant" est également mis en évidence par l'allure linéaire de la courbe $\text{Ln } [S]_0/[S]_t = f(t)$ (cf. Figure III.17).

Remarque : une concentration initiale en monomère de l'ordre de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ permet de négliger l'augmentation de la température du milieu due à l'exothermicité de la polymérisation, tout en étant aisément mesurable par IR.

III.3.2.b. Constantes de vitesse de propagation (k_p) et énergies d'activation

Lors de l'étape de propagation de la polymérisation anionique du styrène amorcée par le butyllithium dans le benzène (et par extension dans le toluène et l'éthylbenzène), l'évolution de la concentration en monomère s'écrit :

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_{ss} [S][PSLi]^{1/2} \quad (10)$$

Après intégration, en tenant compte du fait que la concentration en espèces actives reste constante au cours de la polymérisation, l'équation (10) devient :

$$\text{Ln} \frac{[S]_0}{[S]} = k_{ss} [PSLi]^{1/2} t \quad (11)$$

Le tracé de $\text{Ln} [S]_0/[S]$ en fonction du temps donne une droite (cf. Figure III.17) dont la pente permet le calcul de la constante de vitesse k_p .

Le tableau III.4 regroupe une partie des résultats obtenus pour des polymérisations dans le toluène, le benzène et l'éthylbenzène à des températures comprises entre 20 et 40°C.

Tableau III.4 : constantes de vitesse de propagation k_p .

	T (± 0,2°C)	[S] _i (mol.L ⁻¹)	[PSLi] (mol.L ⁻¹)	k_p (L ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Benzène	20,3	0,57	1,08.10 ⁻³	0,61.10⁻²	69
	30,0	0,57	1,13.10 ⁻³	1,36.10⁻²	30
	40,1	0,50	1,03.10 ⁻³	2,9.10⁻²	14
Toluène	20,2	0,54	1,14.10 ⁻³	0,70.10⁻²	60
	30,1	0,56	1,08.10 ⁻³	1,60.10⁻²	27
	39,6	0,43	0,93.10 ⁻³	3,15.10⁻²	14
Ethylbenzène	20,3	0,60	1,11.10 ⁻³	0,55.10⁻²	79
	30,2	0,51	0,96.10 ⁻³	1,17.10⁻²	37
	39,7	0,44	1,05.10 ⁻³	2,79.10⁻²	16

Remarque : pour un solvant et une température donnés, l'expérience a été répétée deux ou trois fois de façon à s'assurer de la reproductibilité de la détermination de k_p (cf. Annexes 4 à 6). A partir de ces résultats, l'incertitude liée à cette détermination a été estimée à 10%.

A une température donnée, les valeurs de k_p sont très proches quel que soit le solvant. Cependant, ces solvants peuvent être classés selon l'ordre éthylbenzène < benzène < toluène en termes de vitesse de propagation de la polymérisation du styrène. Ce classement est bien illustré par la comparaison des temps de demi-polymérisation. Il est à noter que les temps de demi-polymérisation peuvent être comparés entre eux, uniquement si les conditions de polymérisation sont les mêmes (température, solvant et [PSLi]).

A partir de la loi d'Arrhenius et des valeurs de k_p , il est possible de déterminer l'énergie d'activation apparente de la propagation pour chacun des trois solvants étudiés (cf. Figure III.19). Ces énergies d'activation apparentes dans le toluène, le benzène et l'éthylbenzène sont respectivement égales à 60, 62 et 63 kJ.mol⁻¹. Etant donnée l'incertitude liée à la détermination de la valeur de k_p ($\approx 10\%$), ces trois valeurs sont considérées comme sensiblement égales.

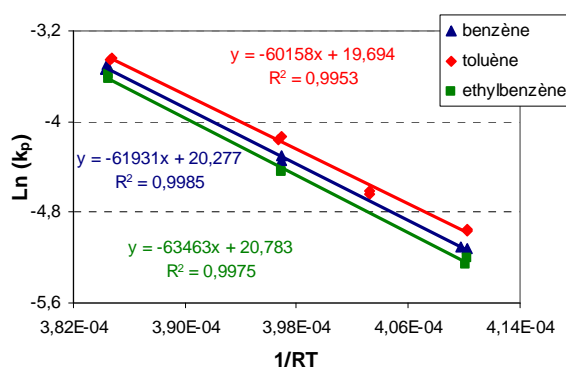


Figure III.19 : loi d'Arrhenius appliquée aux constantes k_p .

III.3.2.c. Comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature

Les résultats obtenus lors de notre étude (k_p et E_a) sont comparés à ceux provenant de la littérature dans le tableau III.5 et la figure III.20.

Il ressort de cette comparaison que les résultats obtenus dans le benzène sont en accord avec ceux de Worsfold et Bywater. Par contre, les valeurs de k_p obtenues dans le toluène et l'éthylbenzène sont deux fois supérieures à celles de la littérature. Les différences observées pourraient s'expliquer, entre autres, par la différence de méthode d'analyse utilisée. Cependant, dans notre cas, la comparaison de l'influence des solvants devrait être valable puisque toutes les constantes de vitesses ont été déterminées à l'aide de la même méthode d'analyse.

Tableau III.5 : comparaison des résultats avec ceux de la littérature.

	T (°C)	k_p (L ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹)		$E_{a\text{ app}}$ (kJ.mol ⁻¹)	
Benzène	20	0,65.10 ⁻²	0,61.10 ⁻²	60	62
	30	1,55.10 ⁻²	1,36.10 ⁻²		
Toluène	30	0,75.10 ⁻²	1,60.10 ⁻²	63	60
	40	1,70.10 ⁻²	3,15.10 ⁻²		
Éthylbenzène	30	0,50.10 ⁻²	1,17.10 ⁻²	75	63
	40	1,35.10 ⁻²	2,79.10 ⁻²		

□ Résultats de la littérature (benzène^[11], toluène^[30] et éthylbenzène^[26])

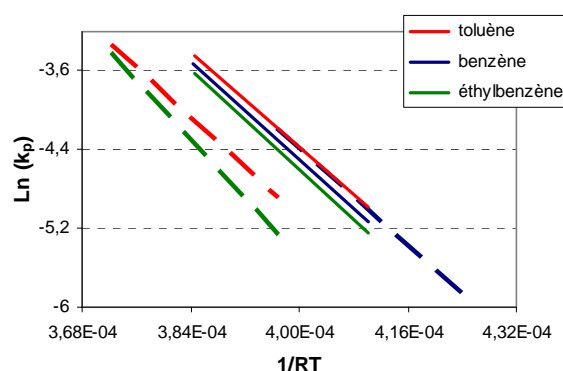


Figure III.20 : comparaison des résultats avec ceux de la littérature (en tirets : benzène^[11], toluène^[30] et éthylbenzène^[26]).

III.3.3. Stabilité du polystyryllithium à "haute température"

III.3.3.a. Choix de la technique

Etudier la stabilité thermique du polystyryllithium nécessite de travailler dans des conditions telles que le montage n'entraîne aucune perte d'espèces actives. Travailler sous haut vide et dans des systèmes entièrement scellés est donc la méthode la mieux adaptée à notre étude. Notre réacteur, équipé de la sonde UV-visible, ne peut pas être utilisé pour cette étude. Le processus de dégradation thermique devant être observé sur une longue période, les pertes en espèces actives dues au montage ne seraient plus négligeables.

III.3.3.b. Dans le benzène

i. Préparation des "échantillons"

Une solution de polystyryllithium dans le benzène de concentration 3.10^{-3} mol.L⁻¹ est transférée dans un ballon de 250 mL. Ce ballon, muni d'un joint fragile, est alors mis sous haut vide à l'aide d'une pompe à vide secondaire, puis scellé. Une cellule UV-visible présente sur le ballon permet une vérification de la concentration en espèces actives après le transfert.

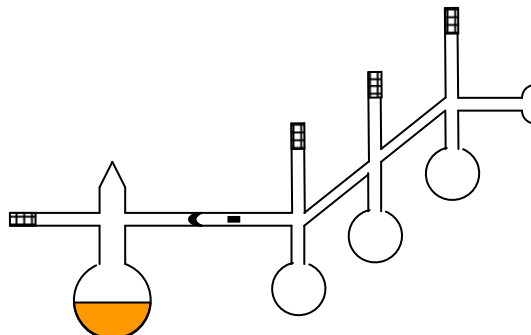


Schéma III.2 : montage permettant la préparation de ballons scellés contenant une solution de polystyryllithium, sous haut vide.

Le ballon contenant la solution-mère est ensuite raccordé à un montage constitué de 3 ballons de 100 mL, chacun surmonté d'une cellule UV-visible (cf. Schéma III.2). Le montage est mis sous haut vide puis isolé de la pompe secondaire par scellement. La rupture d'un joint fragile permet alors de répartir la solution mère dans les quatre ballons ainsi réunis. Trois des quatre solutions sont ensuite diluées par concentration de la quatrième. Enfin, les quatre ballons sont séparés par scellement et stockés au réfrigérateur. Les solutions ont été diluées de façon à ce que l'absorbance à 334 nm soit de l'ordre de 1,5 (cf. Figure III.21).

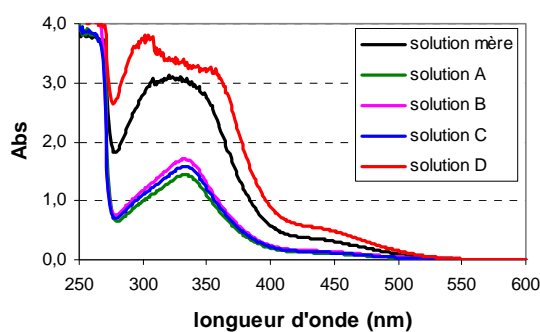


Figure III.21 : spectres UV-visible des solutions préparées.

Les solutions de polystyryllithium ainsi préparées, sont dégradées thermiquement dans une étuve à température contrôlée. Un spectre UV-visible est réalisé à intervalles réguliers afin d'observer l'évolution de la concentration en espèces actives dans le temps. Les évolutions à trois températures ont été étudiées : à 55, 70 et 84°C.

ii. Evolution du spectre UV-visible du polystyryllithium à "haute température"

A 84°C, l'absorbance à 334 nm du polystyryllithium diminue au cours du temps. De plus, une nouvelle bande d'absorption apparaît avec un certain retard, à 443 nm (cf. Figure III.22). La même allure de l'évolution est observée à 70 et 55°C (cf. Annexes 7 et 8).

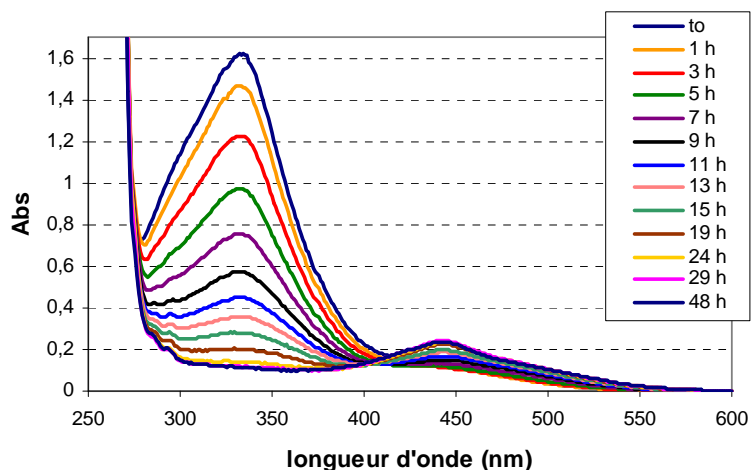
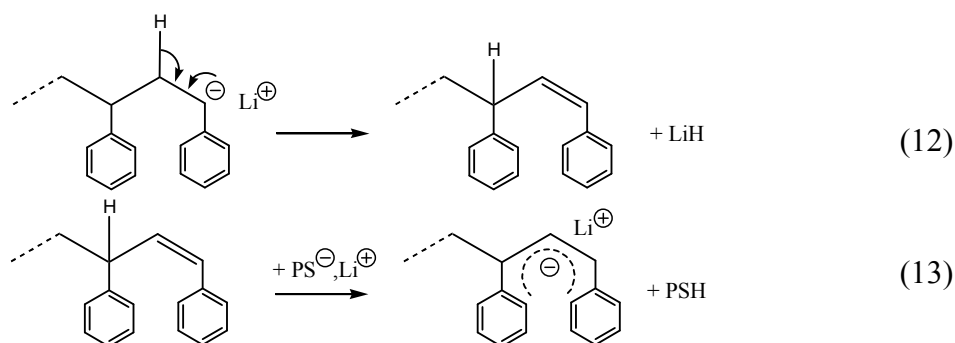


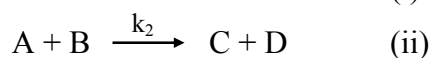
Figure III.22 : évolution du spectre UV-visible du polystyryllithium à 84°C dans le benzène.

Cette évolution du spectre UV-visible s'explique grâce au mécanisme illustré par les réactions (12) et (13). Ce mécanisme a été proposé pour la première fois par Spach *et al.* dans le cas de la dégradation du polystyrylsodium^[38] dans le THF dont l'évolution du spectre UV-visible dans le temps est du même type que celle du polystyryllithium (cf. Figure II.4).



Dans une première étape, une élimination intramoléculaire d'hydrure de lithium conduit à la formation d'une double liaison terminale. Dans une seconde étape, une chaîne de polystyryllithium peut réagir sur l'hydrogène relativement acide présent sur le carbone en α de la double liaison terminale d'une chaîne ayant subi l'élimination, pour donner une nouvelle chaîne désactivée et un carbanion fortement stabilisé. La formation de ce carbanion, de type 1,3-diphénylallyle, est responsable de l'apparition de la nouvelle bande d'absorption à 443 nm.

Pour simplifier les équations cinétiques, le mécanisme décrit par les réactions (12) et (13) est réécrit comme suit :



L'évolution du spectre UV-visible ne présente pas de point isosbestique (cf. Figure III.23). Cela signifie que la réaction (ii) est lente par rapport à la réaction (i). L'état agrégé du polystyryllithium dans le benzène explique sa faible réactivité sur l'hydrogène relativement acide de l'espèce B. Une telle cinétique entraîne alors une accumulation de B au cours du temps. Il est à noter que la double liaison terminale de B est mise en évidence par les bandes d'absorbance à 285 et 293 nm (cf. Figure III.24).

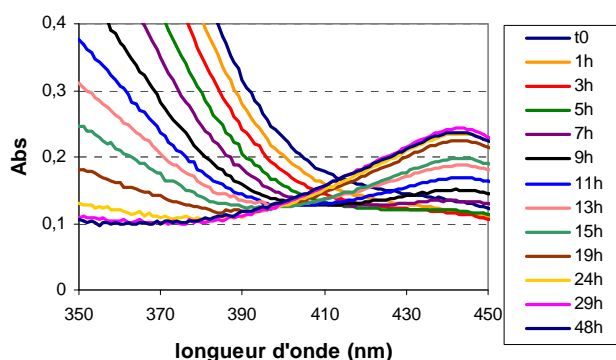


Figure III.23 : absence d'un point isosbestique.

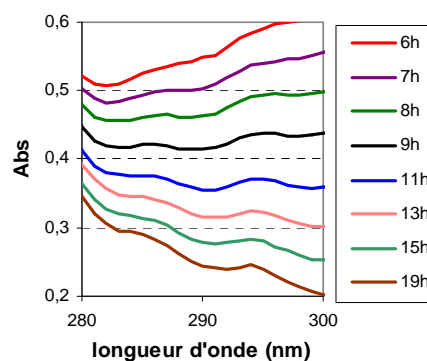


Figure III.24 : mise en évidence des doubles liaisons terminales.

Remarque : dans le THF, la réaction (ii) est beaucoup plus rapide car les espèces, solvatées, sont très réactives. La vitesse de la réaction (ii) est alors déterminée par la vitesse d'apparition de B, ce qui explique que l'évolution du spectre UV-visible présente un point isosbestique (cf. Figure II.4).

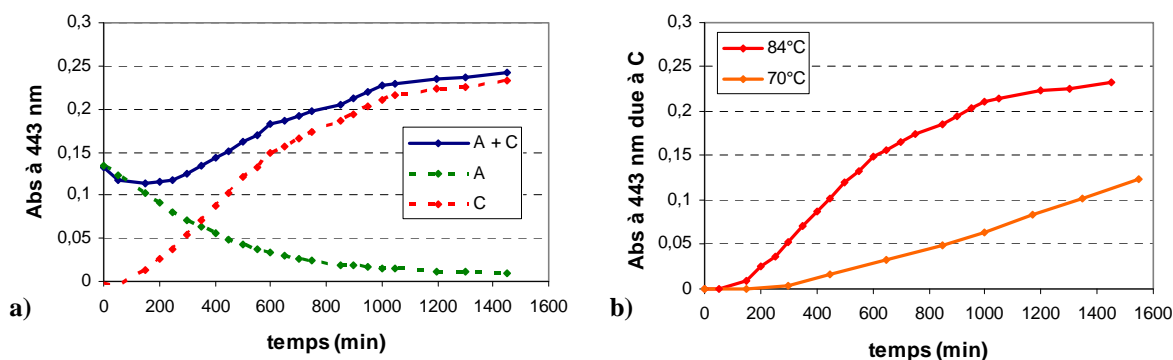


Figure III.25 : évolution de l'absorbance à 443 nm en fonction du temps
(a) : A + C (T=84°C); (b) : C.

L'absorbance à 443 nm est égale à la somme des absorbance dues au polystyryllithium (A) et au carbanion de type 1,3-diphényllallyle (C). Il est possible cependant de soustraire l'absorbance due au polystyryllithium afin d'obtenir la courbe d'évolution de l'absorbance à 443 nm, due à C (cf. Figure III.25).

iii. Détermination des constantes de vitesse k_1 et k_2

La dégradation thermique du polystyryllithium est régie par un mécanisme constitué de deux réactions consécutives et compétitives. A partir des réactions (i) et (ii), l'évolution de la concentration de A et de B s'écrit :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] - k_2 [A][B] \quad (14)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [A][B] \quad (15)$$

Pour déterminer les constantes de vitesse k_1 et k_2 , il faut résoudre l'équation (14) afin d'établir la relation entre ces constantes, le temps et la concentration de A (concentration connue grâce aux spectres UV-visible).

Mais, la concentration de B dépend de la concentration de A. Il faut donc tout d'abord établir la relation entre ces deux concentrations avant d'espérer résoudre l'équation (14). Pour cela, il faut diviser membre à membre les équations (14) et (15) :

$$\frac{d[B]}{d[A]} = \frac{r[B]-1}{r[B]+1} \text{ avec } r = \frac{k_2}{k_1}$$

séparer les variables :

$$d[A] = \frac{r[B]+1}{r[B]-1} d[B] = \left(1 + \frac{2}{r[B]-1}\right) d[B]$$

et intégrer :

$$[A] + \text{cte} = [B] + \frac{2}{r} \ln(1 - r[B])$$

avec $[A]_0 = a$ pour $[B]_0 = 0$: $\text{cte} = -a$

$$\text{d'où : } [B] + \frac{2}{r} \ln(1 - r[B]) = [A] - a \quad \text{avec } r = \frac{k_2}{k_1} \quad (16)$$

Malheureusement, l'équation (16) ne permet pas d'obtenir $[B] = f([A])$. La résolution de l'équation (14) apparaît donc délicate. Cependant, afin d'accéder à des valeurs même imprécises de constantes de vitesse, nous avons eu recours à des approximations.

Au cours des premières heures ($t < 3\text{h}$ à 84°C , $t < 7\text{h}$ à 70°C ...), la concentration en C, espèce formée par la réaction (ii), reste très faible (cf. Figure III.25.b). Nous allons donc négliger l'influence de la réaction (ii) durant cette période. L'évolution de la concentration en A s'écrit alors :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] \quad (17)$$

Après intégration :

$$\text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]} = k_1 t \quad (18)$$

Ainsi, le tracé de $\text{Ln} [\text{PSLi}]_0/[\text{PSLi}]$ en fonction du temps est une droite (cf. Figure III.26) dont la pente permet d'établir la constante de vitesse k_1 . Les valeurs obtenues à 84, 70 et 55°C sont données dans le tableau III.6.

La linéarité de la variation de $\text{Ln} [\text{PSLi}]_0/[\text{PSLi}]$ en fonction du temps est un signe de l'intérêt de l'approximation faite ci-dessus.

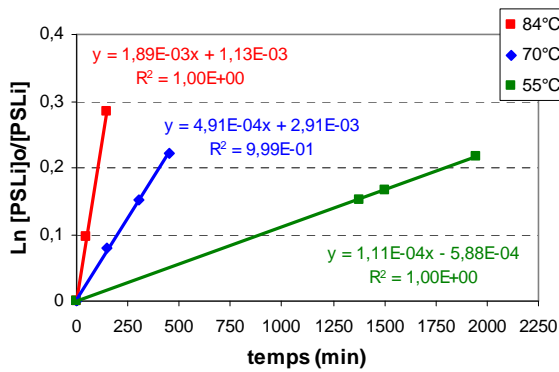


Figure III.26 : tracés de $\text{Ln} [\text{PSLi}]_0/[\text{PSLi}]$ en fonction du temps.

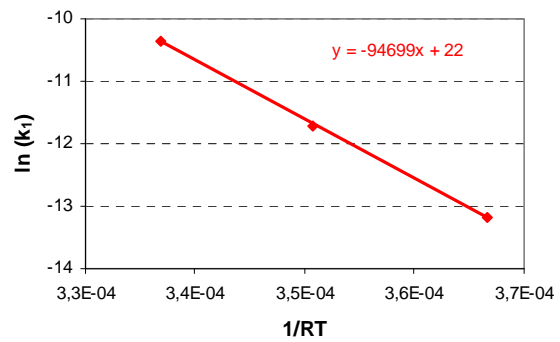


Figure III.27 : loi d'Arrhenius appliquée à la constante k_1 .

A partir de la loi d'Arrhenius et des valeurs de k_1 , il est possible de déterminer l'énergie d'activation de la réaction (i) : $E_a = 95 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (cf. Figure III.27).

Tableau III.6 : constante de vitesse k_1 à différentes températures.

T (°C)	$[\text{PSLi}]_0$ (mol.L ⁻¹)	k_1 (s ⁻¹)
84	$2,49.10^{-3}$	$3,2.10^{-5}$
70	$2,40.10^{-3}$	$0,82.10^{-5}$
55	$1,10.10^{-3}$	$0,19.10^{-5}$

Connaissant k_1 , la constante de vitesse k_2 peut être calculée à partir de l'équation (16). Cependant, la concentration en B ne pouvant pas être quantifiée par UV-visible, en raison des très faibles absorbances mesurées à 285 et 293 nm (cf. Figure III.24), l'équation (16) doit être réécrite en fonction de [C].

Sachant que $[B] = a - [A] - 2 [C]$, l'équation (16) devient :

$$\frac{1}{r} \ln \{1 - r(a - [A] - 2[C])\} = [C] + [A] - a \quad \text{avec } r = \frac{k_2}{k_1} \quad (19)$$

Pour mesurer la concentration en C à partir de l'absorbance à 443 nm (cf. Figure III.25.b), nous devons d'abord estimer le coefficient d'extinction molaire de l'espèce C.

A partir de la figure II.4, connaissant le coefficient d'extinction molaire du polystyrylsodium donné par Szwarc *et al.* ^[127] ($\epsilon_{342 \text{ nm}} = 13000 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), nous pouvons estimer à $23000 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ le coefficient d'extinction molaire de l'espèce $\sim 1,3$ -diphénylallylsodium à λ_{max} dans le THF.

Le coefficient d'extinction molaire du polystyryllithium dans le benzène étant égal à celui du polystyrylsodium dans le THF ($\epsilon_{\lambda_{\text{max}}} = 13000 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), nous allons estimer que le coefficient d'extinction molaire de l'espèce C serait égal à $23000 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à λ_{max} dans le benzène (comme dans le THF).

Nous sommes conscients que cette approximation n'est pas tout à fait rigoureuse, mais une estimation de ce coefficient est absolument nécessaire pour le calcul de la constante de vitesse k_2 .

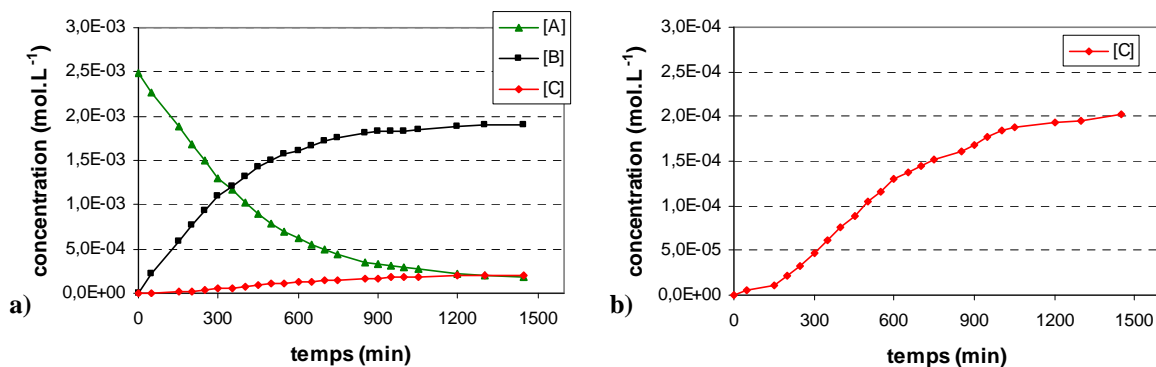


Figure III.28 : évolution des concentrations en A, B et C au cours du temps à 84°C ([A] et [C] mesurées par UV-visible, $[B] = a - [A] - 2 [C]$).

La concentration en C pouvant être mesurée (cf. Figure III.28), la constante de vitesse k_2 devient la seule inconnue de l'équation (19). Une résolution de cette équation par la méthode des moindres carrés permet alors d'établir k_2 (cf. Tableau III.7). Il est à noter que si

le coefficient d'extinction molaire de C est estimé à $20000 \text{ L}^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, les valeurs de k_2 correspondantes sont alors 15 à 20 % supérieures à celles du tableau III.7.

Tableau III.7 : constante de vitesse k_2 à différentes températures.

T (°C)	[PSLi] ₀ (mol.L ⁻¹)	k ₂ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
84	2,49.10 ⁻³	2,9.10⁻³
70	2,40.10 ⁻³	1,0.10⁻³
55	1,10.10 ⁻³	0,39.10⁻³

Remarque : la constante de vitesse k_2 est une constante de vitesse apparente car l'équation de la vitesse de la réaction (ii) (cf. Equation 21) ne prend pas en compte l'équilibre de désagrégation du polystyryllithium.

A partir de la loi d'Arrhenius et des valeurs de k_2 , il est possible de déterminer l'énergie d'activation de la réaction (ii) : $E_a = 67 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (cf. Figure III.29).

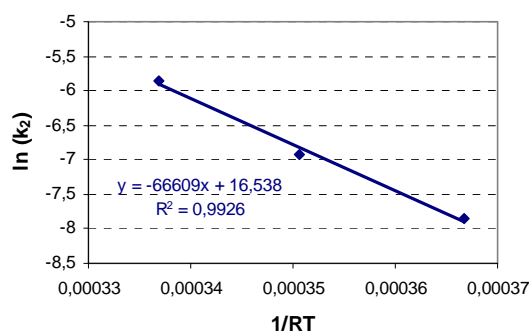


Figure III.29 : loi d'Arrhenius appliquée à la constante k_2 .

Les tracés de $V_i = f(t)$ et $V_{ii} = f(t)$, obtenus à partir des équations (20) et (21), nous montrent que la vitesse de la réaction (ii) est nettement inférieure à celle de la réaction (i) tout au long de la dégradation du polystyryllithium (cf. Figure III.30.a), ce qui est en accord avec le défaut de point isobestique dans la figure III.23. De plus, il apparaît que la vitesse de la réaction (ii) atteint un maximum après 300 min (cf. Figure III.30.b), ce qui explique que la courbe $[C] = f(t)$ présente un point d'inflexion au voisinage de cette durée d'évolution (cf. Figure III.28.b).

$$V_i = k_1 [A] \quad (20)$$

$$V_{ii} = \frac{d[C]}{dt} = k_2 [A][B] \quad (21)$$

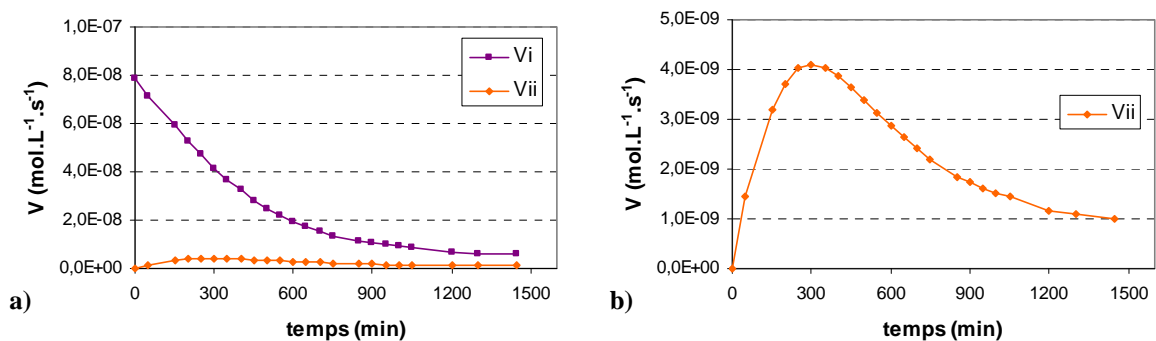


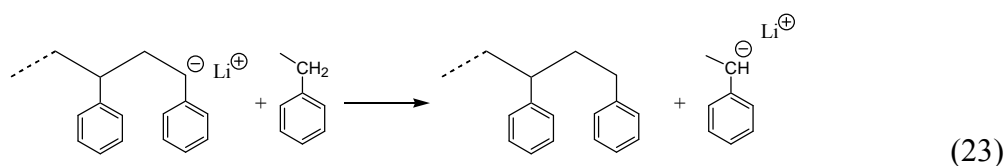
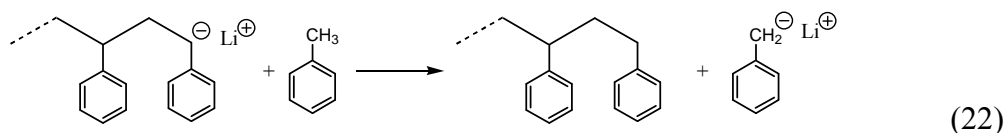
Figure III.30 : évolution des vitesses de réaction V_i et V_{ii} au cours du temps ($T = 84^\circ\text{C}$).

Les approximations proposées nous ont permis d'estimer les constantes de vitesse k_1 et k_2 et ainsi de mieux comprendre la cinétique de dégradation thermique du polystyryllithium dans le benzène.

Remarque : la solution de polystyryllithium dégradée à 70°C a été désactivée sous haut vide au méthanol dégazé. Après récupération du polymère, une analyse par SEC n'a montré aucun doublement de la masse molaire des chaînes de polystyrène. Les doublements de masse molaire observés par Viola *et al.*^[41], s'expliqueraient donc par une réaction de couplage due à la présence d'oxygène au moment de la désactivation et non par une réaction du carbanion de type 1,3-diphényllalyle sur la double liaison terminale de l'espèce B.

III.3.3.c. Dans le toluène et l'éthylbenzène

Contrairement au benzène, le toluène et l'éthylbenzène possèdent un hydrogène légèrement acide sur lequel peut réagir le polystyryllithium. (cf. Réaction 22 et 23). Dans de tels solvants et à haute température, le polystyryllithium peut donc à la fois subir une dégradation thermique et une réaction de transfert au solvant.



Pour mettre en évidence la présence de cet hydrogène légèrement acide dans les molécules de toluène et d'éthylbenzène, chacun de ces solvants est chauffé à 68°C , sous

argon, en présence de *n*-butyllithium ($[n\text{-BuLi}]_i = 3.1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). L'évolution du spectre UV-visible de la solution montre alors l'apparition des bandes d'absorption caractéristiques du benzyllithium et du 1-phényléthyllithium (cf. Figures III.31 et III.32).

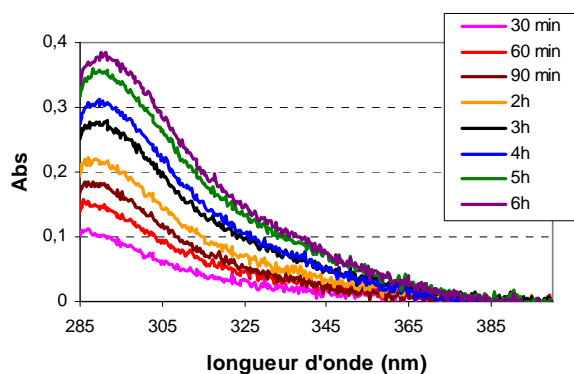


Figure III.31 : spectres UV-visible du benzyllithium formé lors de la réaction du *n*-butyllithium sur le toluène.

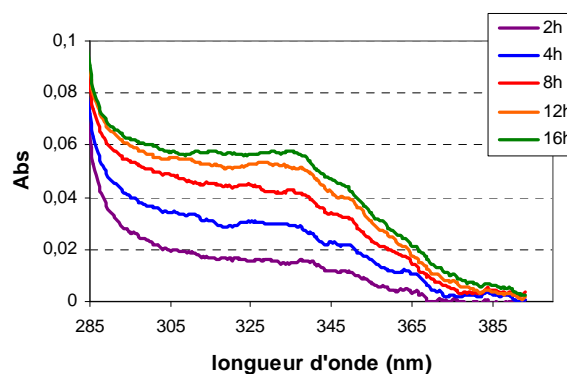


Figure III.32 : spectres UV-visible du 1-phényléthyllithium formé lors de la réaction du *n*-butyllithium sur l'éthylbenzène.

Une comparaison rapide des évolutions du maximum d'absorption du benzyllithium ($\lambda \approx 290 \text{ nm}$) et du 1-phényléthyllithium ($\lambda \approx 335 \text{ nm}$) en fonction du temps, nous montre que le toluène est environ 10 fois plus réactif que l'éthylbenzène vis-à-vis du butyllithium (cf. Figure III.33). Autrement dit, en présence de polystyryllithium, l'éthylbenzène donnerait lieu à 10 fois moins de réactions de transfert que le toluène.

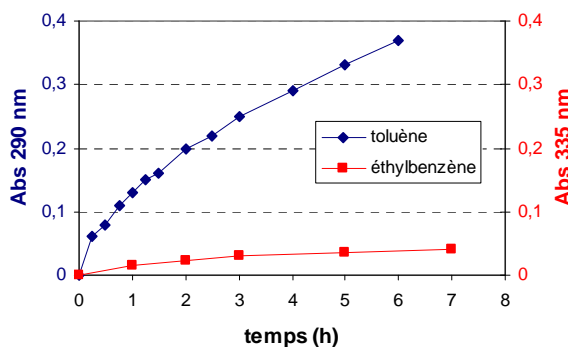


Figure III.33 : comparaison de la réactivité du toluène et de celle de l'éthylbenzène vis-à-vis du *n*-butyllithium ($T = 68^\circ\text{C}$).

Remarque : le benzyllithium et le phényléthyllithium peuvent réamorcer la polymérisation du styrène. C'est pour cette raison que l'on parle de réaction de transfert et non de réaction de terminaison.

Le 1-phényléthyllithium et le polystyryllithium possèdent quasiment le même maximum d'absorption et probablement le même coefficient d'extinction molaire. Ces

observations ne sont pas surprenantes au vu de leur structure chimique (cf. Réaction 23). Le spectre UV-visible du polystyryllithium n'est donc pas affecté s'il y a réaction de transfert à l'éthylbenzène. L'évolution du spectre ne traduit alors que l'impact de la dégradation thermique. La spectroscopie UV-visible n'est donc pas une technique adaptée à l'étude de la réaction de transfert du polystyryllithium à l'éthylbenzène.

Le benzylolithium et le polystyryllithium présentent des spectres UV-visible nettement différents. La stabilité du polystyryllithium dans le toluène peut donc être étudiée par spectroscopie UV-visible.

Pour cela, une solution de polystyryllithium dans le toluène (préparée suivant la méthode décrite au Paragraphe III.3.2.a), de concentration initiale égale à $1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, est maintenue à 54°C dans un bain thermorégulé. Un spectre UV-visible est réalisé à intervalles réguliers afin d'observer l'évolution de la concentration en espèces actives au cours du temps (cf. Figure III.34.a).

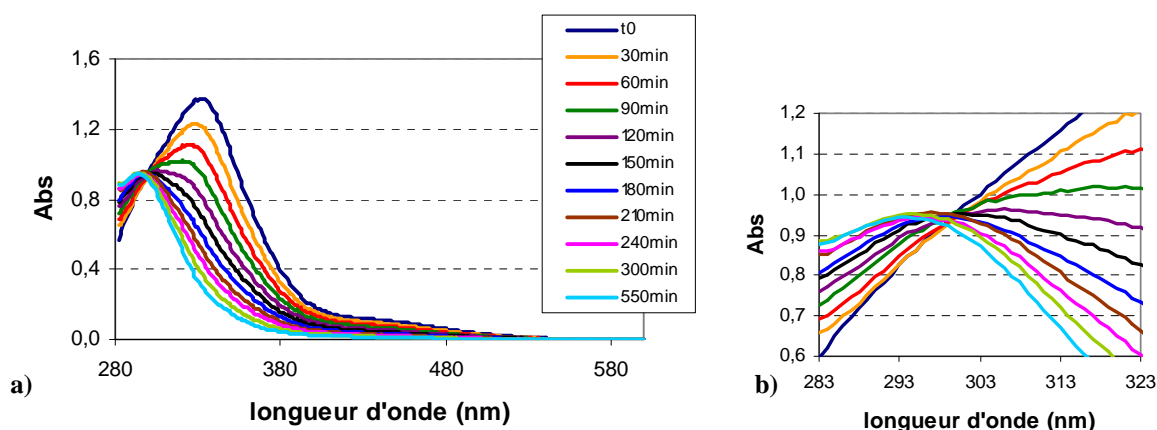


Figure III.34 : évolution du spectre UV-visible du polystyryllithium à 54°C dans le toluène.

L'évolution du spectre UV-visible s'explique par la réaction entre le polystyryllithium et le toluène (cf. Réaction 22). La formation du benzylolithium est responsable de l'apparition de la nouvelle bande d'absorption à 293 nm. La présence d'un point sensiblement isosbestique indique que les réactions de terminaison ne sont pas décelables à cette température et pour cette durée de réaction (cf. Figure III.34.b).

A 332 nm, longueur d'onde du maximum d'absorption du polystyryllithium, l'absorbance s'écrit :

$$\frac{\text{Abs}}{l} = \mathcal{E}_{\text{PSLi}} [\text{PSLi}] + \mathcal{E}_{\text{BenzylLi}} [\text{BenzylLi}] \quad (24)$$

Les réactions de terminaison étant négligeables : $[\text{BenzylLi}] = [\text{PSLi}]_0 - [\text{PSLi}]$

L'équation (24) s'écrit alors :

$$[\text{PSLi}] = \frac{\frac{\text{Abs}}{l} - \epsilon_{\text{BenzylLi}} [\text{PSLi}]_0}{\epsilon_{\text{PSLi}} - \epsilon_{\text{BenzylLi}}} \quad (25)$$

avec $\epsilon_{\text{PSLi}} = 13000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{\text{BenzylLi}} = 2940 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Remarque : le coefficient d'extinction molaire du benzylolithium a été calculé à partir du spectre initial et du spectre final de la figure III.34.a (en considérant que la totalité du polystyryllithium a donné du benzylolithium).

Ainsi, la concentration en polystyryllithium peut être calculée à partir de l'absorbance à 332 nm et de l'équation (25) (cf. Figure III.35).

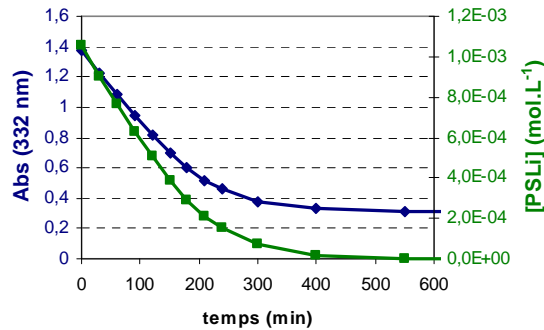


Figure III.35 : évolution de la concentration en polystyryllithium dans le toluène à 54°C.

Connaissant l'évolution de la concentration en polystyryllithium dans le temps, l'ordre cinétique en centres actifs peut être déterminé. D'après les figures III.36.a et III.36.b, cette ordre cinétique interne est égal à 1/2. Autrement dit, seules les espèces non-agrégées, en équilibre dynamique avec les espèces agrégées, pourraient réagir avec le toluène.

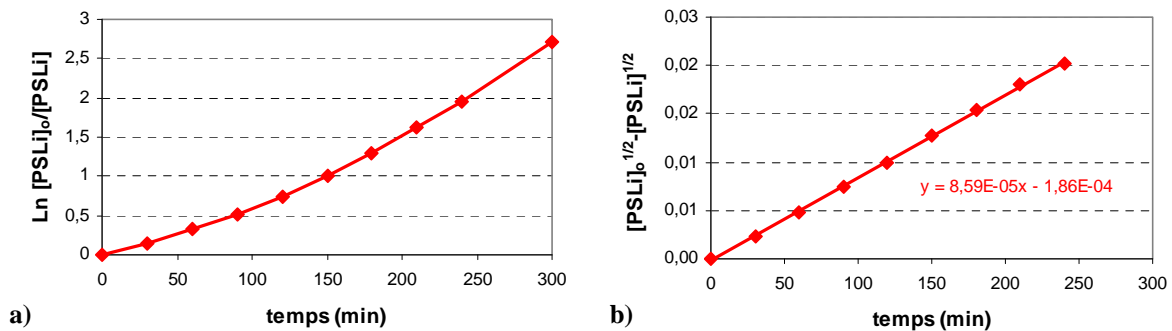
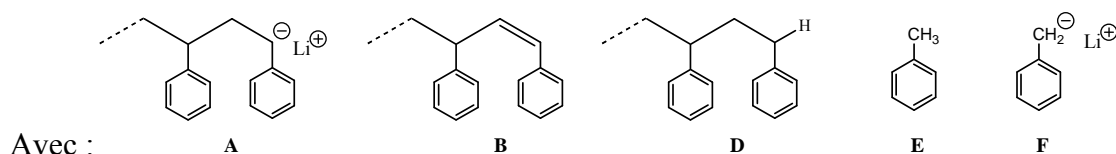
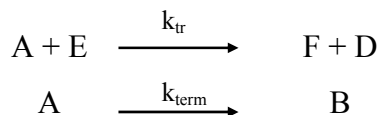


Figure III.36 : détermination de l'ordre cinétique sur la concentration en polystyryllithium (a) : ordre 1 ; (b) : ordre 1/2.

Cette première approche a permis d'établir l'ordre cinétique en centres actifs. Nous pouvons maintenant traiter le problème de façon plus globale, c'est-à-dire en tenant compte des réactions de terminaison.

Les réactions de terminaison du polystyryllithium sont régies par un mécanisme constitué de deux réactions consécutives et compétitives (cf. Réactions 12 et 13). Cependant, il a été observé que la seconde réaction n'est perceptible qu'après une trentaine d'heures à 58°C. Ce temps est très supérieur aux temps mis en jeu lors des réactions de transfert. Autrement dit, les réactions de terminaison dans le toluène peuvent être réduites à la réaction (12).

Pour simplifier l'écriture des équations cinétiques, les réactions (22) et (12) sont réécrites ainsi :



L'évolution de la concentration de A s'écrit :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{tr} [A]^{1/2} [E] - k_{term} [A] \quad (26)$$

Ou encore :

$$\frac{1}{[A]^{1/2}} \frac{d[A]}{dt} + k_{term} [A]^{1/2} = -k_{tr} [E] \quad (27)$$

En posant $f = [A]^{1/2}$ et sachant que $[E] = \text{cst}$, il est possible de résoudre l'équation (27) afin d'obtenir :

$$[A] = f^2 = \left[\left([A]_0^{1/2} + \frac{k_{tr}}{k_{term}} [E] \right) \exp \left(\frac{-k_{term} t}{2} \right) - \frac{k_{tr}}{k_{term}} [E] \right]^2 \quad (28)$$

L'évolution de la concentration de F s'écrit :

$$\frac{d[F]}{dt} = k_{tr} [A]^{1/2} [E] \quad (29)$$

En injectant l'équation (28), l'équation (29) devient :

$$\frac{d[F]}{dt} = k_{tr} [E] \left[\left([A]_0^{1/2} + \frac{k_{tr}}{k_{term}} [E] \right) \exp \left(-\frac{k_{term} \cdot t}{2} \right) - \frac{k_{tr}}{k_{term}} [E] \right] \quad (30)$$

Après intégration :

$$[F] = k_{tr} [E] \left[\left(-\frac{2}{k_{term}} \left([A]_0^{1/2} + \frac{k_{tr}}{k_{term}} [E] \right) \exp \left(-\frac{k_{term} \cdot t}{2} \right) - \frac{k_{tr}}{k_{term}} [E] t \right) + \frac{2}{k_{term}} \left([A]_0^{1/2} + \frac{k_{tr}}{k_{term}} [E] \right) \right] \quad (31)$$

A 332 nm, l'absorbance est égale à la somme des absorbances dues au polystyryllithium et au benzylolithium :

$$\frac{Abs}{l} = \mathcal{E}_{PSLi} [A] + \mathcal{E}_{BenzylLi} [F] \quad (32)$$

Au vu des expressions de [A] et de [F] (cf. Equations 28 et 31), il apparaît que la constante de transfert (k_{tr}) est la seule inconnue de l'équation (32). Après résolution de cette équation par la méthode des moindres carrés : $k_{tr} = 2,95 \cdot 10^{-7} \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 54°C (cf. Figure III.37).

A partir des équations (28) et (31), les concentrations en polystyryllithium et en benzylolithium peuvent désormais être calculées à tout temps de la réaction. Ces données permettent de calculer le pourcentage d'espèces actives ayant subi une réaction de terminaison. Ce pourcentage s'élève à 1,3% après 7h à 54°C.

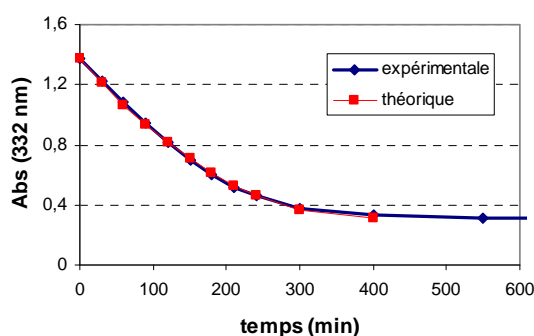


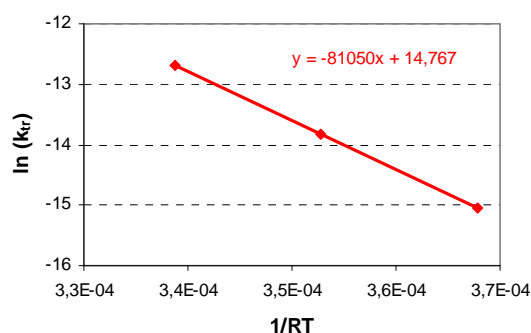
Figure III.37 : détermination de la constante de vitesse k_{tr} par la méthode des moindres carrés.

L'étude de la stabilité thermique du polystyryllithium dans le toluène a été reproduite à 68 et 82°C. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : constante de vitesse k_{tr} dans le toluène à différentes températures

	$[PSLi]_i$ (mol.L ⁻¹)	k_{tr} (L ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	% transfert	% terminaison
54°C	1,05.10 ⁻³	2,95.10 ⁻⁷	110	98,6	1,3
68°C	1,55.10 ⁻³	9,75.10 ⁻⁷	40	97,6	2,3
82°C	2,23.10 ⁻³	31,0.10 ⁻⁷	16	95,4	4,5

L'énergie d'activation de la réaction de transfert au toluène a été déterminée à partir de la loi d'Arrhenius et des valeurs de k_{tr} (cf. Figure III.38). Cette énergie d'activation est de 81 kJ.mol⁻¹.

Figure III.38 : loi d'Arrhenius appliquée aux constantes k_{tr} .

Remarque : le pourcentage de polystyryllithium dégradé par terminaison augmente avec la température. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'énergie d'activation de la réaction de terminaison ($E_a = 95$ kJ.mol⁻¹) est supérieure à celle de la réaction de transfert ($E_a = 81$ kJ.mol⁻¹).

III.4. CONCLUSION

Le couplage des spectroscopies IR et UV-visible *in situ* s'est révélé être bien adapté à l'étude cinétique de la polymérisation anionique du styrène. Des déterminations rapides et précises des constantes de vitesse k_a et k_p ont pu être réalisées grâce à cet outil d'analyse. Cependant, pour des études cinétiques effectuées pendant des durées relativement longues, la technique a montré ses limites. Ainsi, pour l'étude de la stabilité du polystyryllithium à haute température, il a été préférable de travailler sous haut vide et dans des systèmes entièrement scellés afin de s'affranchir des pertes en espèces actives dues au montage.

L'étude de l'influence du solvant a montré que la cinétique de l'étape d'amorçage de la polymérisation du styrène par le *n*-butyllithium est la même dans le toluène et l'éthylbenzène.

Concernant, l'étape de propagation, une légère différence est observée. Dans les mêmes conditions de polymérisations, le $t_{1/2}$ dans l'éthylbenzène est d'environ 20 % supérieur au $t_{1/2}$ dans le toluène.

La nette différence observée entre le toluène et l'éthylbenzène concerne leur réactivité vis-à-vis des espèces actives. Dans la polymérisation du styrène, toutes conditions égales par ailleurs, l'éthylbenzène donnerait lieu à environ 10 fois moins de réactions de transfert que le toluène. L'étude de la stabilité du polystyryllithium dans le toluène à "haute température" a permis la mesure des constantes de vitesse de la réaction de transfert au toluène. Il est donc dorénavant possible de quantifier ces réactions de transfert (cf. Figure III.39).

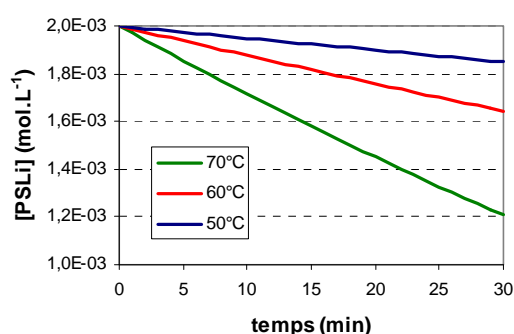


Figure III.39 : variation de la concentration en polystyryllithium dans le toluène à 50, 60 et 70°C ($[PSLi]_i = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Si une augmentation de la température entraîne une diminution du $t_{1/2}$ de la polymérisation (cf. Figure III.40), elle entraîne également une augmentation de la proportion des réactions de transfert. Le choix de la température et du temps de polymérisation est donc très important pour minimiser ces réactions de transfert lors de l'homopolymérisation du styrène dans le toluène.

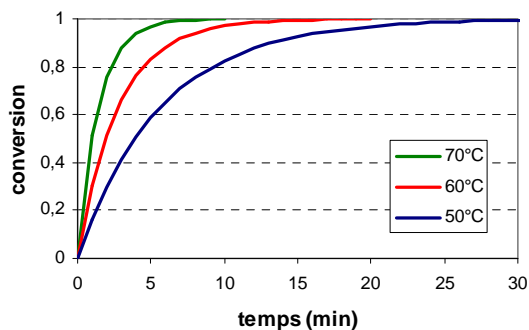


Figure III.40 : conversion en styrène dans le toluène à 50, 60 et 70°C ($[PSLi]_i = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

IV. COPOLYMERISATION DU STYRENE ET DE L'ISOPRENE

IV – COPOLYMERISATION DU STYRENE ET DE L'ISOPRENE

IV.1 COPOLYMERES A BLOCS I-b-S	85
IV.1.1 Suivi de l'évolution du système	85
IV.1.a Dans le cyclohexane	85
IV.1.b Dans les solvants aromatiques	87
IV.1.2 Constantes de vitesse k_{ii} et k_{is}	88
IV.1.3 Influence de la nature du solvant	91
IV.1.4 Influence de la température : énergies d'activation.....	92
IV.2 COPOLYMERES A BLOCS S-b-I	93
IV.2.1 Suivi de l'évolution du système	93
IV.2.2 Constantes de vitesse k_{ss} et k_{si}	94
IV.2.3 Influence de la nature du solvant	96
IV.2.4 Influence de la température : énergies d'activation.....	97
IV.3 COPOLYMERISATION STATISTIQUE DU STYRENE ET DE	
L'ISOPRENE	98
IV.3.1 Suivi de l'évolution du système	98
IV.3.2 Rapports de réactivité r_1 et r_s	100
IV.3.3 Incorporation de l'isoprène au cours de la copolymérisation.....	102
IV.3.4 Températures de transition vitreuse des copolymères IS	103
IV.4 CONCLUSION	104

Nous avons abordé l'étude la copolymérisation anionique du styrène et de l'isoprène par deux approches différentes.

La première, consistant à suivre simultanément les concentrations en monomères et en espèces actives au cours de la préparation des copolymères à blocs I-*b*-S et S-*b*-I, conduit aux constantes de vitesse d'homopolymérisation (k_{ii} et k_{ss}) et d'addition croisée (k_{is} et k_{si}). Deux expériences suffisent pour calculer les rapports de réactivité $r_i = k_{ii}/k_{is}$ et $r_s = k_{ss}/k_{si}$.

La seconde permet d'établir ces rapports de réactivité en une seule expérience grâce à un suivi cinétique de la copolymérisation statistique du styrène et de l'isoprène.

Initialement, cette étude devait traiter de la copolymérisation du styrène et du butadiène. Cependant, le butadiène étant gazeux à température ambiante, sa polymérisation implique de travailler sous pression. Notre réacteur n'étant pas conçu pour cela, l'isoprène a été choisi à la place du butadiène.

IV.1. COPOLYMERES A BLOCS I-*b*-S

IV.1.1. Suivi de l'évolution du système

IV.1.1.a. Dans le cyclohexane

En comparant les spectres infrarouge de l'isoprène et du polyisoprène (cf. Figure IV.1), la bande d'absorption à 1599 cm^{-1} , due à la vibration de valence des deux doubles liaisons C=C de l'isoprène, apparaît être la mieux adaptée au suivi de la consommation de ce monomère. En effet, le polyisoprène n'absorbant pas pour cette valeur du nombre d'onde, l'absorbance à 1599 cm^{-1} n'est due qu'à la présence de l'isoprène.

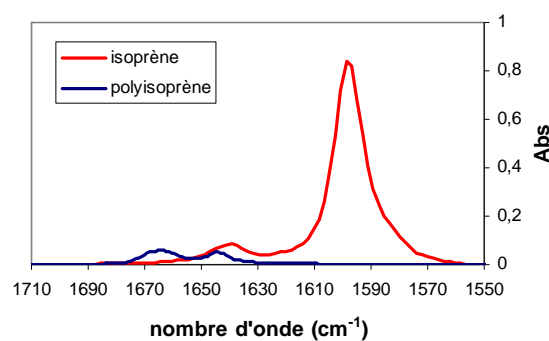


Figure IV.1 : spectres IR de l'isoprène et du polyisoprène.

Prenons l'exemple de la réalisation d'un copolymère I-b-S dans le cyclohexane à 40°C. Après amorçage de la polymérisation de l'isoprène par le *sec*-butyllithium, l'évolution de la concentration en monomère peut être suivie par spectroscopie IR à 1599 cm⁻¹ (cf. Figure IV.2).

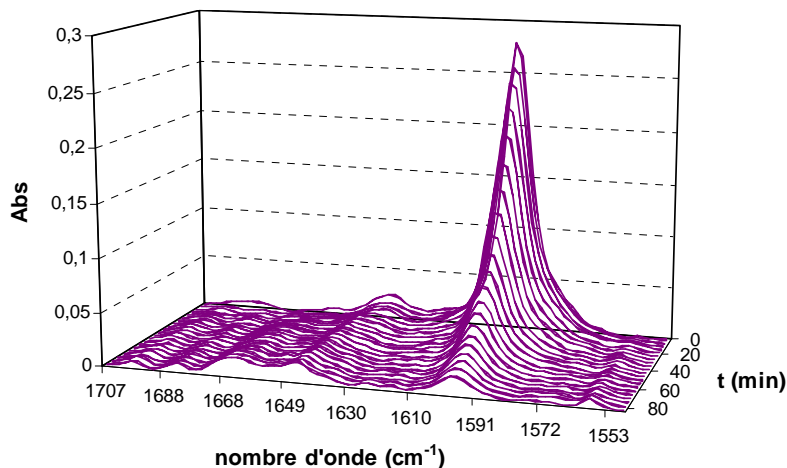


Figure IV.2 : évolution du spectre IR au cours de la polymérisation de l'isoprène ($[I]_i = 0,31 \text{ mol.L}^{-1}$, $[PILi] = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$)

Un étalonnage dans le cyclohexane a montré que la loi de Beer-Lambert est respectée à 1599 cm⁻¹ pour des concentrations en isoprène inférieures à 0,6 mol.L⁻¹. L'absorbance à 1599 cm⁻¹ peut donc être directement convertie en conversion (cf. Figure IV.3). Dans le même temps, la concentration en espèces actives est mesurée par spectroscopie UV-visible à partir de l'absorbance à 275 nm ($\epsilon = 6900 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [51]). La constance de l'absorbance à 275 nm montre que la disparition de centres actifs peut être négligée pendant la durée de la polymérisation (cf. Figure IV.4).

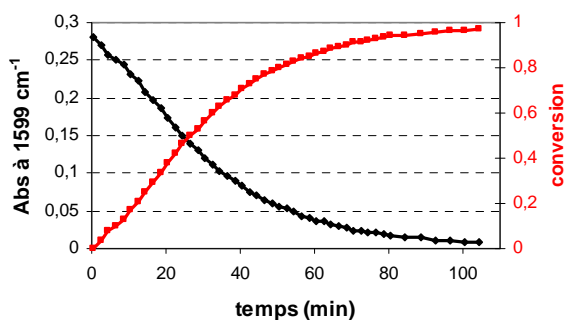


Figure IV.3 : suivi du taux de conversion de l'isoprène au cours de la polymérisation ($T = 40^\circ\text{C}$, $[PILi] = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[I]_i = 0,31 \text{ mol.L}^{-1}$).

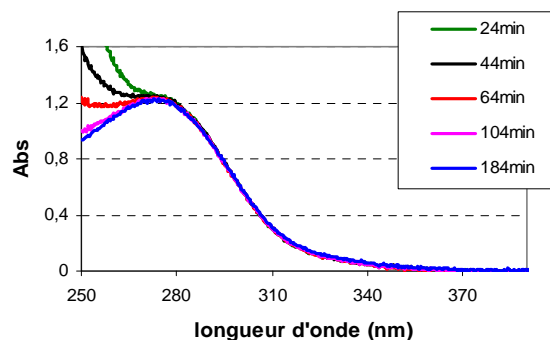


Figure IV.4 : suivi de la concentration en polyisoprényllithium au cours de la polymérisation ($[PILi] = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$).

Le premier bloc formé, le polyisoprényllithium peut amorcer la polymérisation du styrène. L'apparition du polystyryllithium est alors suivie par spectroscopie UV-visible à 328

nm (cf. Figure IV.5). Pour s'assurer de la consommation quasi totale de l'isoprène, le temps d'attente avant l'addition du styrène a été pris 10 fois supérieur au temps de demi-polymérisation.

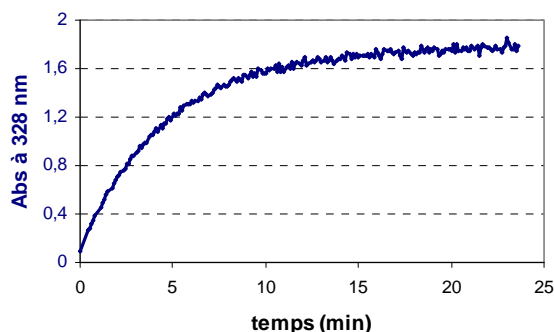


Figure IV.5 : suivi de l'apparition du polystyryllithium à 328 nm
 ($[PILi]_i = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[S]_i = 0,07 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$).

Pour que la disparition du polyisoprényllithium ne soit pas trop rapide et puisse être suivie avec précision, le volume de styrène ajouté est de l'ordre du millilitre. Il est introduit dans le milieu à l'aide d'une seringue sous flux d'argon car cette méthode permet une plus grande précision du volume additionné. Une comparaison entre la concentration finale en polystyryllithium et la concentration initiale en polyisoprényllithium permet de vérifier que cette méthode d'addition n'entraîne pas de perte significative d'espèces actives. Ceci est également confirmé par le fait que le copolymère obtenu a un indice de polymolécularité très proche de l'unité.

IV.1.1.b. Dans les solvants aromatiques

Il est à noter que l'utilisation de solvants aromatiques, en raison de leurs caractéristiques spectrales, entraîne quelques modifications de la technique de suivi de l'évolution du système.

Tout d'abord, en spectroscopie UV-visible, les solvants aromatiques montre une forte absorbance en dessous de 275 nm et la mesure du maximum d'absorption du polyisoprényllithium apparaît impossible (cf. Figure IV.6). Cependant, en comparant le spectre du polyisoprényllithium réalisé dans le benzène, à celui réalisé dans le cyclohexane, il semble que le maximum d'absorption du polyisoprényllithium se situe à 280 nm dans le benzène (cf. Figure IV.7). En considérant que le coefficient d'extinction molaire du polyisoprényllithium est sensiblement le même dans le cyclohexane et dans le benzène, la

concentration en polyisoprényllithium est donc calculée à partir de l'absorbance à 280 nm et du coefficient : $\varepsilon = 6900 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

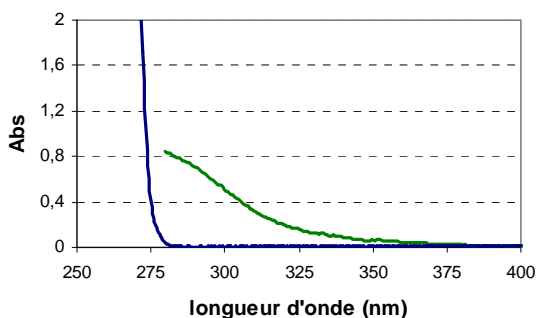


Figure IV.6 : spectres UV-visible du polyisoprényllithium (vert) et du benzène (bleu).

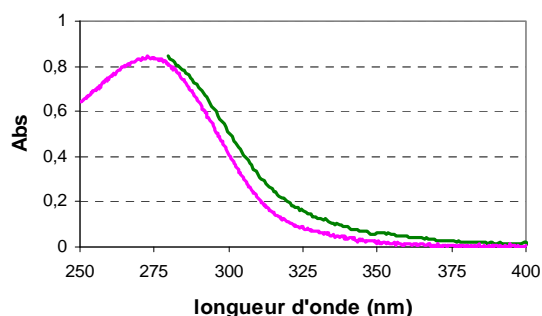


Figure IV.7 : spectres UV-visible du polyisoprényllithium dans le benzène (vert) et le cyclohexane (rose).

Pour ce qui concerne le suivi de la polymérisation de l'isoprène par spectroscopie IR, la bande d'absorption des doubles liaisons de l'isoprène située à 1597 cm^{-1} se superpose à une bande d'absorption du toluène et de l'éthylbenzène, située vers 1605 cm^{-1} (cf. Figure IV.8). Il est donc important de régler judicieusement le trajet optique de façon à éviter tout phénomène de saturation dans cette fenêtre de fréquences. De plus, le spectre du solvant devant être soustrait, cela implique une précision moindre du suivi de la concentration en isoprène.

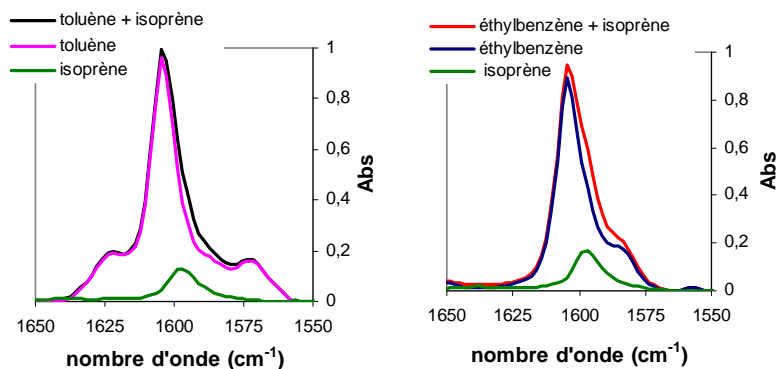


Figure IV.8 : spectres IR de l'isoprène en solution dans le toluène et l'éthylbenzène, mise en évidence de la superposition de bandes d'absorbance.

IV.1.2. Constantes de vitesse k_{ii} et k_{is}

Dans les solvants non polaires, et pour des concentrations en espèces actives de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, le degré d'agrégation des chaînes polyisoprényllithium est égal à 4 et induit un ordre cinétique égal à $1/4$ ^[51]. Cela est interprété par une réactivité très inférieure ou nulle

des espèces agrégées, seules les espèces non-agrégées peuvent réagir avec le monomère et ainsi permettre la propagation de la chaîne (cf. Equilibre 1 et Réaction 2).



Lors de l'étape de propagation de la polymérisation de l'isoprène, l'évolution de la concentration en monomère s'écrit :

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = -k_{ii} [\text{I}][\text{PILi}]^{1/4} \quad (3)$$

Après intégration, en tenant compte du fait que la concentration en espèces actives reste constante pendant la polymérisation, l'équation (3) devient :

$$\text{Ln} \frac{[\text{I}]_0}{[\text{I}]} = k_{ii} [\text{PILi}]^{1/4} t \quad (4)$$

D'après l'équation (4), le tracé de $\text{Ln} [\text{I}]_0/[\text{I}]$ en fonction du temps donne une droite dont la pente permet le calcul de la constante de vitesse k_{ii} (cf. Figure IV.9). La partie initiale de la courbe n'est pas linéaire car l'amorçage de la polymérisation de l'isoprène par le *sec*-butyllithium dans le cyclohexane n'est pas instantané. Une période d'induction est donc observée durant une fraction du processus.

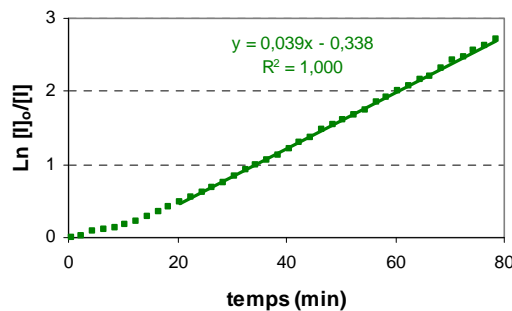


Figure IV.9 : $\text{Ln} [\text{I}]_0/[\text{I}] = f(t)$.

Lors de la réaction entre le polyisoprényllithium et le styrène, l'évolution de la concentration en polystyryllithium s'écrit :

$$\frac{d[\text{PSLi}]}{dt} = k_{is} [\text{S}][\text{PILi}]^{1/4} \quad (5)$$

Cependant, l'apparition du polystyryllithium entraîne la formation d'agrégats mixtes avec le polyisoprényllithium. La présence de ces agrégats rend la cinétique plus complexe.

Pour cette raison, l'équation (5) n'est applicable qu'aux premiers instants de la réaction. La constante k_{is} est donc calculée à partir de la vitesse initiale de la réaction. Une régression linéaire de la partie initiale de la courbe de la variation de la concentration en polystyryllithium en fonction du temps permet d'obtenir cette vitesse initiale (cf. Figure IV.10).

Remarque : si les agrégats mixtes n'interféraient pas dans la cinétique, l'évolution de la concentration en polyisoprényllithium s'écrirait :

$$\frac{d[\text{PILi}]}{dt} = -k_{is} [\text{S}][\text{PSLi}]^{1/4} \quad (6)$$

Après intégration, en considérant négligeable la consommation de styrène durant la période considérée, l'équation (6) devient :

$$[\text{PILi}]_0^{3/4} - [\text{PILi}]^{3/4} = k_{is} [\text{S}] t \quad (7)$$

Autrement dit, le tracé de $[\text{PILi}]_0^{3/4} - [\text{PILi}]^{3/4}$ en fonction du temps devrait être une droite. Mais ce tracé n'est pas linéaire (cf. Figure IV.11), ce qui peut être interprété par l'influence de la présence de ces agrégats mixtes sur la cinétique.

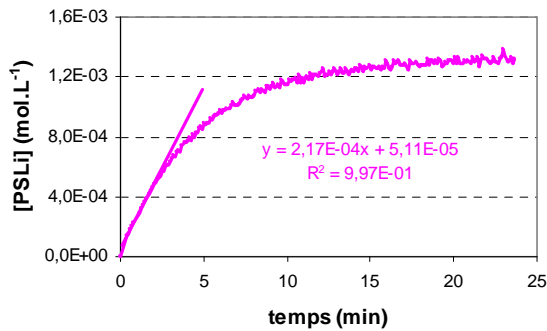


Figure IV.10 : détermination de la vitesse initiale d'apparition du polystyryllithium.

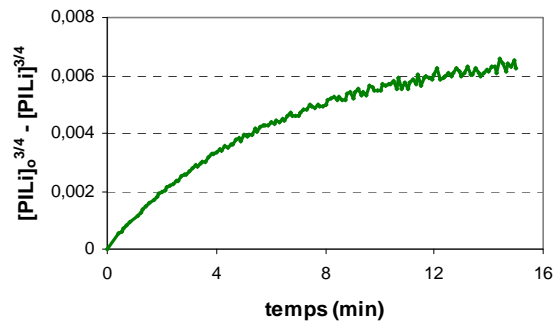


Figure IV.11 : mise en évidence de l'impact des agrégats mixtes sur la cinétique.

Le tableau IV.1 regroupe les valeurs de k_{ii} et k_{is} obtenues dans le cyclohexane à 40°C. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par Worsfold^[27], ce qui peut être interprété par le fait que la technique utilisée pour la détermination des constantes k_{ii} et k_{is} est bien adaptée.

Tableau IV.1 : constantes de vitesse k_{ii} et k_{is} dans le cyclohexane à 40°C.

k_{ii} ($\text{L}^{1/4} \cdot \text{mol}^{-1/4} \cdot \text{s}^{-1}$)	k_{is} ($\text{L}^{1/4} \cdot \text{mol}^{-1/4} \cdot \text{s}^{-1}$)	$r_i = k_{ii}/k_{is}$	référence
$3,20 \cdot 10^{-3}$	$2,54 \cdot 10^{-4}$	12,6	ce travail
$3,41 \cdot 10^{-3}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$	14,4	[27]

IV.1.3. Influence de la nature du solvant

Les constantes k_{ii} et k_{is} ont été déterminées à 30°C dans trois solvants aromatiques - le benzène, le toluène et l'éthylbenzène (cf. Tableau IV.2) - afin d'étudier l'influence de ces solvants sur la cinétique d'homopolymérisation de l'isoprène ainsi que sur la cinétique d'addition du polyisoprényllithium sur le styrène (cf. Figures IV.12 et IV.13).

Tableau IV.2 : constantes de vitesse k_{ii} et k_{is} à 30°C dans le benzène, le toluène et l'éthylbenzène.

	k_{ii} ($L^{1/4} \cdot mol^{-1/4} \cdot s^{-1}$)	k_{is} ($L^{1/4} \cdot mol^{-1/4} \cdot s^{-1}$)	$r_i = k_{ii}/k_{is}$
Benzène	$1,49 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	10,3
	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-4}$	9,2
	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$	10,1
Toluène	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$	8,8
Ethylbenzène	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-4}$	8,4

Les résultats du tableau IV.2, ainsi que les courbes des figures IV.12 et IV.13, indiquent que les cinétiques étudiées dépendent peu ou pas du solvant utilisé. Cette observation n'est pas surprenante, vu la similitude de ces solvants. En effet, on peut imaginer que les constantes d'équilibre de désagrégation des espèces actives ainsi que leur réactivité sont proches dans ces trois solvants.

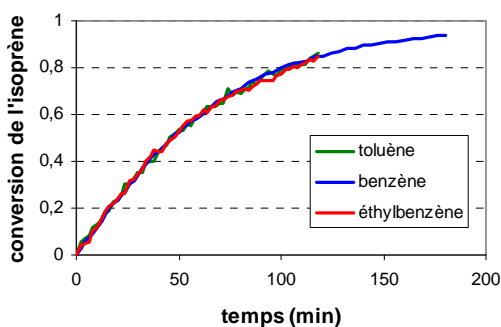


Figure IV.12 : suivi du taux de conversion de l'isoprène à 30°C ($[PILi] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

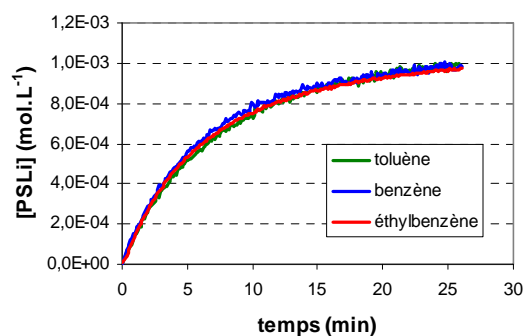


Figure IV.13 : suivi de l'apparition du polystyryllithium à 30°C ($[PILi]_i = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[S]_i = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$).

La détermination des constantes k_{ii} et k_{is} a été réalisée à 30°C dans le benzène à trois reprises (cf. Tableau IV.2). Cela a permis de confirmer une reproductibilité convenable des mesures et d'estimer à environ 10% l'incertitude liée à ces valeurs. Cette incertitude explique la fluctuation du rapport r_i observée dans le tableau IV.2.

IV.1.4. Influence de la température : énergies d'activation

Les cinétiques étudiées dépendant peu ou pas du solvant utilisé, l'étude de l'influence de la température sur la valeur des constantes k_{ii} et k_{is} a été réalisée pour un seul solvant : le benzène. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : constantes de vitesse k_{ii} et k_{is} dans le benzène à différentes températures.

	k_{ii} ($L^{1/4} \cdot mol^{-1/4} \cdot s^{-1}$)	k_{is} ($L^{1/4} \cdot mol^{-1/4} \cdot s^{-1}$)	$r_i = k_{ii}/k_{is}$
40°C	$3,85 \cdot 10^{-3}$	-	-
35°C	$2,32 \cdot 10^{-3}$	-	-
30°C	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-4}$	9,2
25°C	$0,89 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	8,5
20°C	$0,52 \cdot 10^{-3}$	$0,63 \cdot 10^{-4}$	8,3
15°C	$0,31 \cdot 10^{-3}$	$0,42 \cdot 10^{-4}$	7,5

A partir de la loi d'Arrhenius, il est possible de déterminer les énergies d'activation apparentes de l'étape de propagation de l'homopolymérisation de l'isoprène et de la réaction croisée entre le polyisoprényllithium et le styrène (cf. Figure IV.14). Ces énergies d'activation apparentes sont respectivement 75 et 64 kJ.mol⁻¹. La faible différence entre ces énergies d'activation peut expliquer que le rapport de réactivité r_i tend à décroître légèrement lorsque la température diminue (cf. Tableau IV.3).

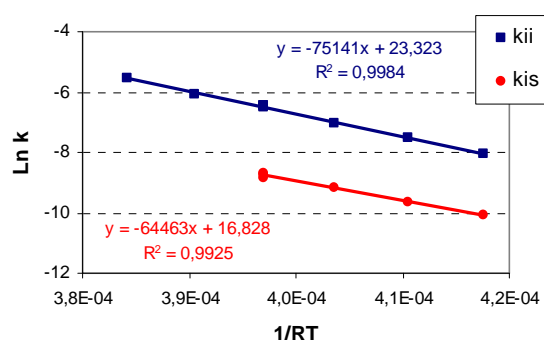


Figure IV.14 : loi d'Arrhenius appliquée aux constantes k_{ii} et k_{is} .

IV.2. COPOLYMERES A BLOCS S-b-I

IV.2.1. Suivi de l'évolution du système

Prenons l'exemple de la réalisation d'un copolymère S-b-I dans le cyclohexane à 40°C. Après amorçage de la polymérisation du styrène par le *sec*-butyllithium, l'évolution de la concentration en monomère est suivie par IR à 1632 cm⁻¹ (cf. Figure IV.15). Dans le même temps, la concentration en espèces actives est mesurée par UV-visible, à partir de l'absorbance à 328 nm ($\epsilon = 13500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [23]). La constance de l'absorbance à 328 nm montre que la disparition de centres actifs peut être négligée pendant la durée de la polymérisation (cf. Figure IV.16).

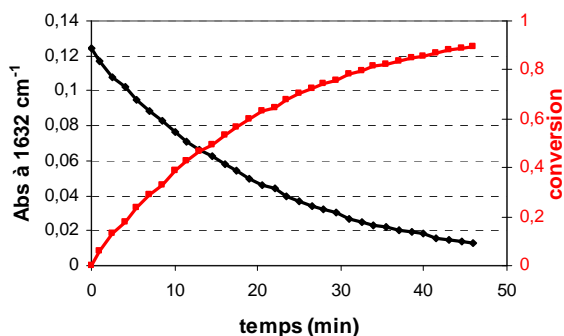


Figure IV.15 : suivi du taux de conversion du styrène au cours de la polymérisation ($[PSLi] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[S]_i = 0,36 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$).

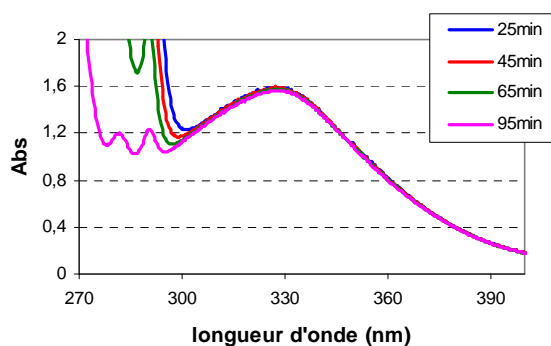


Figure IV.16 : suivi de la concentration en polystyryllithium au cours de la polymérisation ($[PSLi] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$).

Le premier bloc formé, le polystyryllithium peut amorcer la polymérisation de l'isoprène. La disparition du polystyryllithium est alors suivie par UV-visible à 328 nm (cf. Figure IV.17). Pour s'assurer de la consommation quasi totale du styrène avant l'addition de l'isoprène, il suffit de suivre l'absorbance à 291 nm, due à la double liaison du styrène.

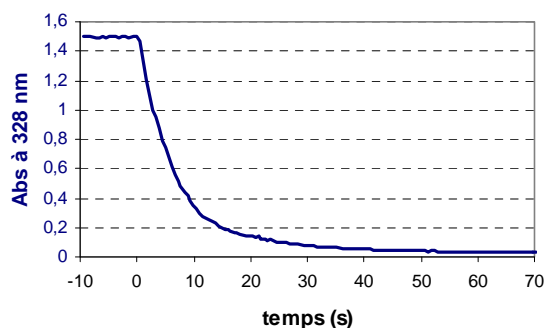


Figure IV.17 : suivi de la disparition du polystyryllithium à 328 nm ($[PSLi]_i = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[I]_i = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$).

Remarque : la réaction entre le polystyryllithium et l'isoprène est très rapide ($t_{1/2} \approx 5$ s). Lors de l'addition de l'isoprène, l'ensemble du réacteur doit être plongé dans le noir total de façon à pouvoir suivre l'évolution de l'absorbance à 328 nm, dès les premiers instants de la réaction. Le volume d'isoprène ajouté est de l'ordre de 0,1 mL. Pour un tel volume, l'isoprène est introduit dans le milieu à l'aide d'une seringue, sous flux d'argon.

Il est à noter que l'utilisation de solvants aromatiques n'entraîne pas de modification de la technique décrite précédemment. En spectroscopie UV-visible, la forte absorption des solvants aromatiques en dessous de 275 nm n'empêche ni la mesure du maximum d'absorption du polystyryllithium situé vers 332 nm, ni le suivi de la fin de consommation du styrène à 291 nm. De plus, en spectroscopie IR, l'évolution de la bande d'absorption de la double liaison du styrène peut être suivie sans difficulté dans ces solvants (cf. Chapitre III).

IV.2.2. Constantes de vitesse k_{ss} et k_{si}

Dans les solvants non polaires, le degré d'agrégation des chaînes polystyryllithium est égal à 2 et induit un ordre cinétique égal à $1/2^{[11]}$. Cela est interprété par une réactivité très inférieure ou nulle des espèces agrégées. Seules les espèces non-agrégées peuvent réagir avec le monomère et ainsi permettre la propagation de la chaîne (cf. Equilibre 8 et Réaction 9).



Lors de l'étape de propagation de la polymérisation du styrène, l'évolution de la concentration en monomère s'écrit :

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = -k_{ss} [\text{S}][\text{PSLi}]^{1/2} \quad (10)$$

Après intégration, en tenant compte du fait que la concentration en espèces actives reste constante pendant la polymérisation, l'équation (10) devient :

$$\text{Ln} \frac{[\text{S}]_0}{[\text{S}]} = k_{ss} [\text{PSLi}]^{1/2} t \quad (11)$$

D'après l'équation (11), le tracé de $\text{Ln} [\text{S}]_0/[\text{S}]$ en fonction du temps donne une droite dont la pente permet le calcul de la constante de vitesse k_{ss} (cf. Figure IV.18).

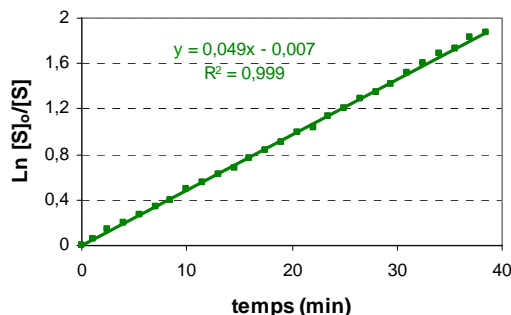


Figure IV.18 : $\text{Ln } [S]_0/[S] = f(t)$.

Lors de la réaction entre le polystyryllithium et l'isoprène, l'évolution de la concentration en polystyryllithium s'écrit :

$$\frac{d[\text{PSLi}]}{dt} = -k_{si} [\text{I}][\text{PSLi}]^{1/2} \quad (12)$$

Cependant, en raison de la formation d'agrégats mixtes entre le polyisoprénylithium et le polystyryllithium, l'équation (12) n'est applicable qu'aux premiers instants de la réaction. La constante k_{si} est donc calculée à partir de la vitesse initiale de la réaction (cf. Figure IV.19).

Remarque : si les agrégats mixtes n'interféraient pas dans la cinétique, le tracé de $[\text{PSLi}]_0^{1/2} - [\text{PSLi}]^{1/2}$ en fonction du temps devrait être une droite (cf. Equation 13).

$$[\text{PSLi}]_0^{1/2} - [\text{PSLi}]^{1/2} = k_{si} [\text{I}]t \quad (13)$$

Mais ce tracé n'est pas linéaire (cf. Figure IV.20), ce qui peut être interprété par l'influence de la présence de ces agrégats mixtes sur la cinétique.

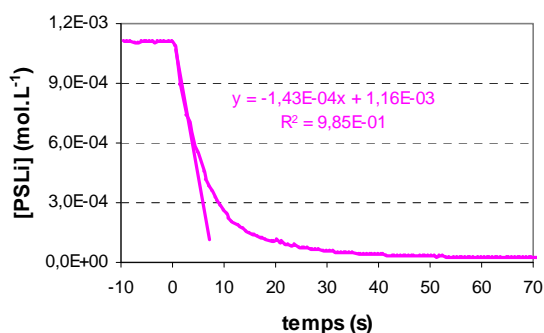


Figure IV.19 : détermination de la vitesse initiale de disparition du polystyryllithium.

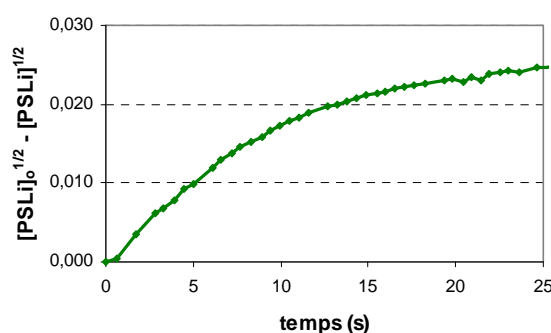


Figure IV.20 : mise en évidence de l'impact des agrégats mixtes sur la cinétique.

Le tableau IV.4 regroupe les valeurs de k_{ss} et k_{si} obtenues dans le cyclohexane à 40°C. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par Worsfold^[27], ce qui peut être interprété par le fait que la technique utilisée pour la détermination des constantes k_{ss} et k_{si} est bien adaptée.

Tableau IV.4 : constantes de vitesse k_{ss} et k_{si} dans le cyclohexane à 40°C.

k_{ss} ($L^{1/2}.mol^{-1/2}.s^{-1}$)	k_{si} ($L^{1/2}.mol^{-1/2}.s^{-1}$)	$r_s = k_{ss}/k_{si}$	référence
$2,38.10^{-2}$	0,471	0,051	ce travail
$2,29.10^{-2}$	0,513	0,046	[27]

IV.2.3. Influence de la nature du solvant

Les constantes k_{ss} et k_{si} ont été déterminées à 30°C dans trois solvants aromatiques - le benzène, le toluène et l'éthylbenzène (cf. Tableau IV.5) - afin d'étudier l'influence de ces solvants sur la cinétique d'homopolymérisation du styrène ainsi que sur la cinétique d'addition du polystyryllithium sur l'isoprène (cf. Figures IV.21 et IV.22).

Tableau IV.5 : constantes de vitesse k_{ss} et k_{si} à 30°C dans le benzène, le toluène et l'éthylbenzène.

	k_{ss} ($L^{1/2}.mol^{-1/2}.s^{-1}$)	k_{si} ($L^{1/2}.mol^{-1/2}.s^{-1}$)	$r_s = k_{ss}/k_{si}$
Benzène	$1,43.10^{-2}$	$3,55.10^{-1}$	0,040
Toluène	$1,60.10^{-2}$	$3,66.10^{-1}$	0,044
Ethylbenzène	$1,16.10^{-2}$	$3,77.10^{-1}$	0,031

Remarque : les constantes de vitesse k_{ss} données dans le tableau IV.5 sont en bon accord avec les valeurs déjà obtenues lors de l'étude de l'homopolymérisation du styrène (cf. Tableau III.4).

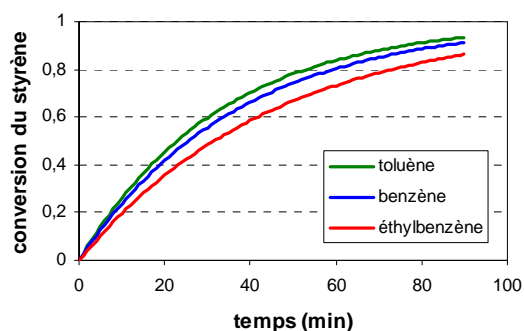


Figure IV.21 : suivi du taux de conversion du styrène à 30°C ($[PSLi] = 1,2.10^{-3} mol.L^{-1}$).

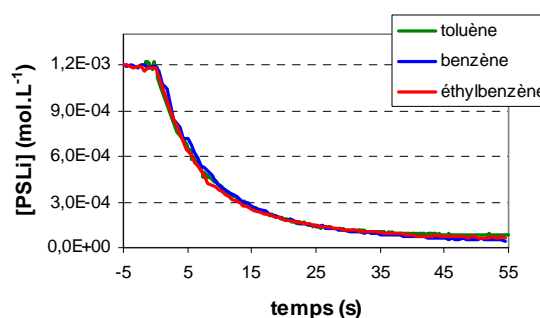


Figure IV.22 : suivi de la disparition du polystyryllithium à 30°C ($[PSLi]_i = 1,2.10^{-3} mol.L^{-1}$, $[I]_i = 9,6.10^{-3} mol.L^{-1}$).

Les résultats du tableau IV.5, ainsi que les courbes de la figure IV.22, indiquent que la cinétique de la réaction croisée entre le polystyryllithium et l'isoprène dépend peu ou pas du

solvant utilisé. En revanche, concernant la cinétique d'homopolymérisation du styrène, ces solvants peuvent être classés selon l'ordre éthylbenzène < benzène < toluène (cf. Figure IV.21).

IV.2.4. Influence de la température : énergies d'activation

L'étude de l'influence de la température sur la valeur des constantes k_{ss} et k_{si} a été réalisée dans le benzène pour compléter les données présentées dans le paragraphe IV.1.4. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : constantes de vitesse k_{ss} et k_{si} dans le benzène à différentes températures.

	k_{ss} ($L^{1/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot s^{-1}$)	k_{si} ($L^{1/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot s^{-1}$)	$r_s = k_{ss}/k_{si}$
30°C	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$3,55 \cdot 10^{-1}$	0,040
25°C	$0,97 \cdot 10^{-2}$	$2,60 \cdot 10^{-1}$	0,037
20°C	$0,60 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-1}$	0,041
12°C	$0,32 \cdot 10^{-2}$	$0,85 \cdot 10^{-1}$	0,038

A partir de la loi d'Arrhenius, il est possible de déterminer les énergies d'activation apparentes de l'étape de propagation de l'homopolymérisation du styrène et de la réaction croisée entre le polystyryllithium et l'isoprène (cf. Figure IV.23). Ces énergies d'activation apparentes sont respectivement de 60 et de 59 kJ.mol⁻¹. La similitude de ces énergies d'activation explique que le rapport de réactivité r_s ne semble pas dépendre de la température (cf. Tableau IV.6).

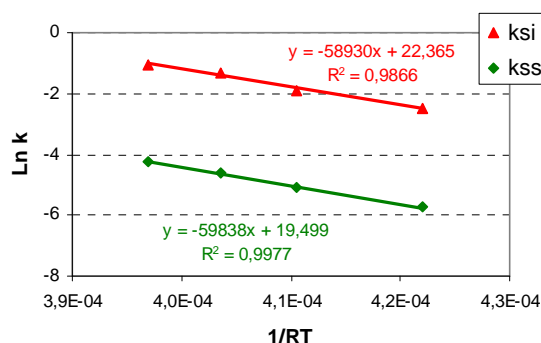


Figure IV.23 : loi d'Arrhenius appliquée aux constantes k_{ss} et k_{si} .

IV.3. COPOLYMERISATION STATISTIQUE DU STYRENE ET DE L'ISOPRENE

La copolymérisation statistique du styrène et de l'isoprène peut être suivie par spectroscopie infrarouge *in situ*. Ce suivi permet de mesurer les concentrations en monomères au cours de la copolymérisation. De telles informations sont ensuite utilisées pour établir les rapports de réactivité.

IV.3.1. Suivi de l'évolution du système

La copolymérisation statistique du styrène et de l'isoprène ($[S]_i/[I]_i = 50/50$), réalisée dans le benzène à 30°C, a été suivie par spectroscopies IR et UV-visible *in situ* (cf. Figure IV.24 et IV.25).

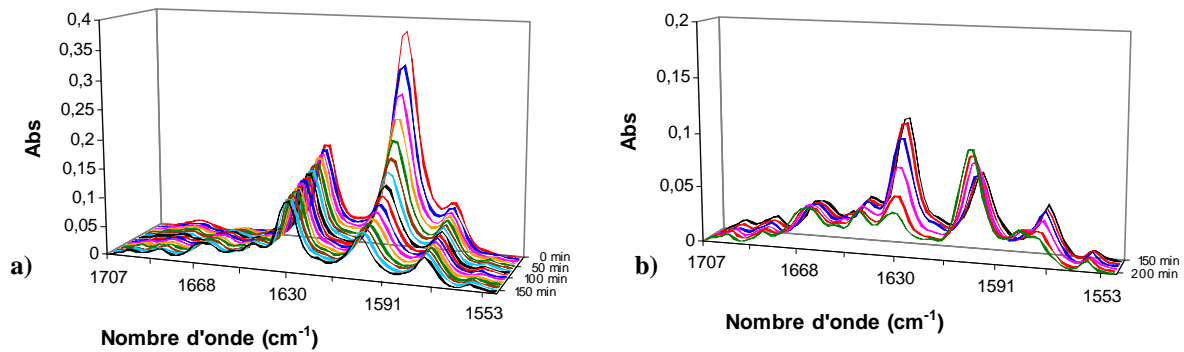


Figure IV.24 : évolution du spectre IR au cours de la copolymérisation
a) : 0 à 150 min ; b) : 150 à 200 min. ($[S]_i = [I]_i = 0,42 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$).

A partir des absorbances à 1632 et 1599 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), il est possible de mesurer les concentrations en styrène et en isoprène et donc de suivre la consommation de chacun de ces monomères au cours de la copolymérisation (cf. Figure IV.26). L'absorbance à 332 nm permet de mesurer la concentration en polystyryllithium dans le milieu.

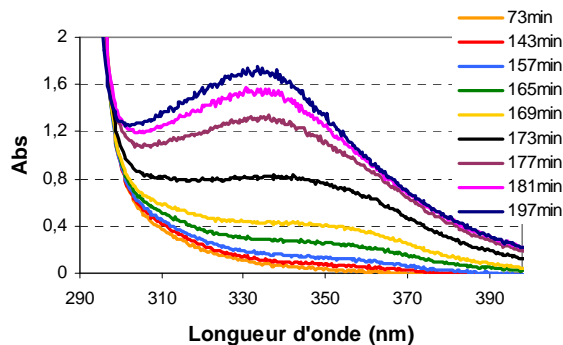


Figure IV.25 : évolution du spectre UV-visible au cours de la copolymérisation ($[C^*] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$).

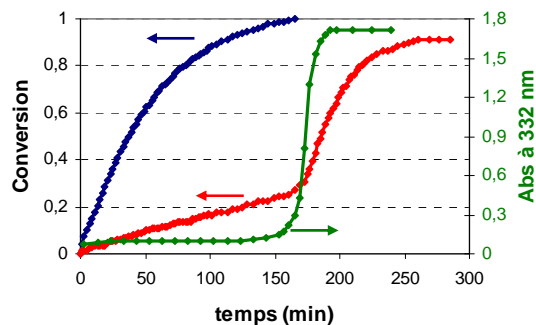


Figure IV.26 : conversion du styrène (en rouge) et de l'isoprène (en bleu) au cours de la copolymérisation et évolution de l'absorbance à 332 nm.

La cinétique de copolymérisation est régie par les constantes de vitesse k_{ii} , k_{is} , k_{ss} et k_{si} (déterminées précédemment). Les vitesses de réaction correspondantes (toutes concentrations en monomères et en espèces actives étant égales par ailleurs) peuvent être classées suivant l'ordre :

$$V_{si} > V_{ss} > V_{ii} > V_{is}$$

Ce classement indique que le polyisoprényllithium réagit préférentiellement avec l'isoprène. De plus, s'il réagit avec le styrène, il forme du polystyryllithium qui lui, réagit préférentiellement sur l'isoprène pour reformer une extrémité active isoprényllithium.

Au bilan, la consommation de l'isoprène est favorisée face à celle du styrène et la concentration en polystyryllithium reste très faible dans un premier temps (cf. Figure IV.26). Elle augmente ensuite en raison d'un effet de concentration lié à l'épuisement de l'isoprène. La fin de la copolymérisation s'apparente alors à l'homopolymérisation du styrène restant.

Une telle cinétique implique que la fraction de styrène incorporé augmente lorsque la concentration en isoprène diminue. Ce phénomène conduit à la formation d'un copolymère dit "à gradient".

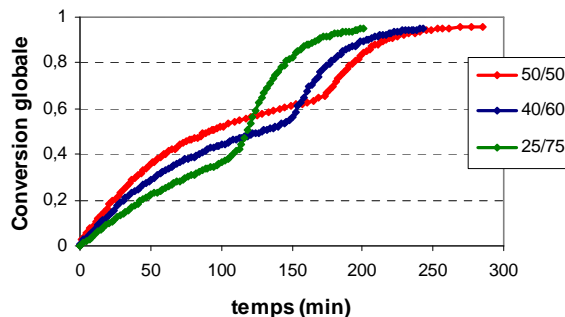


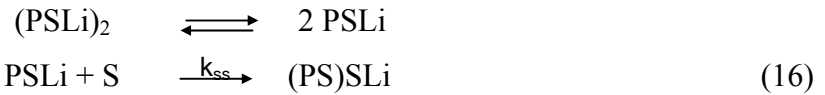
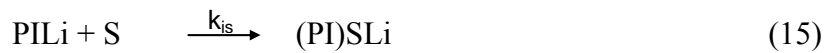
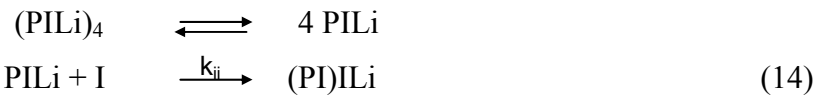
Figure IV.27 : conversion globale au cours de copolymérisations dans le benzène à 30 °C, pour trois compositions $[I]_i/[S]_i$.

La figure IV.27 représente la conversion "globale" mesurée lors de la copolymérisation du styrène et de l'isoprène à 30°C dans le benzène pour trois compositions initiales différentes.

Le changement d'allure de la courbe de conversion correspond au début de "l'homopolymérisation" du styrène. Autrement dit, il représente le temps nécessaire pour atteindre la conversion presque totale de l'isoprène. La figure IV.27 montre que ce temps diminue avec le rapport $[I]_i/[S]_i$. Cela signifie qu'une augmentation de la fraction de styrène dans le milieu, accélère la consommation de l'isoprène. En effet, l'augmentation de la fraction de styrène génère une plus grande proportion de polystyryllithium dans le milieu. Comme le polystyryllithium est plus réactif que le polyisoprényllithium vis-à-vis de l'isoprène ($V_{si} > V_{ii}$), la consommation de l'isoprène est accélérée.

IV.3.2. Rapports de réactivité r_i et r_s

Au cours de la copolymérisation, les quatre réactions suivantes peuvent se produire :



Des réactions (14) à (17), peuvent être déduites les équations décrivant les évolutions des concentrations en monomères et en espèces actives :

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = -k_{ii} [\text{I}][\text{PILi}]^{1/4} - k_{si} [\text{I}][\text{PSLi}]^{1/2} \quad (18)$$

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = -k_{ss} [\text{S}][\text{PSLi}]^{1/2} - k_{is} [\text{S}][\text{PILi}]^{1/4} \quad (19)$$

$$\frac{d[\text{PSLi}]}{dt} = -k_{si} [\text{I}][\text{PSLi}]^{1/2} + k_{is} [\text{S}][\text{PILi}]^{1/4} \quad (20)$$

$$\frac{d[\text{PILi}]}{dt} = -k_{is} [\text{S}][\text{PILi}]^{1/4} + k_{si} [\text{I}][\text{PSLi}]^{1/2} \quad (21)$$

La figure IV.26 montre que la variation globale de la concentration en polystyryllithium peut être considérée comme quasi nulle dans une première phase de la copolymérisation ($t < 140$ min).

Autrement dit : $\frac{d[\text{PSLi}]}{dt} = 0$

Cela implique d'après l'équation (20) : $k_{si} [\text{I}][\text{PSLi}]^{1/2} = k_{is} [\text{S}][\text{PILi}]^{1/4}$ (22)

Les équations (18) et (19) peuvent alors s'écrire :

$$\frac{\frac{d[\text{I}]}{dt}}{k_{is} [\text{S}][\text{PILi}]^{1/4}} = -\frac{k_{ii} [\text{I}]}{k_{is} [\text{S}]} - 1 \quad (23)$$

$$\frac{\frac{d[\text{S}]}{dt}}{k_{si} [\text{I}][\text{PSLi}]^{1/2}} = -\frac{k_{ss} [\text{S}]}{k_{si} [\text{I}]} - 1 \quad (24)$$

Le rapport des équations (23) et (24) conduit à l'équation dite de Mayo-Lewis, généralement proposée pour les copolymérisations radicalaires avec état stationnaire (cf. Equation 25).

$$\frac{d[\text{I}]}{d[\text{S}]} = \frac{[\text{I}](r_1 [\text{I}] + [\text{S}])}{[\text{S}](\text{I}] + r_2 [\text{S}])} \quad \text{avec} \quad r_1 = \frac{k_{ii}}{k_{is}} \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{k_{ss}}{k_{si}} \quad (25)$$

Le suivi par spectroscopie IR permet de mesurer la concentration de chacun des monomères à tout moment de la copolymérisation (cf. Figure IV.28).

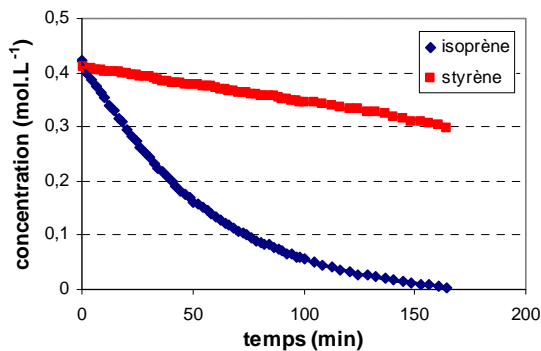


Figure IV.28 : évolution de la concentration de chacun des monomères au cours de la copolymérisation.

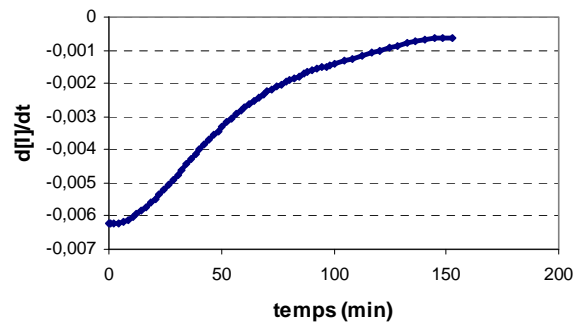


Figure IV.29 : $d[\text{I}]/dt = f(t)$.

A partir de la figure IV.28, il est possible de déterminer les expressions de $d[\text{I}]/dt$ et de $d[\text{S}]/dt$ en fonction du temps. L'évolution de la concentration du styrène est quasi linéaire. Une simple régression linéaire de la courbe permet d'obtenir une expression de la forme :

$$[\text{S}] = a.t + b, \text{ d'où } d[\text{S}]/dt = a, \text{ quel que soit } t.$$

L'évolution de la concentration de l'isoprène peut être modélisée par un polynôme de degré 6. Une dérivée de ce polynôme conduit à l'expression $d[\text{I}]/dt = f(t)$ (cf. Figure IV.29).

Remarque : la partie initiale de la courbe de la Figure IV.29 présente un point d'inflexion car le *sec*-butyllithium réagit préférentiellement avec le styrène au moment de l'amorçage.

Une résolution de l'équation de Mayo-Lewis par la méthode des moindres carrés (cf. Figure IV.30), permet d'établir les rapports de réactivité $r_i = 10,7$ et $r_s = 0,047$ dans le benzène à 30°C. Ce traitement a été appliqué aux autres expériences réalisées dans le benzène à 30°C. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.7.

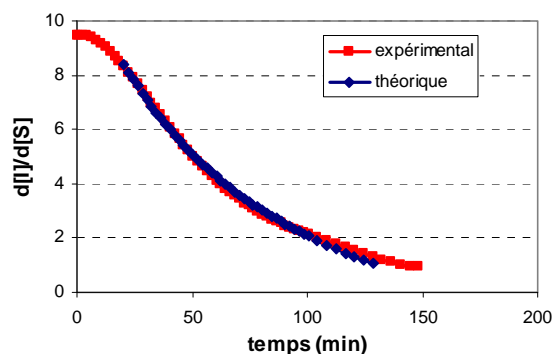


Figure IV.30 : détermination des rapports de réactivité r_i et r_s par la méthode des moindres carrés.

Ces résultats sont globalement en accord avec ceux obtenus lors de l'étude de la préparation de copolymères à blocs. Cependant, la précision est moindre, en particulier pour les valeurs de r_s .

Tableau IV.7 : rapports de réactivité r_i et r_s dans le benzène à 30°C.

	$[I]_i / [S]_i$			
	50/50	40/60	25/75	<i>copolymères à blocs</i>
r_i	10,7	11,3	11,2	10,0
r_s	0,047	0,040	0,027	0,040

IV.3.3. Incorporation de l'isoprène au cours de la copolymérisation

La fraction d'isoprène incorporée dans le copolymère pour un temps donné (F_i), peut être calculée à partir des concentrations mesurées par IR (cf. Figure IV.28) et de l'équation :

$$F_i = \frac{[I]_t - [I]_{t-1}}{([I]_t - [I]_{t-1}) + ([S]_t - [S]_{t-1})} \quad (26)$$

L'évolution de F_i en fonction de la conversion de l'isoprène met en évidence le gradient de composition du copolymère formé (cf. Figure IV.31).

L'évolution de F_i en fonction de la fraction d'isoprène en solution (f_i) nous montre qu'il est possible de contrôler la composition du copolymère en contrôlant la concentration en isoprène (cf. Figure IV.32). Par exemple, si la fraction f_i est maintenue constante et égale à 0,1 au cours de la polymérisation, la fraction F_i du copolymère résultant sera de 0,65.

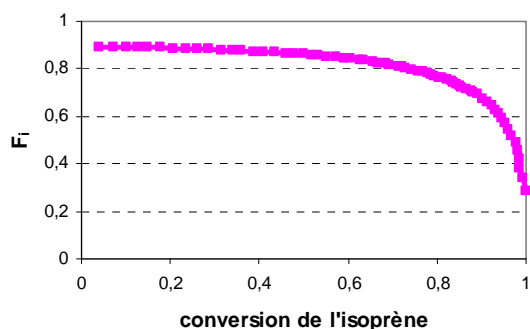


Figure IV.31 : évolution de F_i en fonction de la conversion de l'isoprène ($[I]_i/[S]_i = 50/50$).

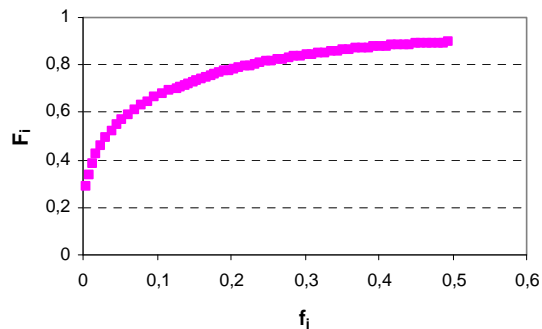


Figure IV.32 : évolution de F_i en fonction de la fraction d'isoprène en solution ($[I]_i/[S]_i = 50/50$).

IV.3.4. Températures de transition vitreuse des copolymères IS

L'analyse par DSC des copolymères IS obtenus, met en évidence deux températures de transition vitreuse (cf. Figure IV.33 et Tableau IV.8). La plus basse correspond à la fraction du copolymère riche en isoprène. La seconde correspond à la partie du copolymère s'apparentant à de l'homopolystyrène. Il est à noter que la température de transition vitreuse de la fraction du copolymère riche en isoprène augmente avec le rapport $[S]_i/[I]_i$.

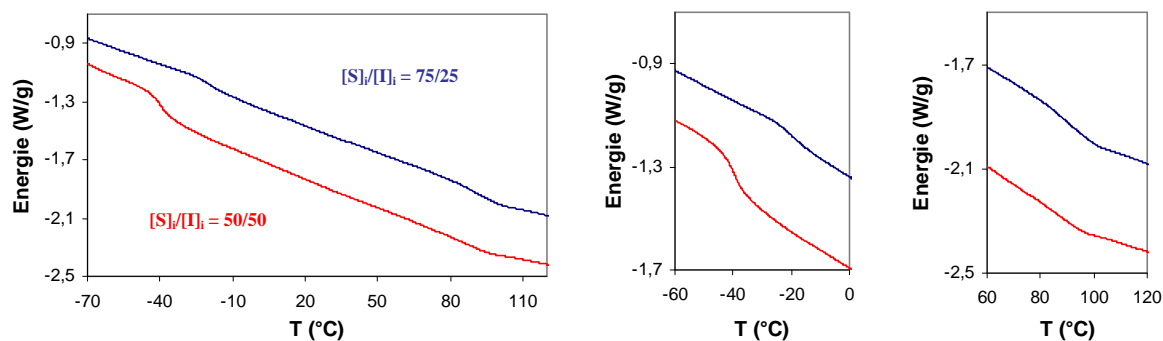


Figure IV.33 : analyse par DSC des copolymères IS.

Tableau IV.8 : températures de transition vitreuse des copolymères IS.

	$[S]_i/[I]_i$		
	50/50	60/40	75/25
T_g (°C)	-40 ; 86	-31 ; 89	-19 ; 91

IV.4. CONCLUSION

Les constantes de vitesse d'homopolymérisation (k_{ii} et k_{ss}) et d'addition croisée (k_{is} et k_{si}) déterminées dans le benzène, l'éthylbenzène et le toluène nous ont montré que seule la cinétique d'homopolymérisation du styrène paraît influencée par la nature du solvant aromatique. En raison de la similitude entre l'isoprène et le butadiène, on peut supposer que cette observation est également valable pour la copolymérisation du styrène et du butadiène. Autrement dit, le remplacement de l'éthylbenzène par le toluène, pour la préparation de copolymères S-*b*-B, aurait pour seul effet d'accélérer légèrement la consommation du styrène.

En milieu non polaire, les constantes de vitesse expérimentales sont liées à la constante d'équilibre de désagrégation (K_d). La constante K_d pouvant dépendre de la concentration en espèces actives, il est important de rappeler que les constantes k_{ii} , k_{ss} , k_{is} et k_{si} ont été mesurées pour des concentrations en centres actifs de l'ordre de 10^{-3} mol.L⁻¹ et varient avec cette concentration.

Le suivi cinétique de la copolymérisation statistique du styrène et de l'isoprène conduit au calcul des rapports de réactivité r_s et r_i . De plus, la spectroscopie IR permettant de mesurer les concentrations en monomères à tout moment de la copolymérisation, la fraction d'isoprène incorporée dans le copolymère (F_i) peut être connue en temps réel.

La fraction F_i dépend du taux d'isoprène en solution (f_i). Il est donc possible de préparer des copolymères de composition bien définie en contrôlant la concentration en isoprène au cours de la copolymérisation (cf. Schéma IV.1).

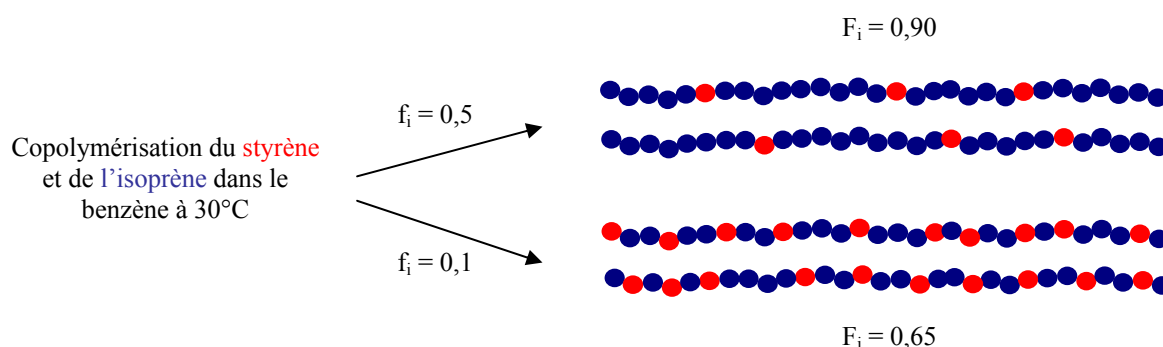


Schéma IV.1 : exemples de copolymérisations du styrène et de l'isoprène pour des fractions f_i données et maintenues constante au cours de la réaction.

V. COPOLYMERISATIONS
STYRENE / 1,1-DIPHENYLETHYLENE ET
ISOPRENE / 1,1-DIPHENYLETHYLENE

V – COPOLYMERISATIONS STYRENE / 1,1-DIPHENYLETHYLENE ET ISOPRENE / 1,1-DIPHENYLETHYLENE

V.1 MESURE DES CONCENTRATIONS EN 1,1-DIPHENYLALKYLLITHIUM	107
V.2 REACTIONS DU POLYSTYRYLLITHIUM ET DU POLYISOPRENYLLITHIUM SUR LE 1,1-DIPHENYLETHYLENE.....	109
V.2.1 Constantes de vitesse (k_{sd} , k_{id}) et énergies d'activation.....	109
V.2.2 Optimisation de la préparation des copolymères S- <i>b</i> -I-DPE*	113
V.2.2.a Problématique	113
V.2.2.b Préparation de copolymères S- <i>b</i> -IS-DPE.....	113
V.2.2.c Influence d'un ligand polaire.....	116
V.3 ADDITION DU 1,1-DIPHENYLALKYLLITHIUM SUR LE STYRENE ET L'ISOPRENE	117
V.3.1 Constantes de vitesse (k_{ds} , k_{di}) et énergies d'activation.....	117
V.3.2 Réactivités des 1,1-diphénylalkyllithium vis-à-vis du styrène et de l'isoprène	120
V.4 COPOLYMERISATION STATISTIQUE STYRENE / 1,1-DIPHENYLETHYLENE.....	122
V.4.1 Copolymères SD	122
V.4.2 Copolymères S- <i>b</i> -SD	124
V.5 CONCLUSION	125

Le 1,1-diphényléthylène (DPE), "monomère" non homopolymérisable, est utilisé dans la préparation des SBM pour diminuer la réactivité des centres actifs avant l'addition du méthacrylate de méthyle. Dans l'objectif d'optimiser l'étape d'addition du DPE, nous avons étudié les différentes réactions mettant en jeu le styrène, l'isoprène et le DPE.

V.1. MESURE DES CONCENTRATIONS EN 1,1-DIPHENYLALKYLLITHIUM

Les espèces actives mises en jeu lors de la copolymérisation anionique des systèmes {styrène/DPE} et {isoprène/DPE}, issues de l'amorçage par le *sec*-butyllithium, sont le polystyryllithium (PSLi), le PS-diphénylalkyllithium (PS-DPELi), le polyisoprényllithium (PILi) et le PI-diphénylalkyllithium (PI-DPELi). Dans cette étude, la mesure des concentrations en espèces actives est réalisée par spectroscopie UV-visible, *via* la loi de Beer-Lambert. Il est donc nécessaire, dans un premier temps, de connaître le coefficient d'extinction molaire au maximum d'absorption de chacune de ces espèces.

Dans le benzène, la concentration en PSLi est calculée à partir de l'absorbance à 335 nm et du coefficient $\epsilon = 13000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [11]. Celle en PILi est calculée à partir de l'absorbance à 280 nm et du coefficient $\epsilon = 6900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (cf. IV.1.1.b).

Le maximum d'absorption du PS-DPELi, dans le benzène, se situe à 435 nm (cf. Figure V.1). Le coefficient d'extinction molaire de cette espèce, à cette longueur d'onde, est de $15700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [60].

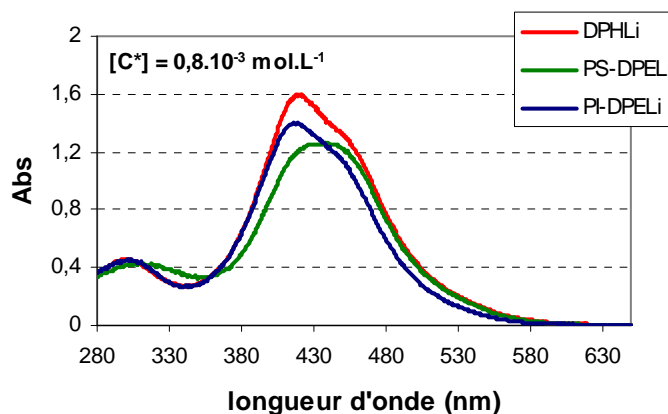


Figure V.1 : spectres UV-visible dans le benzène du PS-DPELi, du PI-DPELi et du DPHLi.

Le spectre UV-visible du PI-DPELi présente un maximum d'absorption à 419 nm (cf. Figure V.1). Ce spectre est proche de celui du 1,1-diphénylhexyllithium (DPHLi), lequel présente également un maximum d'absorption à 419 nm (cf. Figure V.1).

A notre connaissance, le coefficient d'extinction molaire du PI-DPELi, à 419 nm, n'est pas donné dans la littérature. Pour mesurer ce coefficient, l'amorçage de la polymérisation du styrène par le PI-DPELi, a été suivi par spectroscopie UV-visible (cf. Figure V.2). Connaissant le coefficient d'extinction molaire du PSLi à 335 nm, les spectres de la figure V.2 permettent d'estimer à $17500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ la valeur du coefficient d'extinction molaire du PI-DPELi à 419 nm.

La même méthode a permis d'estimer à $19000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ la valeur du coefficient d'extinction molaire du DPHLi à 419 nm (cf. Figure V.3). Ce résultat, en accord avec la valeur mesurée par Bywater^[71] ($\epsilon = 20000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), permet de confirmer celle proposée pour le PI-DPELi.

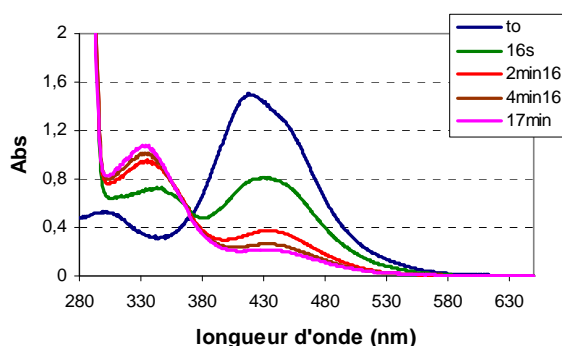


Figure V.2 : amorçage de la polymérisation du styrène par le PI-DPELi ($[C^*] = 0,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

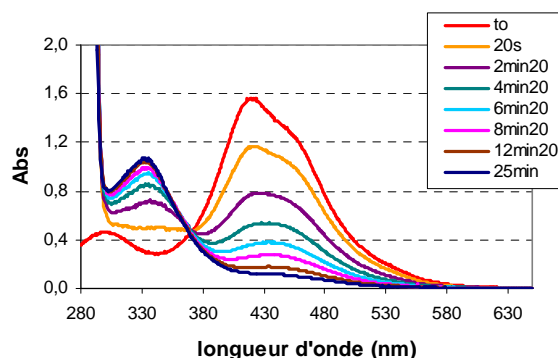


Figure V.3 : amorçage de la polymérisation du styrène par le DPHLi ($[C^*] = 0,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

L'allure des spectres UV-visible du PI-DPELi et du DPHLi évolue lorsque la concentration diminue (cf. Figures V.2 et V.3). Aux faibles concentrations, le maximum d'absorption se situe vers 430 nm. Le coefficient d'extinction molaire du DPHLi, à cette longueur d'onde et pour cette concentration, est de $16000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[61].

Autrement dit, aux faibles concentrations ($[C^*] < 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), le DPHLi et le PS-DPELi ont le même coefficient d'extinction molaire. Par extension, on peut supposer que le coefficient d'extinction molaire du PI-DPELi soit également de $16000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, dans cette gamme de concentrations, à 430 nm.

Pour résumer, si une réaction implique la disparition du PI-DPELi ($[\text{PI-DPELi}]_i \approx 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), le suivi cinétique est réalisé à 419 nm, et la concentration est calculée à l'aide du coefficient $\epsilon = 17500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Par contre, si la réaction implique l'apparition du

PI-DPELi, le suivi cinétique est alors réalisé à 430 nm et la concentration est calculée à l'aide du coefficient $\varepsilon = 16000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette méthode permet une mesure plus précise de la concentration en PI-DPELi aux premiers instants de la réaction.

Remarque : une faible diminution de la température (15°C) n'induit qu'un léger effet bathochrome sur les spectres UV-visible du PI-DPELi et du PS-DPELi (cf. Figure V.4). Il est à noter que cet effet n'implique pas de changement notable des coefficients d'extinction molaire.

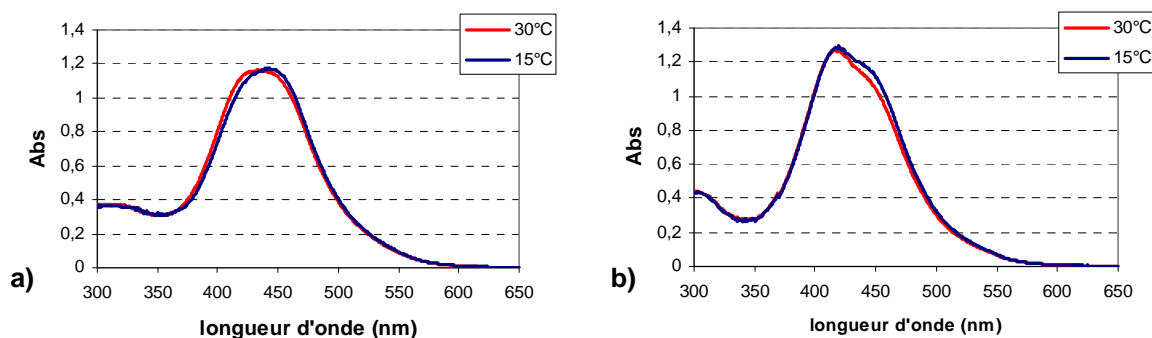


Figure V.4 : effet bathochrome induit par une baisse de la température (a : PS-DPELi ; b : PI-DPELi).

V.2. REACTIONS DU PSLi ET DU PILi SUR LE 1,1-DIPHENYLETHYLENE

V.2.1. Constantes de vitesse (k_{sd} , k_{id}) et énergies d'activation

Dans le cas de la réaction du PSLi ($\overline{M}_n \approx 20000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) sur le DPE, l'apparition du PS-DPELi est suivie par UV-visible à 435 nm (cf. Figure V.5).

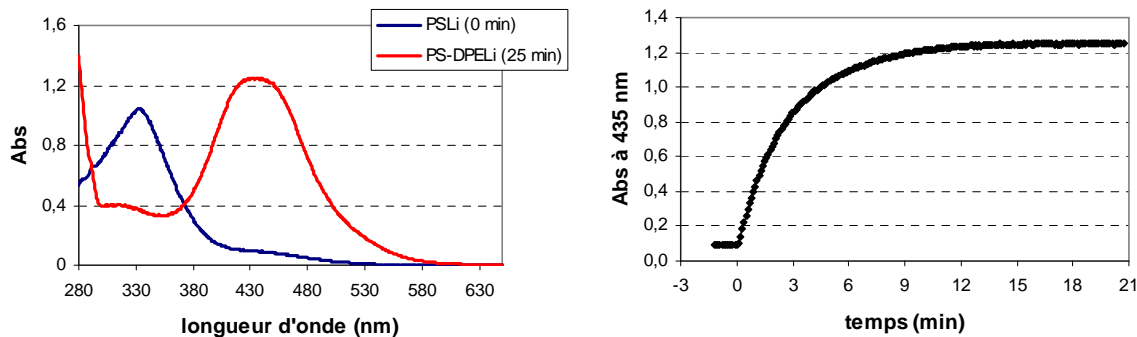


Figure V.5 : suivi de l'apparition du PS-DPELi à 435 nm ($[\text{PSLi}]_i = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{DPE}]_i/[\text{PSLi}]_i = 7$, benzène, $T = 30^\circ\text{C}$).

Dans le cas de la réaction du PILi ($\bar{M}_n \approx 15000 \text{ g.mol}^{-1}$) sur le DPE, l'apparition du PI-DPELi est suivie par UV-visible à 430 nm (cf. Figure V.6).

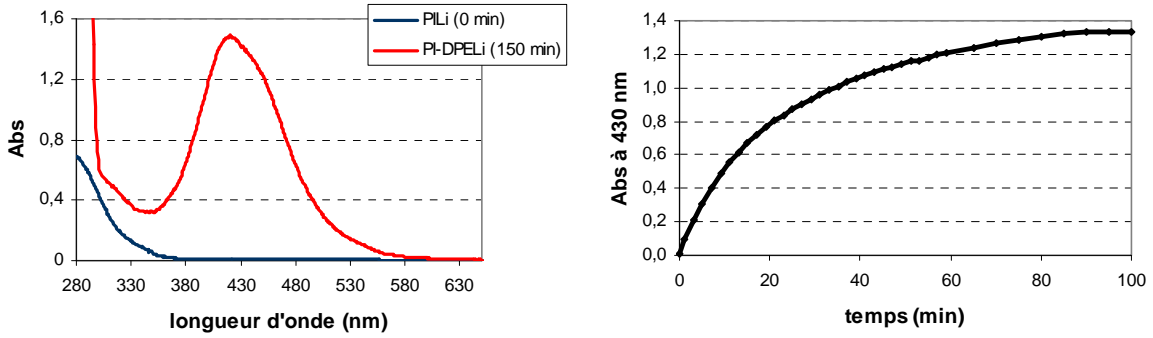


Figure V.6 : suivi de l'apparition du PI-DPELi à 430 nm
 ($[PILi]_i = 0,95.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[DPE]_i/[PILi]_i = 100$, benzène, $T = 30^\circ\text{C}$).

Rappel : pour s'assurer de la consommation quasi totale du styrène et avant l'addition du DPE, il suffit de suivre l'absorbance à 291 nm, correspondant à la double liaison du styrène. Dans le cas de l'isoprène, le temps de polymérisation est pris 10 fois supérieur au temps de demi-polymérisation.

Laita et Szwarc^[62] ont montré que l'évolution de la concentration en PS-DPELi, lors de la réaction entre le PSLi et le DPE, s'écrit :

$$\frac{d[\text{PSDPELi}]}{dt} = -\frac{d[\text{PSLi}]}{dt} = \frac{k_{sd} [\text{PSLi}][\text{DPE}]}{[\text{PSLi}]_o^{1/2}} \quad (1)$$

Aux premiers instants de la réaction, l'équation (1) s'écrit :

$$\left(\frac{d[\text{PSDPELi}]}{dt} \right)_o = k_{sd} [\text{DPE}]_o [\text{PSLi}]_o^{1/2} \quad (2)$$

Dans les solvants non polaires, et pour des concentrations en espèces actives de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, le degré d'agrégation des chaînes PILi est égal à 4 et induit un ordre cinétique égal à 1/4 lors de la réaction du PILi sur le styrène^[27]. Par analogie, l'ordre cinétique en PILi, lors de la réaction du PILi sur le DPE, est pris égal à 1/4. L'évolution de la concentration en PI-DPELi au cours de cette réaction, s'écrirait donc :

$$\frac{d[\text{PIDPELi}]}{dt} = k_{id} [\text{DPE}][\text{PILi}]^{1/4} \quad (3)$$

Cependant, en raison de la formation d'agrégats mixtes entre le PILi et le PI-DPELi, l'équation (3) n'est applicable qu'aux premiers instants de la réaction.

Les constantes k_{id} et k_{sd} sont donc calculées à partir de la vitesse initiale de la réaction, mesurée à partir de la pente initiale de la courbe $[\sim\text{DPELi}] = f(t)$ (cf. Figures V.7 et V.8).

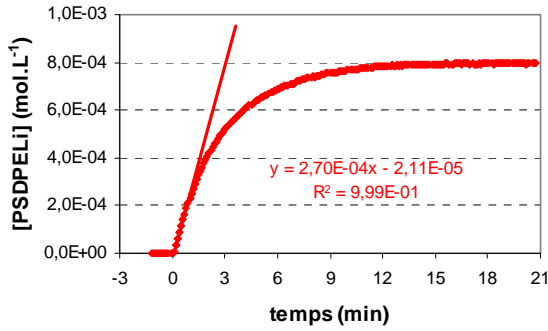


Figure V.7 : détermination de la vitesse initiale d'apparition du PS-DPELi.

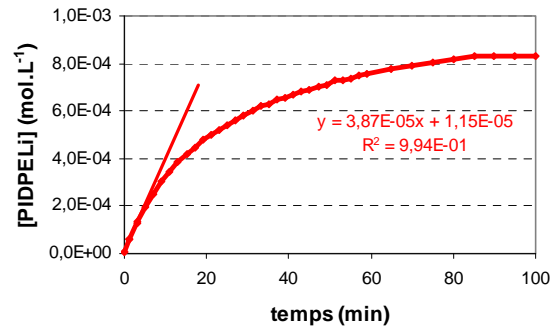


Figure V.8 : détermination de la vitesse initiale d'apparition du PI-DPELi.

Le tableau V.1 regroupe les valeurs de k_{id} et k_{sd} obtenues dans le benzène à 30°C. Ces valeurs mettent en évidence une réaction d'addition du DPE beaucoup plus rapide sur le PSLi que sur PILi.

Tableau V.1 : constantes de vitesse k_{sd} et k_{id} dans le benzène à 30°C.

	$[C^*]$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{DPE}]_i/[C^*]_i$	k	$t_{1/2}$ (min)
PSLi + DPE	$0,80 \cdot 10^{-3}$	7	$k_{sd} = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$	2,0
PILi + DPE	$0,95 \cdot 10^{-3}$	100	$k_{id} = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ L}^{1/4} \cdot \text{mol}^{-1/4} \cdot \text{s}^{-1}$	20

Remarque : après intégration de l'équation (1), en considérant négligeable la consommation de DPE durant la période considérée, nous obtenons :

$$\text{Ln} \frac{[\text{PSLi}]_0}{[\text{PSLi}]} = k_{sd} \frac{[\text{DPE}]}{[\text{PSLi}]^{1/2}} t \quad (4)$$

Le tracé de $\text{Ln} [\text{PSLi}]_0/[\text{PSLi}]$ en fonction du temps donne une droite (cf. Figure V.9) dont la pente permet le calcul de la constante de vitesse $k_{sd} = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce résultat est en accord avec celui présenté dans le tableau V.1. La légère incurvation de la courbe de la figure V.9 est due à la variation de la concentration en DPE au cours de la réaction ($[\text{DPE}]_i/[C^*]_i = 7$).

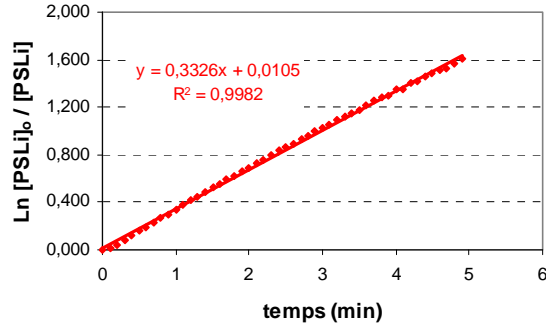


Figure V.9 : $\text{Ln } [\text{PSLi}]_0 / [\text{PSLi}] = f(t)$, ($[\text{PSLi}]_i = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{DPE}]_i / [\text{PSLi}]_i = 7$, benzène, $T = 30^\circ\text{C}$).

A partir des valeurs du tableau V.1 et des valeurs de k_{ii} et k_{ss} obtenues dans le benzène à 30°C (cf. Chapitre IV), il est possible de calculer les rapports de réactivité :

$$r_i = k_{ii} / k_{id} = 39$$

$$r_s = k_{ss} / k_{sd} = 0,5$$

Autrement dit, le PILi réagit préférentiellement avec l'isoprène au cours de la copolymérisation du système {isoprène/DPE}, alors que le PSLi réagit préférentiellement avec le DPE au cours de la copolymérisation du système {styrène/DPE}. Le DPE ne pouvant pas s'homopolymériser, de telles cinétiques conduisent à la formation d'un copolymère "à gradient" dans le premier cas et à la formation d'un copolymère à tendance "alternée" dans le second.

La réaction du PSLi sur le DPE a été étudiée à quatre températures comprises entre 15 et 30°C . La réaction du PILi sur le DPE étant beaucoup plus lente, les températures choisies sont comprises entre 25 et 40°C . Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : constantes de vitesse k_{sd} et k_{id} dans le benzène à différentes températures.

$k_{sd} (\text{L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1})$		$k_{id} (\text{L}^{1/4} \cdot \text{mol}^{-1/4} \cdot \text{s}^{-1})$	
30°C	$2,92 \cdot 10^{-2}$	40°C	$1,06 \cdot 10^{-4}$
25°C	$1,96 \cdot 10^{-2}$	35°C	$0,60 \cdot 10^{-4}$
20°C	$1,26 \cdot 10^{-2}$	30°C	$0,38 \cdot 10^{-4}$
15°C	$0,87 \cdot 10^{-2}$	25°C	$0,23 \cdot 10^{-4}$

Remarque : la valeur de k_{sd} obtenue à 25°C , est légèrement inférieure à celle proposées par Van Beylen^[60] ($k_{sd} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le benzène à 24°C).

A partir de la loi d'Arrhenius, il est possible de déterminer les énergies d'activation apparentes des réactions d'addition du DPE sur le PSLi et le PILi (cf. Figure V.10). Elles sont respectivement égales à 59 et 78 kJ.mol⁻¹.

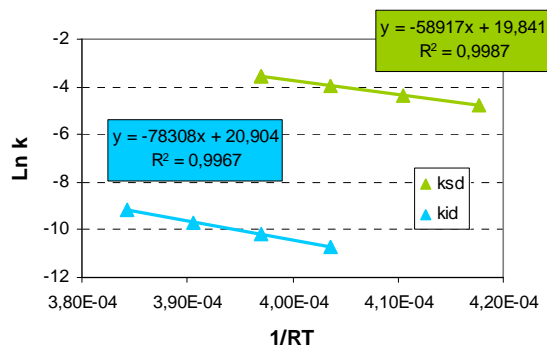


Figure V.10 : loi d'Arrhenius appliquée aux constantes k_{sd} et k_{id} .

V.2.2. Optimisation de la préparation des copolymères S-b-I-DPE*

V.2.2.a. Problématique

Dans les conditions stœchiométriques, la réaction d'addition du DPE sur les polydiényllithium est très lente à température ambiante^[63] ($t_{1/2} >$ plusieurs jours). Pour des raisons évidentes, il est souhaitable que cette phase soit beaucoup plus rapide lors de la préparation des SBM ($t_{1/2} \approx$ quelques minutes). De plus, le nombre d'équivalents de DPE utilisés doit rester proche de l'unité car le DPE est un monomère coûteux.

V.2.2.b. Préparation de copolymères S-b-IS-DPE

Lors de la préparation du copolymère S-b-I-DPE réalisée dans le benzène à 40°C, un rapport $[DPE]_i/[C^*]_i$ égal à 55 correspond à un temps de demi-réaction de 15 minutes (cf. Figure V.11).

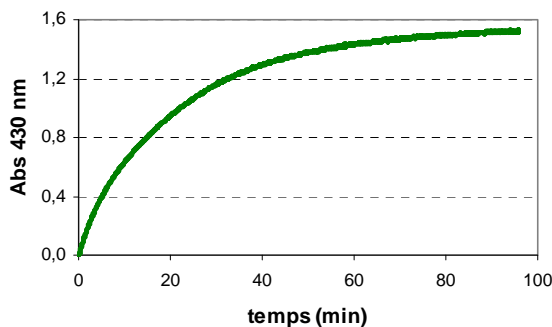


Figure V.11 : suivi de l'apparition du S-b-I-DPELi à 430 nm ($[S-b-I^*]_i = 1,1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[DPE]_i/[S-b-I^*]_i = 55$, $T = 40^\circ\text{C}$).

Les résultats précédents ont montré que la réaction d'addition du DPE est beaucoup plus rapide sur le PSLi que sur PILi (cf. Tableau V.1). Pour diminuer le temps de demi-réaction de la formation du diphényllalkillithium, il suffit donc de reformer du PSLi en fin de chaîne, avant l'addition du DPE.

Pour cela, la polymérisation du second bloc est remplacée par une copolymérisation statistique de l'isoprène et du styrène dont on a vu qu'elle tend à donner des espèces PSLi en fin de copolymérisation.

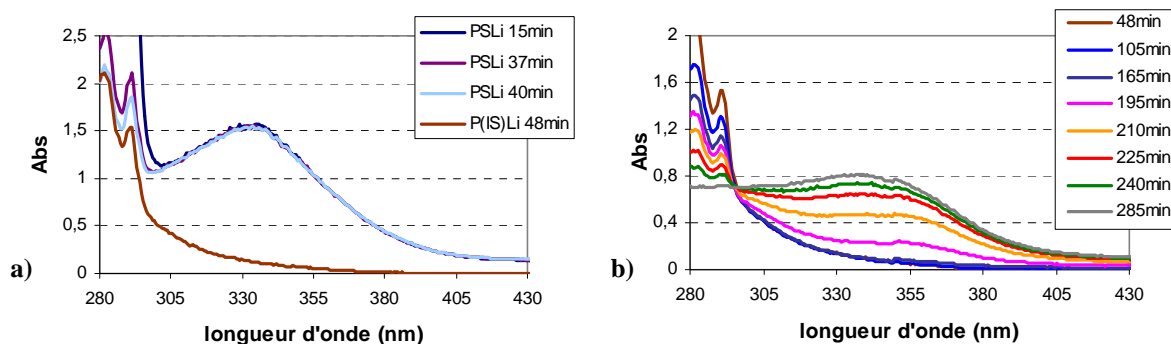


Figure V.12: évolution du spectre UV-visible au cours de la préparation du copolymère S-b-IS ($[C^*] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$)

En pratique, l'isoprène est additionné avant la fin de la formation du premier bloc. Il s'ensuit alors une copolymérisation statistique de l'isoprène et du styrène ($[S]_i/[I]_i = 7/93$). L'absorbance à 291 nm permet de suivre l'évolution de la concentration en styrène au cours de la copolymérisation (cf. Figure V.12). A la fin de cette copolymérisation, seules 54 % des chaînes sont terminées par du PSLi (cf. Figure V.12.b).

Quand la concentration en PSLi augmente en fin de copolymérisation, le styrène réagit préférentiellement sur le PSLi formé (cf. Paragraphe IV.3). Cela explique la formation d'un mélange PSLi/PILi lorsque la quantité de styrène est insuffisante pour transformer toutes les espèces PILi.

Lorsque le DPE est ajouté au mélange $\sim\sim\text{PSLi}/\sim\sim\text{PILi}$ ainsi obtenu, le suivi de l'apparition des espèces actives terminées par "DPELi" met en évidence la nette différence existant entre le PSLi et le PILi, en termes de réactivité vis-à-vis du DPE (cf. Figure V.13). La comparaison des figures V.11 et V.13 confirme l'intérêt de reformer du PSLi en fin de chaîne, avant l'addition du DPE, pour diminuer le temps de demi-réaction.

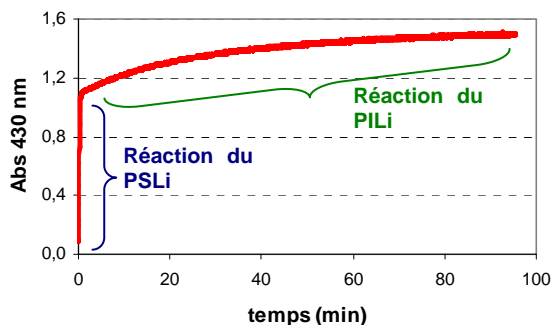


Figure V.13 : suivi de l'apparition du *S-b-IS-DPELi* à 430 nm ($[S-b-IS^*]_i = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[DPE]/[S-b-I^*]_i = 55$, $T = 40^\circ\text{C}$).

D'autres préparations de copolymères *S-b-IS-DPE* ont été réalisées avec des rapports $[S]/[I]$ égaux à 12/88 et 20/80, en début de copolymérisation statistique. Le pourcentage des chaînes terminées par du PSLi, avant l'addition du DPE, est alors respectivement de 65 et 72%. Une augmentation du taux initial en styrène a pour effet d'augmenter la proportion de PSLi en fin de copolymérisation. Cependant, même un taux initial de 20% n'est pas suffisant pour créer sur toutes les chaînes une unité terminales $\sim\text{SLi}$.

L'analyse par DSC des copolymères à blocs obtenus, montre que la température de transition vitreuse (T_g) du bloc IS reste proche de celle du bloc PI, même si l'incorporation du styrène dans le polyisoprène a pour effet d'augmenter cette T_g (cf. Tableau V.3).

Tableau V.3 : température de transition vitreuse du second bloc des copolymères *S-b-I-DPE* et *S-b-IS-DPE*

	$[S]_i/[I]_i$ (2 nd bloc)	M_n (g.mol ⁻¹)	T_g (°C)
<i>S-b-I-DPE</i>	0/1	PS : 16000 / PI : 15000	PI : - 59
	7/93	PS : 14000 / IS : 15000	IS : - 55
<i>S-b-IS-DPE</i>	12/88	PS : 13000 / IS : 15000	IS : - 54
	20/80	PS : 14000 / IS : 16000	IS : - 50

L'analyse par DSC des copolymères IS obtenus lors de l'étude de la copolymérisation statistique du styrène et de l'isoprène, met en évidence deux T_g (cf. Tableau IV.8). La plus basse correspond à la fraction du copolymère riche en isoprène. La seconde, proche de 100°C, correspond à la partie du copolymère s'apparentant à de l'homopolystyrène. La présence de cette seconde T_g indique donc une transformation "quasi-totale" des espèces PILi. Autrement

dit, un taux initial en styrène de 50% permet de terminer la quasi-totalité des chaînes par du PSLi, mais entraîne en contrepartie, la formation d'un bloc riche en styrène en fin de chaîne.

En résumé, le remplacement de la polymérisation de l'isoprène par une copolymérisation statistique de l'isoprène et du styrène permet de reformer du PSLi avant l'addition du DPE. Cependant, une telle voie affecte fortement la T_g du second bloc (+ 20°C) et conduit à la formation de séquences riches en styrène en bout de chaîne.

V.2.2.c. Influence d'un ligand polaire

Lors de la préparation des SBM, la polymérisation du méthacrylate de méthyle est contrôlée grâce au 2-méthoxyéthanolate de lithium (MOEOLi). Ce ligand est additionné au le milieu réactionnel, avant le méthacrylate de méthyle.

Pour étudier l'influence de ce ligand sur la réaction d'addition du DPE sur les polydiényllithium, la réaction du PILi sur le DPE (2,5 éq.) en présence de MOEOLi (5 éq.), a été suivie par spectroscopie UV-visible (cf. Figure V.14). Le solvant utilisé est le benzène et la température de réaction est de 30°C.

Dans ces conditions, la réaction est très rapide. Le temps de demi-réaction est inférieur à la minute (cf. Figure V.14.b). Le MOEOLi doit favoriser la désagrégation du PILi et les espèces unimères actives étant plus nombreuses, la réactivité du PILi en serait fortement augmentée.

Rappelons qu'en l'absence de ligand, 55 équivalents de DPE sont nécessaires pour obtenir un $t_{1/2}$ de 15 minutes, et cela à 40°C. La comparaison de ces valeurs confirme l'intérêt de réaliser l'addition du DPE sur les polydiényllithium en présence de ce ligand.

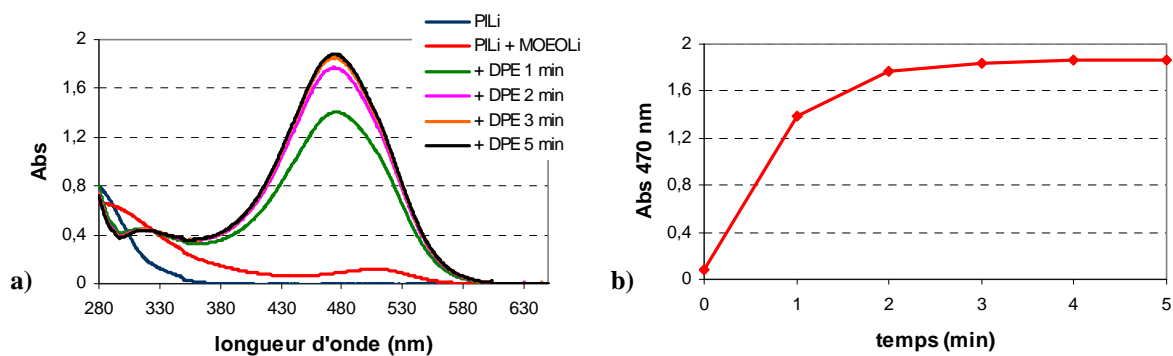


Figure V.14 : suivi de l'apparition du PI-DPELi à 470 nm ($T = 30^{\circ}\text{C}$, $[\text{PILi}]_i = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{MOEOLi}]_i / [\text{PILi}]_i = 5$, $[\text{DPE}]_i / [\text{PILi}]_i = 2,5$).

Dans le toluène, les chercheurs d'ARKEMA ont observé que le polybutadiényllithium se désactive rapidement par réaction de transfert au solvant si le MOEOLi lui est ajouté à des températures supérieures à 20°C. Pour cette raison, le MOEOLi est additionné à 0°C.

A cette température, le $t_{1/2}$ de la réaction d'addition du PILi sur le DPE (1,3 éq.) est inférieur à deux minutes (cf. Figure V.15.a). Toutefois, la réaction n'est "totale" qu'après environ vingt minutes (cf. Figure V.15.b).

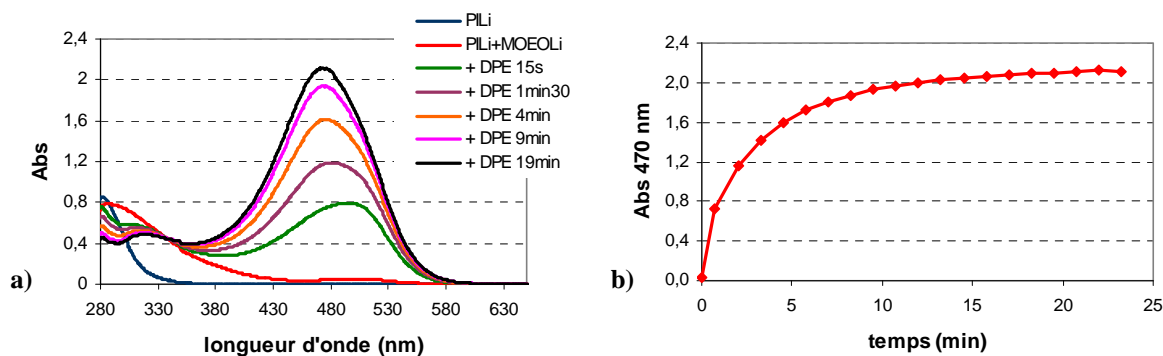


Figure V.15 : suivi de l'apparition du PI-DPELi à 470 nm ($T = 0^{\circ}\text{C}$, $[\text{PILi}]_i = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{MOEOLi}]_i / [\text{PILi}]_i = 5$, $[\text{DPE}]_i / [\text{PILi}]_i = 1,3$).

Remarque : La bande d'absorption apparaissant vers 500 nm après l'addition du ligand, est due à la réaction du PILi sur des traces de DPE présentes dans la solution de MOEOLi. En effet, ce DPE est utilisé lors de la synthèse du ligand comme réactif coloré pour mettre en évidence un éventuel excès de butyllithium.

V.3. ADDITION DU 1,1-DIPHENYLALKYLLITHIUM SUR LE STYRENE ET L'ISOPRENE

V.3.1. Constantes de vitesse (k_{ds} , k_{di}) et énergies d'activation

Lors de la réaction du PS-DPELi ($\overline{M}_n = 3000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) sur le styrène, la disparition du carbanion initial est suivie par UV-visible à 435 nm (cf. Figure V.16). Dans le cas de la réaction du PI-DPELi ($\overline{M}_n = 2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) sur l'isoprène, le suivi de la disparition du PI-DPELi est effectué à 419 nm (cf. Figure V.17).

Dans les solvants non polaires, le degré d'agrégation du PS-DPELi est égal à 2 et induit un ordre cinétique égal à $1/2$ ^[62]. De plus, la vitesse initiale de la réaction croisée du PS-DPELi sur le styrène, s'écrit :

$$V_o = \left(-\frac{d[\text{PSDPELi}]}{dt} \right)_o = k_{ds} [S]_o [\text{PSDPELi}]_o^{1/2} \quad (5)$$

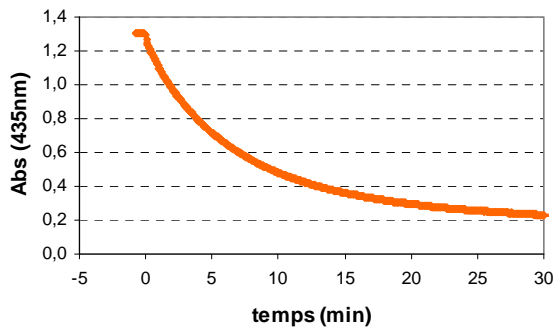


Figure V.16 : suivi de la disparition du PS-DPELi à 435 nm ($[\text{PSDPELi}]_i = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[S]_i = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, dans le benzène à 30°C).

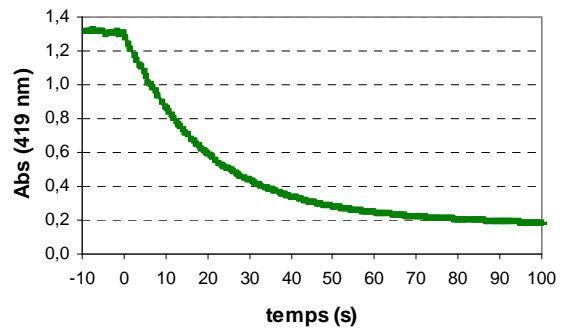


Figure V.17 : suivi de la disparition du PI-DPELi à 419 nm ($[\text{PIDPELi}]_i = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[I]_i = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, dans le benzène à 30°C).

En raison de sa similitude avec le PS-DPELi, le degré d'agrégation du PI-DPELi dans les solvants non polaires, est pris égal à 2. La vitesse initiale de la réaction croisée du PI-DPELi sur l'isoprène, s'écrirait donc :

$$V_o = \left(-\frac{d[\text{PIDPELi}]}{dt} \right)_o = k_{di} [I]_o [\text{PIDPELi}]_o^{1/2} \quad (6)$$

Les constantes k_{ds} et k_{di} sont donc calculées à partir de la vitesse initiale de la réaction, mesurée à partir de la pente initiale de la courbe $[\sim\text{DPELi}] = f(t)$ (cf. Figure V.18 et V.19).

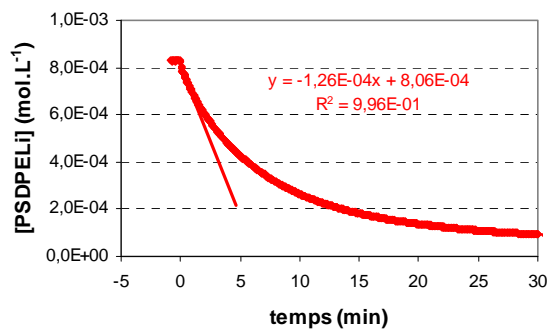


Figure V.18 : détermination de la vitesse initiale de disparition du PS-DPELi.

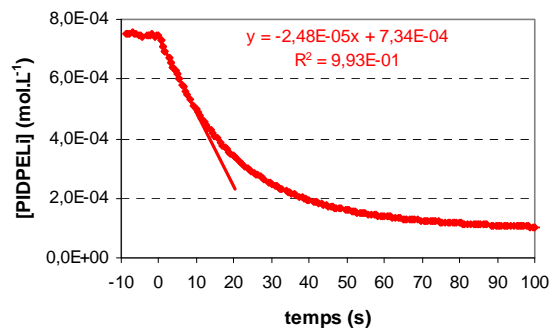


Figure V.19 : détermination de la vitesse initiale de disparition du PI-DPELi.

Le tableau V.4 regroupe les valeurs de k_{ds} et k_{di} obtenues dans le benzène à 30°C. Ces valeurs montrent que la réaction du PI-DPELi sur l'isoprène est beaucoup plus rapide que celle du PS-DPELi sur le styrène.

Tableau V.4 : constantes de vitesse k_{ds} et k_{di} dans le benzène à 30°C.

	$[C^*]$ (mol.L ⁻¹)	$[M]_i/[C^*]_i$	k	$t_{1/2}$ (min)
PS-DPELi + S	$0,83.10^{-3}$	80	$k_{ds} = 1,1.10^{-3} L^{1/2}.mol^{-1/2}.s^{-1}$	5,2
PI-DPELi + I	$0,75.10^{-3}$	13	$k_{di} = 9,1.10^{-2} L^{1/2}.mol^{-1/2}.s^{-1}$	0,3

La réaction du PI-DPELi sur l'isoprène a été étudiée à quatre températures, entre 15 et 30°C. La réaction du PS-DPELi sur le styrène étant plus lente, les températures choisies sont comprises entre 20 et 35°C. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.5.

Tableau V.5 : constantes de vitesse k_{ds} et k_{di} dans le benzène à différentes températures.

k_{ds} (L^{1/2}.mol^{-1/2}.s⁻¹)		k_{di} (L^{1/2}.mol^{-1/2}.s⁻¹)	
35°C	$1,58.10^{-3}$	30°C	$9,11.10^{-2}$
30°C	$1,09.10^{-3}$	25°C	$7,25.10^{-2}$
25°C	$0,80.10^{-3}$	20°C	$5,25.10^{-2}$
20°C	$0,48.10^{-3}$	15°C	$3,69.10^{-2}$

Remarque : la valeur de k_{ds} obtenue à 25°C est en bon accord avec celle proposée par Szwarc^[65] ($k_{ds} = 7,7.10^{-4} L^{1/2}.mol^{-1/2}.s^{-1}$ dans le benzène à 25°C).

A partir de la loi d'Arrhenius, il est possible de déterminer les énergies d'activation apparentes de la réaction du PS-DPELi sur le styrène et de celle du PI-DPELi sur l'isoprène (cf. Figure V.20). Ces énergies d'activation sont respectivement de 58 et de 44 kJ.mol⁻¹.

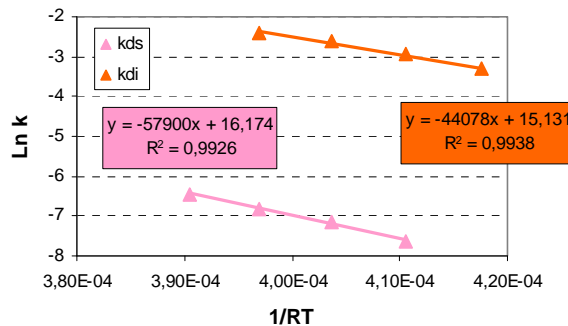


Figure V.20 : loi d'Arrhenius appliquée aux constantes k_{ds} et k_{di} .

V.3.2. Réactivités des \sim -diphényllithium vis-à-vis du styrène et de l'isoprène

Les constantes de vitesse k_{ds} et k_{di} ont été mesurées pour les différentes espèces \sim -DPELi, dans le benzène à 30°C (cf. Tableau V.6). Les valeurs obtenues nous montrent que les constantes de vitesse k_{ds} et k_{di} déterminées pour le PI₃₀-DPELi sont environ quatre fois supérieures à celles déterminées pour le PS₃₀-DPELi, ce qui est inattendu compte tenu de la ressemblance des structures terminales.

Tableau V.6 : constantes de vitesse k_{ds} et k_{di} dans le benzène à 30°C.

	k_{ds} ($L^{1/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot s^{-1}$)	k_{di} ($L^{1/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot s^{-1}$)
<i>DPHLi</i>	$0,9 \cdot 10^{-3}$	-
<i>PS₃₀-DPELi</i>	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
<i>PI₃₀-DPELi</i>	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-2}$

Comparons le PS-DPELi au DPHLi : la présence du polystyrène favoriserait la désagrégation des espèces actives, diminuant ainsi le taux d'agrégation. Les espèces actives non-agrégées étant plus nombreuses, la constante de vitesse $k_{PSDPE-S}$ est supérieure à la constante k_{DPH-S} .

Les paramètres d'interaction du polystyrène et du polyisoprène, dans le benzène à 30°C, sont comparables. Autrement dit, si le polyisoprène favorisait également la désagrégation des espèces actives PI-DPELi, l'impact sur la réactivité devrait être du même ordre de grandeur que pour le PS-DPELi.

La constante k_{ds} a été déterminée pour le DPHLi en présence d'hexène ($[hexène]/[C^*] = 30$), afin d'étudier l'influence des doubles liaisons du polyisoprène, sur la constante de vitesse $k_{PIDPE-S}$. Ces doubles liaisons pourraient solvater le cation Li^+ , rendant ainsi l'anion plus réactif. Le résultat obtenu, $k_{ds} = 0,8 \cdot 10^{-3} L^{1/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot s^{-1}$, en accord avec celui obtenu pour le DPHLi seul, indique que les doubles liaisons n'ont aucune influence. Ce résultat n'est pas surprenant car le pouvoir solvatant du benzène est très supérieur à celui de doubles liaisons isolées.

Pour tenter de comprendre l'influence de la nature de la chaîne présente avant l'unité DPE, la constante de vitesse k_{ds} a été déterminée pour deux nouvelles espèces : le S₂₅-b-I₅-DPELi et le s-Bu-I₂-DPELi. Les constantes de vitesse obtenues sont respectivement

$k_{ds} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{ds} = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$. Les valeurs de ces constantes sont proches de celle obtenue pour le PI₃₀-DPELi. En d'autres termes, la différence de réactivité entre le PS₃₀-DPELi et le PI₃₀-DPELi s'expliquerait par la nature du monomère inséré juste avant l'unité DPE et non par la nature d'une chaîne plus longue.

La comparaison des structures chimiques des espèces $\sim\text{S-DPELi}$ et $\sim\text{I-DPELi}$ montre une forte ressemblance (cf. Schéma V.1). Il paraît donc difficile d'expliquer cette différence de réactivité pas un effet électronique dû à l'unité précédant le DPE.

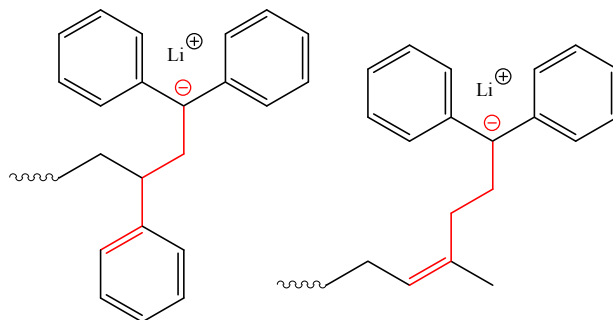


Schéma V.1 : structure chimique des bouts de chaîne des espèces PS-DPELi et PI-DPELi.

Les spectres IR des espèces DPHLi, PS-DPELi et PI-DPELi sont présentés dans la figure V.21.a. Les spectres du DPHLi et du PS-DPELi présentent une bande d'absorption à 1555 cm^{-1} , correspondant à la liaison carbone-lithium. Cette même liaison, dans le cas du PI-DPELi, donne lieu à une bande d'absorption à 1562 cm^{-1} .

Il convient de souligner que l'ajout de MOEOLi (5 éq.) entraîne un déplacement de ces bandes d'absorption vers 1570 cm^{-1} (cf. Figure V.21.b). Sachant que le MOEOLi a pour effet de désagréger les espèces actives, la différence de 7 cm^{-1} relevée entre le PI-DPELi et le PS-DPELi laisse supposer que la solution de PI-DPELi contient plus d'espèces non-agrégées que celle de PS-DPELi. Cette différence de taux d'agrégation expliquerait alors la différence de réactivité mise en évidence.

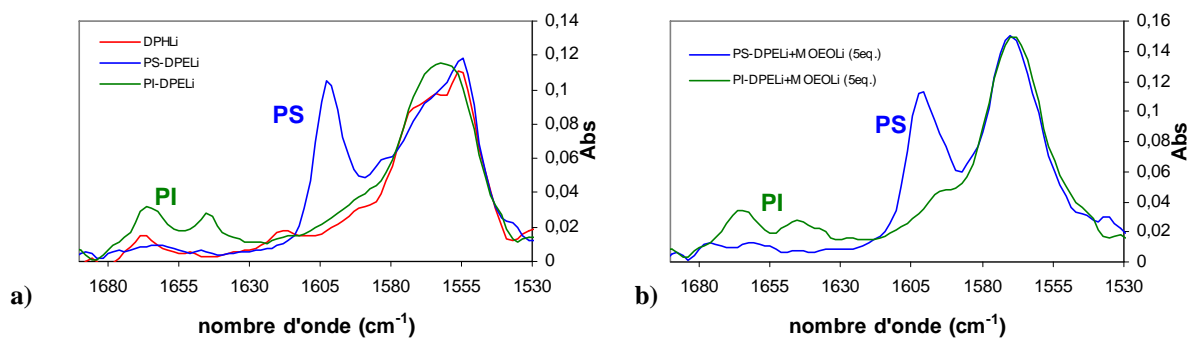


Figure V.21 : spectres IR des espèces $\sim\text{DPELi}$ en absence (a) et en présence de MOEOLi (b) ($[C^*]_i = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{MOEOLi}]_i / [C^*]_i = 5$).

V.4. COPOLYMERISATION STATISTIQUE STYRENE / 1,1-DIPHENYLETHYLENE

V.4.1. Copolymères SD

La copolymérisation statistique du styrène et du DPE, réalisée dans le benzène à 30°C, a été suivie par spectroscopies infrarouge et UV-visible *in situ* (cf. Figure V.22). Le rapport initial des concentrations en styrène et en DPE était de 70/30.

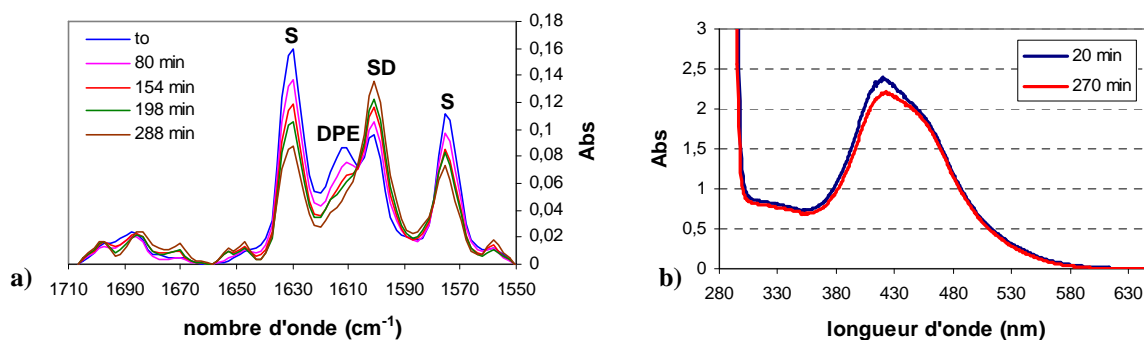


Figure V.22 : évolution des spectres IR (a) et UV-visible (b) au cours de la copolymérisation ($[S]_i = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, $[S]_i/[DPE]_i = 70/30$, $[C^*] = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$).

A partir des absorbances à 1630 et 1612 cm^{-1} , il est possible de mesurer les concentrations en styrène et en DPE au cours de la copolymérisation (cf. Figure V.23). Les spectres UV-visible de la figure V.22.b sont caractéristiques du PS-DPELi. L'absorbance à 430 nm permet donc de mesurer la concentration en PS-DPELi dans le milieu au cours de la copolymérisation. La diminution de l'absorbance, observée après quatre heures de réaction, mesure les pertes en espèces actives dues au montage. Elles sont de l'ordre de 6 %.

La cinétique de la copolymérisation est régie par les constantes de vitesse k_{ss} , k_{sd} et k_{ds} . Ces constantes, déterminées lors de l'étude de la copolymérisation anionique du styrène et du DPE (cf. V.2.1 et V.3.1), peuvent être classées suivant l'ordre : $k_{sd} > k_{ss} \gg k_{ds}$

Ce classement indique que le PSLi réagit préférentiellement avec le DPE. Ainsi, le DPE, ne pouvant pas s'homopolymériser, s'insère régulièrement dans le polymère en formation.

Le rapport des vitesses de réaction du styrène et du DPE, obtenues à partir de la variation des concentrations en fonction du temps (cf. Figure V.23), est égal à 1,7 ($[S]_i/[DPE]_i = 70/30$). Cela signifie qu'une unité DPE est insérée en moyenne toutes les 1,7 unités styrène. Au final, la fraction molaire de DPE incorporé dans le copolymère est de 37%.

L'insertion du DPE ralentit considérablement la polymérisation car $k_{ds} \ll k_{sd}$ et k_{ss} . Ceci explique l'accumulation de PS-DPELi dans le milieu et donc l'allure des spectres UV-visible de la Figure V.22.b. Après cinq heures de réaction, le taux de conversion du styrène n'est que de 50 %. En absence de DPE et dans les mêmes conditions de concentration et de température, ce taux de conversion est atteint en 20 minutes.

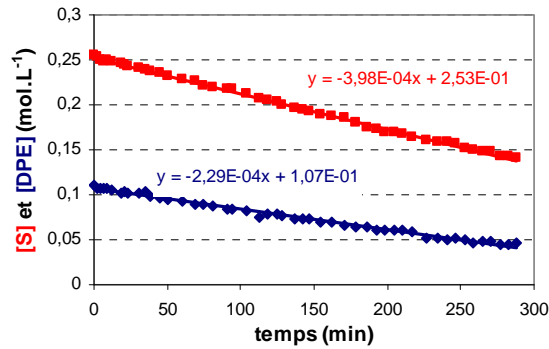


Figure V.23 : évolution de la concentration en styrène (en rouge) et en DPE (en bleu) au cours de la copolymérisation ($[S]_i/[DPE]_i = 70/30$, $T = 30^\circ\text{C}$).

Remarque : les données de la figure V.23 ($[S]$, $[DPE]$, $d[S]/dt$ et $d[DPE]/dt$) permettent la résolution de l'équation proposée par Mayo-Lewis pour la copolymérisation radicalaire, afin d'établir le rapport de réactivité : $r_s = 0,7$ ($r_{dpe} = 0$). Cette valeur est proche de celle proposée précédemment ($r_s = 0,5$), obtenue à partir de la mesure directe des constantes de vitesse (cf. Paragraphe V.2.1).

La température de transition vitreuse du copolymère obtenu est de 150°C ($F_{DPE} = 0,37$). Rappelons que la T_g du polystyrène est de 100°C . L'incorporation de DPE dans le polystyrène a donc permis d'augmenter la T_g de 50°C . Un tel copolymère pourrait être utilisé pour augmenter la T_g d'une matrice PS. Cependant, l'analyse par DSC d'un mélange (SD + PS) met en évidence deux T_g (100 et 150°C), ce qui signifie que ce copolymère SD n'est pas miscible avec le polystyrène.

Une seconde copolymérisation statistique du styrène et du DPE a été réalisée dans le benzène à 40°C , pour un rapport initial $[S]/[DPE]$ égal à $60/40$. Le rapport des vitesses de réaction du styrène et du DPE est alors égal à $1,3$ et cela tout au long de la copolymérisation (cf. Figure V.24). Augmenter le taux initial de DPE permet de s'approcher de l'alternance parfaite, mais ralentit encore la polymérisation.

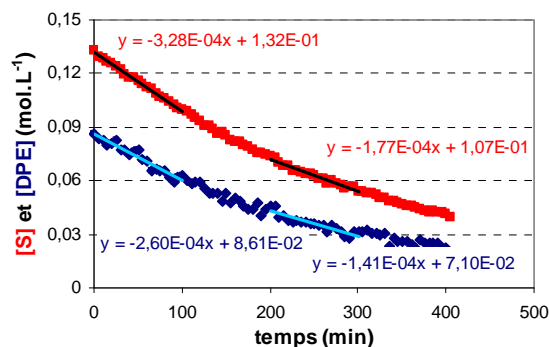


Figure V.24 : évolution de la concentration en styrène (en rouge) et en DPE (en bleu) au cours de la copolymérisation ($[S]_i/[DPE]_i = 60/40$, $T = 40^\circ\text{C}$).

La fraction molaire de DPE incorporé dans ce copolymère est de 44 %. Cette fraction est supérieure à la fraction de DPE présent en solution. Ainsi, le milieu s'appauvrit en DPE au cours de la réaction. La fin de la "copolymérisation" devrait tendre vers à une homopolymérisation du styrène restant. Il serait alors possible d'obtenir des copolymères du type SD-*b*-S. Dans la pratique, le temps nécessaire pour consommer la totalité du DPE est trop long pour que les pertes en espèces actives dues au montage restent négligeables. Autrement dit, pour préparer des copolymères à bloc du type SD-*b*-S, il est préférable de commencer par la réalisation du bloc PS.

V.4.2. Copolymères S-*b*-SD

La préparation de copolymères S-*b*-SD a été réalisée dans le benzène à 30°C. Le suivi de la réaction permet de calculer la masse molaire du bloc S. Après addition du DPE, le rapport $[S]/[DPE]$ est égal à 70/30. La masse molaire du bloc SD est calculée à partir des taux de conversion des deux monomères, déterminés par chromatographie en phase gazeuse.

Tableau V.7 : température de transition vitreuse des copolymères S-*b*-SD.

	M_n (g.mol ⁻¹)	T_g (°C)
PS	PS : 18000	100
SD	SD : 19000	150
PS + SD	PS : 18000 / SD : 19000	100 ; 150
S-<i>b</i>-SD	PS : 21000 / SD : 18500	119
	PS : 38000 / SD : 36000	117

L'analyse par DSC des copolymères obtenus mettent en évidence une seule T_g (cf. Tableau V.7). Les copolymères S-*b*-SD obtenus ne présentent donc pas de séparation de phase, même pour des blocs de l'ordre de 40000 g.mol^{-1} .

Afin de déterminer si les copolymères S-*b*-SD contribueraient à la dispersion du copolymère SD dans le PS, il aurait été intéressant d'étudier la morphologie de mélanges (PS + S-*b*-SD + SD) en masse par SAXS (Small Angle X-ray Scattering). Cependant, faute de temps, cette étude n'a pas pu être réalisée.

V.5. CONCLUSION

Les constantes de vitesse k_{sd} et k_{id} , mesurées dans le benzène, nous ont montré que le PSLi est nettement plus réactif vis-à-vis du DPE, que le PILi. Pour diminuer le temps de demi-réaction de l'addition du DPE sur le PILi, l'ajout d'un ligand polaire, tel le MOEOLi, s'est révélé être la méthode la plus efficace. La présence de ce ligand (5^{eq.}) permet une réaction "totale" du DPE sur le PILi en seulement 20 minutes à 0°C ($[\text{DPE}]_i/[\text{PILi}]_i = 1,3$). Le MOEOLi, initialement utilisé pour contrôler la polymérisation du méthacrylate de méthyle, joue donc un rôle double lors de la préparation des SBM.

La comparaison des constantes de vitesse k_{ds} et k_{di} , établies pour différentes espèces $\sim\text{DPELi}$, a mis en évidence que le PI-DPELi est quatre fois plus réactif vis-à-vis du styrène et de l'isoprène, que le PS-DPELi. Cette différence s'expliquerait par la nature de l'unité monomère pénultième et non par la nature de la chaîne. L'étude de l'amorçage de la polymérisation du MMA va nous montrer si cette différence de réactivité se traduit par une différence d'efficacité.

En milieu non polaire, les constantes de vitesse expérimentales sont liées à la constante d'équilibre de désagrégation (K_d). La constante K_d pouvant dépendre de la concentration en espèces actives, il est important de rappeler que les constantes k_{id} , k_{sd} , k_{ds} et k_{di} ont été mesurées pour des concentrations en centres actifs de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et varient avec cette concentration.

Les constantes de vitesse mesurées dans le benzène à 30°C (Chapitres IV et V) sont regroupées dans le schéma V.2. Une comparaison de ces constantes nous montre que l'isoprène est plus réactif que le styrène et le DPE vis-à-vis du PSLi et du PILi.

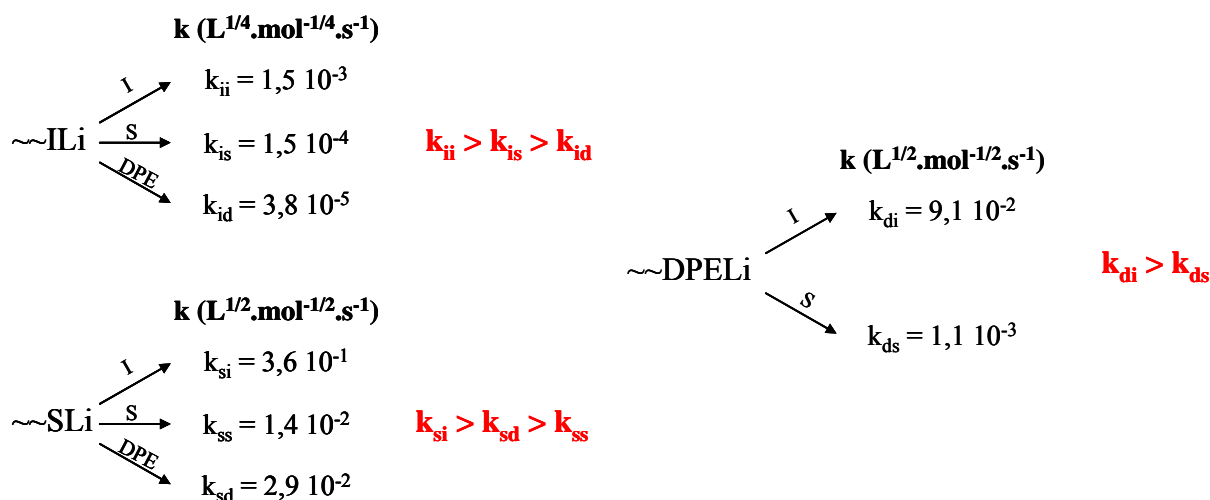


Schéma V.2 : constantes de vitesse dans le benzène à 30°C.

L'addition d'une unité DPE entraîne la formation d'un carbanion plus délocalisé et donc plus stable que celle d'une unité isoprène. On pourrait donc s'attendre à ce que l'addition du DPE sur les entités actives PILi (ou PSLi) soit plus rapide que celle de l'isoprène. Ce n'est pas le cas ($k_{ii}/k_{id} = 39$, $k_{si}/k_{sd} = 12$). Il en est de même pour le styrène ($k_{ii}/k_{is} = 10$, $k_{si}/k_{ss} = 25$).

Il est à noter que ces "anomalies" semblent propres aux milieux non polaires et à l'utilisation du lithium comme contre-ion.

En effet, si le lithium est remplacé par le sodium ou le potassium, le rapport de réactivité $r_i = k_{ii}/k_{id}$ est inférieur à 1 (cf. Tableau V.8), ce qui signifie que le DPE serait plus réactif que l'isoprène vis-à-vis de PILi dans ces conditions. De plus, si le lithium est utilisé comme contre-ion mais que le solvant est le THF, le rapport de réactivité $r_i = k_{ii}/k_{id}$ est également inférieur à 1 (cf. Tableau V.8).

Un tel comportement a déjà été observé par Van Beylen *et al.*^[9]. Il a été suggéré qu'il serait dû à un effet prépondérant de la coordination du monomère au lithium avant insertion, dans les solvants non polaires.

Tableau V.8 : rapports de réactivité $r_i = k_{ii}/k_{id}$ dans le benzène et le THF pour différents contre-ions.

{isoprène/DPE}	Benzène (30°C)			THF (0°C)
	Li ⁺ [a]	Na ⁺ [b]	K ⁺ [b]	Li ⁺ [b]
$r_i = k_{ii}/k_{id}$	39	0,38	0,05	0,11

[a] ce travail

[b] travaux de Yuki *et al.* cité pages 99-100 référence^[128]

**VI. AMORCAGE DE LA POLYMERISATION
DU MMA PAR LES ESPECES
1,1-DIPHENYLALKYLLITHIUM**

VI – AMORCAGE DE LA POLYMERISATION ANIONIQUE DU MMA PAR LES ESPECES 1,1-DIPHENYLALKYLLITHIUM

VI.1 PROBLEMATIQUE.....	129
VI.2 REACTIVITE DU 1,1-DIPHENYLALKYLLITHIUM SUR LA FONCTION ESTER	130
VI.2.1 Cas de l'isobutyrate de méthyle	130
VI.2.2 Cas du glutarate de diméthyle	136
VI.3 AMORCAGE DE LA POLYMERISATION DU MMA PAR LES ESPECES 1,1-DIPHENYLALKYLLITHIUM.....	137
VI.3.1 Conditions expérimentales et suivi de l'évolution du système	138
VI.3.2 Mesure du facteur d'efficacité (f)	139
VI.3.2.a Suivi de la réaction par IR.....	139
VI.3.2.b Analyses par SEC et MALDI-TOF.....	141
VI.3.3 Effets de la température et du ligand.....	144
VI.3.4 Influence de l'ordre d'addition des réactifs.....	146
VI.3.5 Analyses par RMN des produits de réaction du 1,1-diphénylalkyllithium sur le MMA.....	148
VI.4 CONCLUSION	150

VI.1. PROBLEMATIQUE

Parmi les nombreuses solutions proposées pour contrôler la polymérisation du MMA amorcées par des organolithiens, ARKEMA a retenu celle consistant à effectuer la polymérisation en présence du 2-méthoxyéthanolate de lithium (MOEOLi). Ce ligand, proposé par Teyssié *et al.*^[129] comme additif, permet la polymérisation anionique "contrôlée" du MMA dans un solvant non polaire et à des températures compatibles avec les contraintes industrielles^[77].

En présence de ce ligand la vitesse de polymérisation du MMA, amorcée par le DPHLi, est très rapide. Cette vitesse est maximale pour un rapport [MOEOLi]/[C*] égal à 5. Dans ces conditions, la constante de vitesse de propagation (k_p) dans le toluène à 0°C est supérieure à $10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ^[130]. Une telle constante correspond à des temps de demi-polymérisation de l'ordre de la seconde. C'est pourquoi ARKEMA utilise un micromélangeur pour additionner le MMA au S-b-B-DPELi, afin d'obtenir un mélange homogène des réactifs en quelques millisecondes^[77].

Malgré l'addition d'une unité DPE sur le polybutadiényllithium pour diminuer la réactivité des centres actifs, l'efficacité de l'amorçage de la polymérisation du MMA n'est jamais totale ($f \approx 0,8$). La réaction de terminaison des espèces actives sur le carbonyle du MMA conduit à la présence de copolymères à deux blocs dans le mélange final qui ont une influence sur les propriétés mécaniques du matériau résultant. Il est à noter que le facteur "f", généralement utilisé pour quantifier l'efficacité de l'amorçage, est calculé à partir des masses molaires théorique et expérimentale ($f = \bar{M}_n \text{ théo} / \bar{M}_n \text{ exp}$).

Dans ce contexte, notre premier objectif a été de suivre l'addition d'une unité MMA sur les espèces 1,1-diphényllithium par spectroscopie IR *in situ*, afin de proposer une méthode directe de mesure du facteur d'efficacité de cette étape. Notre second objectif était d'utiliser cette méthode pour établir l'influence de la présence du MOEOLi sur l'efficacité de l'amorçage.

Dans un premier temps, nous avons étudié la réactivité des espèces $\sim\text{DPELi}$ sur les esters saturés (modèles) afin de mieux comprendre les réactions secondaires se produisant au cours de l'étape d'amorçage.

VI.2. REACTIVITE DU 1,1-DIPHENYLALKYLLITHIUM SUR LA FONCTION ESTER

VI.2.1. Cas de l'isobutyrate de méthyle (MIB)

Le MMA possède une fonction ester conjuguée avec une double liaison C=C. Ces deux fonctions sont susceptibles d'être attaquées par une entité nucléophile, conduisant d'une part à la terminaison et, d'autre part, à la polymérisation. Le MIB ne possède pas de double liaison. Il a donc été préféré au MMA pour servir de modèle dans l'étude de la réactivité des espèces $\sim\text{DPELi}$ sur la fonction ester.

Les espèces nucléophiles, tel le butyllithium, attaquent le carbonyle de la fonction ester pour former une cétone, après élimination du groupe méthoxy. Dans le cas du butyllithium, une seconde attaque du carbonyle est possible. Cette réaction conduit à la formation d'un alcoolate tertiaire. Au bilan, l'ester initial est finalement réduit en alcool tertiaire (cf. Schéma VI.1).

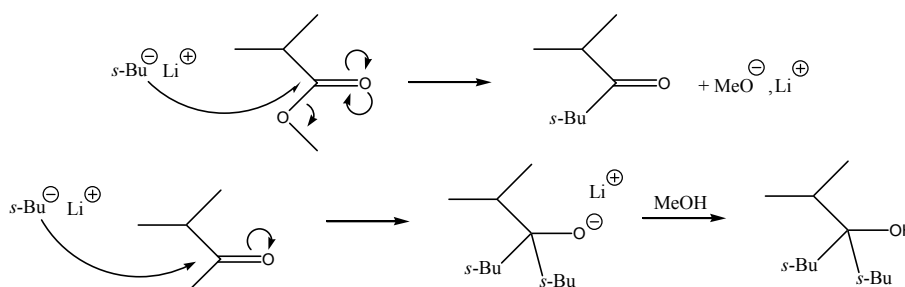


Schéma VI.1 : double addition du $s\text{-BuLi}$ sur la fonction ester du MIB.

Cette réaction entre le $s\text{-BuLi}$ et le MIB a été suivie par spectroscopie IR *in situ* (cf. Figure VI.1). L'addition du premier équivalent de $s\text{-BuLi}$ entraîne une diminution de l'absorbance à 1747 cm^{-1} , due à la disparition du carbonyle de la fonction ester. Une nouvelle bande d'absorption apparaît alors à 1717 cm^{-1} , caractéristique du carbonyle d'une fonction cétone. L'addition du second équivalent de $s\text{-BuLi}$ entraîne la disparition totale de ces deux bandes d'absorption. Ces observations sont en accord avec le mécanisme proposé précédemment. Cependant, l'addition de méthanol au système fait réapparaître la bande d'absorption située à 1717 cm^{-1} , ce qui signifie que tous les carbonyles n'ont pas été consommés par le $s\text{-BuLi}$.

Nous pouvons interpréter ce phénomène par l'arrachement d'un hydrogène en α de la fonction cétone par le $s\text{-BuLi}$ (cf. Schéma VI.2). Le carbanion obtenu, stabilisé par le

carbonyle voisin, n'absorbe plus à 1717 cm^{-1} mais vers 1640 cm^{-1} . Cette réaction explique la réapparition de la bande d'absorption à 1717 cm^{-1} , après l'addition de méthanol (cf. Schéma VI.2).

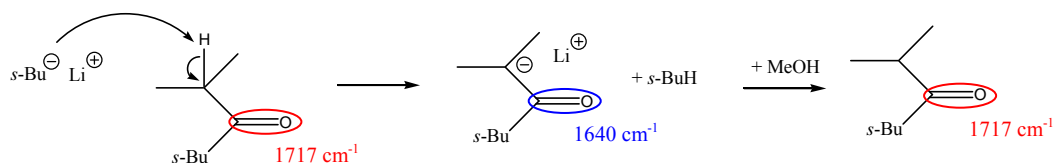


Schéma VI.2 : réaction du *s*-BuLi sur l'hydrogène en α de la fonction cétone.

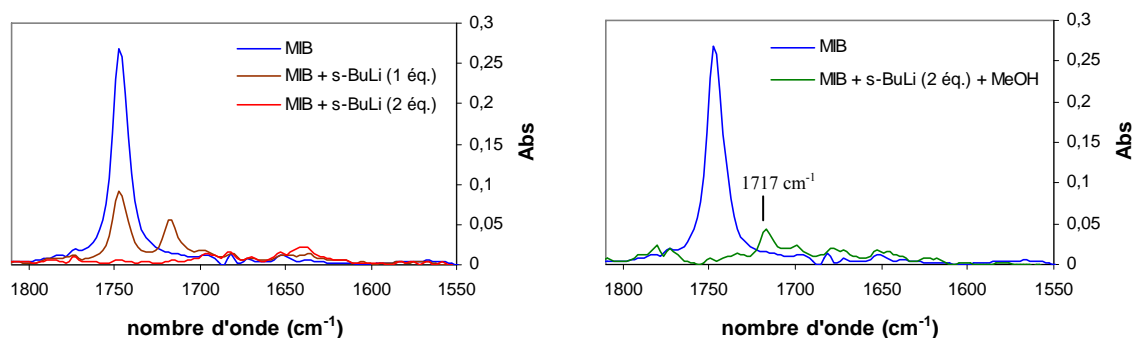


Figure VI.1 : réaction du *s*-BuLi sur le MIB.
($[MIB]_i = 2.10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$, $T = 15^\circ\text{C}$ dans le cyclohexane).

Les spectres IR du MIB et de la 4-méthyl-2-pentanone, réalisés pour un même trajet optique et une même concentration dans le cyclohexane, montrent que le coefficient d'extinction molaire du carbonyle de l'ester est environ deux fois supérieur à celui du carbonyle de la cétone (cf. Figure VI.2). Ainsi, l'absorbance attendue à 1717 cm^{-1} après conversion totale d'un ester en cétone, est égale à la moitié de l'absorbance initiale à 1747 cm^{-1} . Cela permet d'estimer à 30% la proportion de cétone n'ayant pas été attaquée par le *s*-BuLi.

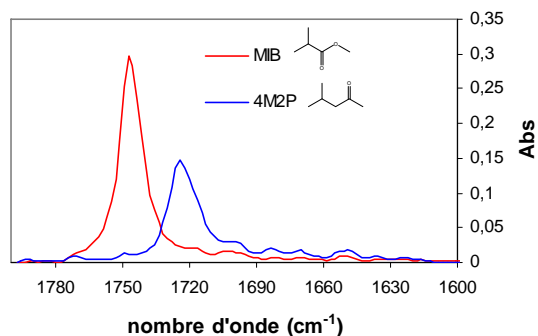


Figure VI.2 : spectres IR du MIB, du MMA et de la 4-méthyl-2-pentanone réalisés pour un même trajet optique et une même concentration.

Intéressons-nous maintenant aux espèces \sim DPELi. Ces dernières absorbant dans l'UV-visible, la réaction entre le MIB et le PI-DPELi ($\bar{M}_n = 1500 \text{ g.mol}^{-1}$) réalisée dans le cyclohexane, a été suivie simultanément par spectroscopies IR et UV-visible *in situ* (cf. Figure VI.3).

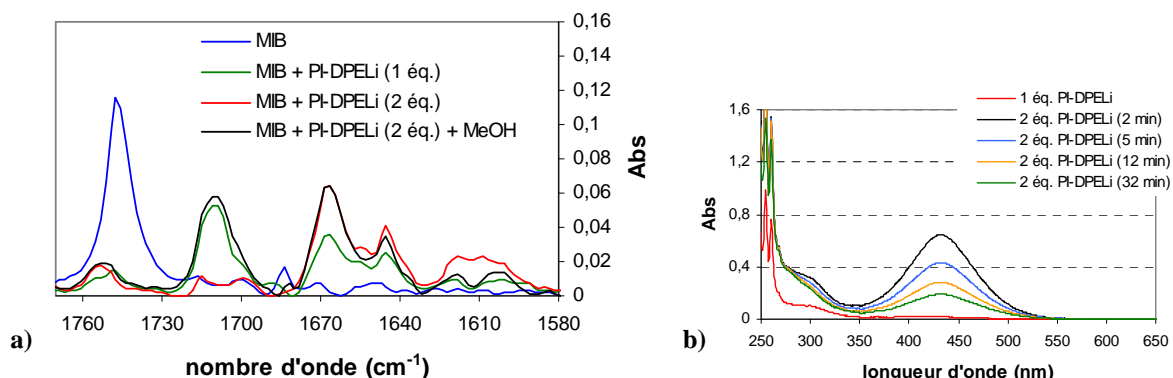


Figure VI.3 : évolution des spectres IR (a) et UV-visible (b) au cours de la réaction du PI-DPELi sur le MIB ($[MIB]_i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 15^\circ\text{C}$).

L'addition du premier équivalent de PI-DPELi entraîne la disparition totale et instantanée de la bande d'absorption située à 1747 cm^{-1} , due au carbonyle initial. Une nouvelle bande d'absorption apparaît à 1710 cm^{-1} , caractéristique du carbonyle d'une fonction cétone. Ces observations confirment donc la formation de la cétone selon le schéma VI.3.a.

Remarque : les bandes situées à 1645 et 1667 cm^{-1} sont dues au polyisoprène ($\nu_{\text{C=C}}$ des microstructures 1-2 et 1-4 respectivement).

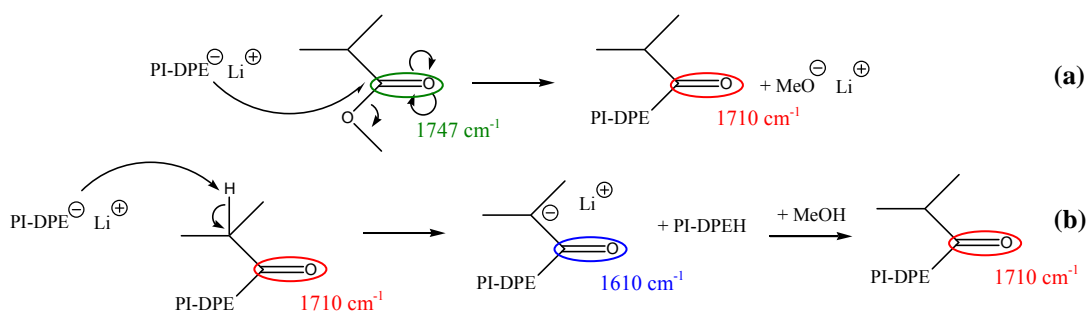


Schéma VI.3 : réaction du PI-DPELi sur le MIB. (a) : 1^{er} éq. ; (b) : 2nd éq.

L'addition du second équivalent de PI-DPELi entraîne la disparition totale de la bande d'absorption située à 1710 cm^{-1} . Mais cette seconde réaction n'est pas instantanée comme le montre le suivi simultané par spectroscopie UV-visible (cf. Figure VI.3.b). Dans le même temps, une nouvelle bande d'absorption apparaît à 1610 cm^{-1} .

Enfin, l'addition de méthanol fait disparaître la bande d'absorption située à 1610 cm^{-1} et réapparaître celle située à 1710 cm^{-1} . L'intensité de cette bande est égale à la moitié de l'absorbance initiale due à l'ester, ce qui signifie que la réduction de l'ester en cétone est "totale" (>95%). La réapparition de la bande située à 1710 cm^{-1} nous indique que le second équivalent de PI-DPELi ne réagit pas sur le carbonyle de la fonction cétone, mais arrache un hydrogène en α du carbonyle (cf. Schéma VI.3.b). L'énolate ainsi formé est responsable de l'absorbance à 1610 cm^{-1} .

Une double addition du PI-DPELi sur le carbonyle initial entrainerait un doublement de la masse molaire. Une analyse par SEC a montré l'absence de ce couplage, ce qui confirme que le PI-DPELi n'est pas réactif vis-à-vis d'une fonction cétone déjà porteuse d'un groupe DPE. Il est raisonnable d'imaginer que cette double addition n'est pas possible pour des raisons stériques.

Remarque : cette étude a été reproduite en remplaçant le PI-DPELi par le PS-DPELi. Les résultats obtenus sont du même type. Les conclusions présentées ci-dessus sont donc également valables pour le PS-DPELi. Il est à noter que ces conclusions ont également été présentées par Zgonnik *et al.*^[131] pour le système {PS-DPELi/acétate de méthyle}, étudié par RMN du ^1H .

L'énolate formé après l'addition du second équivalent de $\sim\sim$ DPELi peut-il amorcer la polymérisation du MMA?

Après avoir additionné un équivalent de PS-DPELi sur le MIB, l'addition d'un équivalent supplémentaire de DPPLi permet d'arracher l'hydrogène en α de la cétone, conduisant à la formation de l'énolate (cf. Schéma VI.4 et Figure VI.4.a). Il est à noter que la bande située à 1602 cm^{-1} est due au polystyrène ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ des cycles aromatiques).

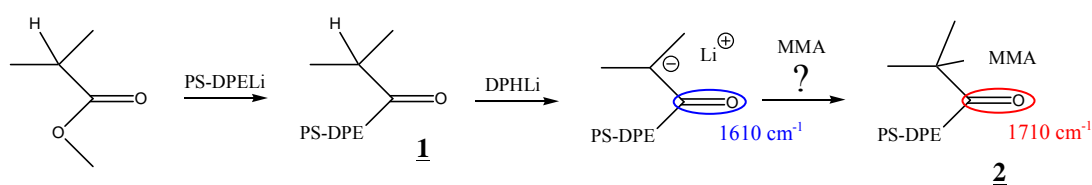


Schéma VI.4 : préparation hypothétique de copolymères S-b-MMA.

Après formation de ce "macroamorceur", le MMA introduit (1 éq.), est consommé (cf. Figure VI.4.b). Cependant, la réaction du MMA sur ce "macroamorceur" devrait entraîner la réapparition de la bande d'absorption située à 1710 cm^{-1} , due au carbonyle de la fonction cétone (cf. Schéma VI.4). Or, cette bande ne réapparaît qu'après l'addition de méthanol (cf.

Figure VI.4.b). Il semble donc que l'énolate formé ne puisse pas réagir avec le MMA. La consommation du MMA observée dans la figure VI.4.b est probablement due au DPHLi présent en léger excès suite à la formation de l'énolate.

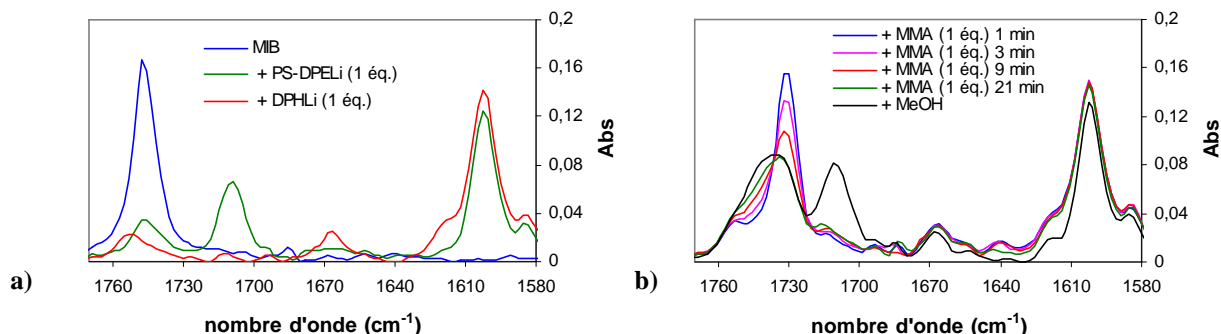


Figure VI.4 : évolution du spectre IR lors de l'addition successive de PS-DPELi, de DPHLi et de MMA sur le MIB ($[MIB]_i = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 15^\circ\text{C}$ dans le cyclohexane).

Une analyse par MALDI-TOF (cf. Figure VI.5) a confirmé la nature de l'extrémité de la chaîne. Le produit majoritaire correspond au produit de la réaction du PS-DPELi sur le carbonyle du MIB (cf. agrandissement Figure VI.5). Parmi les produits présents en faible proportion, on trouve le PS-DPEH formé après réaction du PS-DPELi sur l'hydrogène légèrement acide du MIB (PS₂₂-DPEH, Na⁺ : m/z = 2551) et un produit qui n'a pas été identifié mais qui ne correspond pas au produit **2** du schéma VI.4 (PS₂₀-DPE-CO-C₃H₇-MMA, Na⁺ : m/z = 2513).

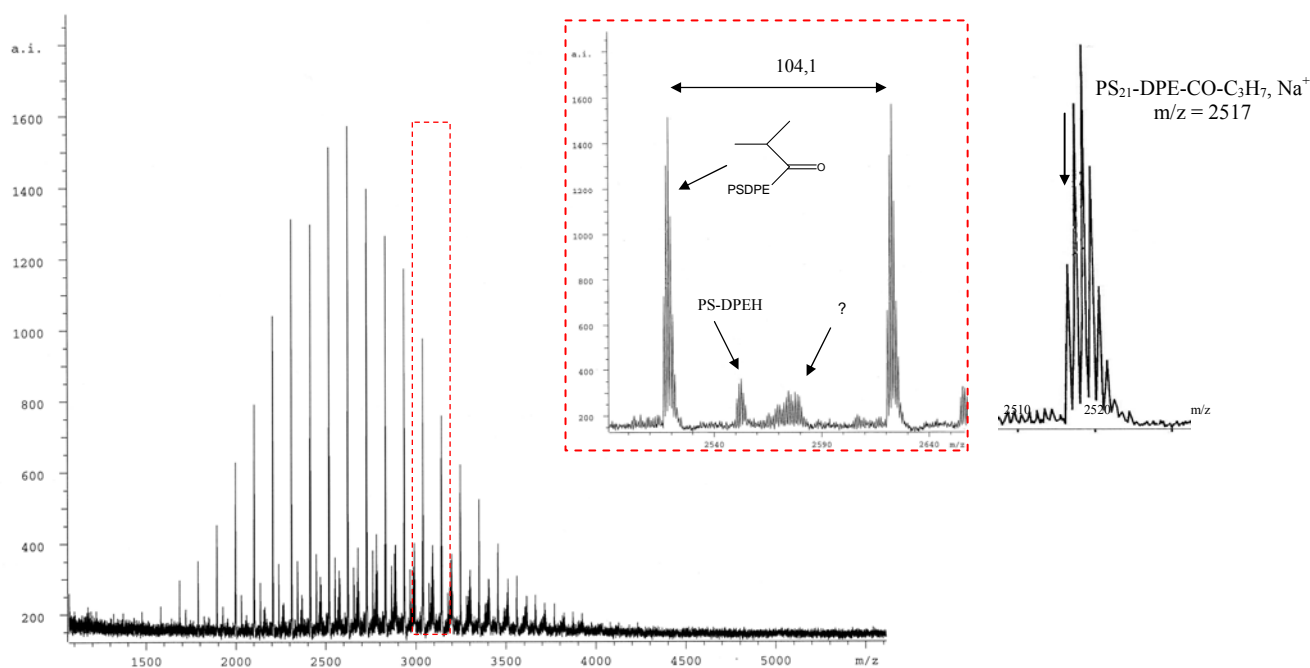


Figure VI.5 : analyse par MALDI-TOF du produit obtenu après l'addition successive de PS-DPELi, de DPHLi et de MMA sur le MIB.

Pour étudier l'influence du MOEOLi sur la réactivité des espèces \sim DPELi vis-à-vis des esters, la réaction équimolaire du PS-DPELi sur le MIB, en présence de MOEOLi (5éq.), a été réalisée dans le cyclohexane à 15°C.

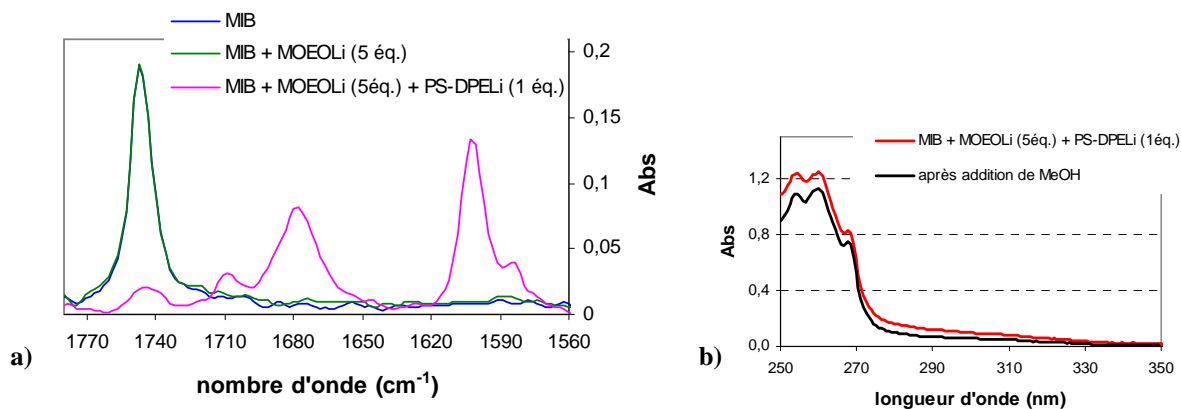


Figure VI.6 : évolution du spectre IR au cours de la réaction du PS-DPELi sur le MIB en présence de MOEOLi ($[MIB]_i = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

L'addition de PS-DPELi sur le système $\{MIB_1/MOEOLi_5\}$ entraîne la disparition totale et instantanée de la bande d'absorption située à 1747 cm^{-1} , due au carbonyle initial. Deux nouvelles bandes d'absorption apparaissent à 1710 et 1676 cm^{-1} (cf. Figure VI.6.a).

Celle située à 1710 cm^{-1} est caractéristique du carbonyle de la fonction cétone formée selon le schéma VI.3.a. Son intensité nous indique que la proportion de fonction cétone formée est faible comparée à celle obtenue après réaction du PS-DPELi sur le MIB réalisée sans MOEOLi (cf. Figure VI.4.a.).

La bande d'absorption située à 1676 cm^{-1} est caractéristique de l'énolate α -lithio-isobutyrate de méthyle ^[132], formé après réaction du PS-DPELi sur l'hydrogène présent en α de la fonction ester.

En milieu non polaire, le MOEOLi interagirait avec la fonction ester du MIB, entraînant un encombrement stérique du carbonyle. La réaction du PS-DPELi sur l'hydrogène présent en α de ce carbonyle serait alors favorisée (cf. Schéma VI.5). L' α -lithio-isobutyrate ainsi formé absorbe en UV. L'ajout de méthanol dans le milieu permet de mettre en évidence cette absorption (cf. Figure VI.6.b).

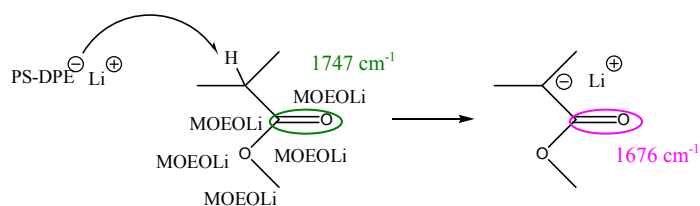


Schéma VI.5 : réaction du PS-DPELi sur le MIB en présence de MOEOLi.

Remarque : les spectres IR du MIB avant et après l'addition du ligand sont identiques (cf. Figure VI.6.a.), indiquant que la présence du MOEOLi n'entraîne pas une modification électronique de la liaison C=O.

VI.2.2. Cas du glutarate de diméthyle

Le glutarate de diméthyle (DMG) possède une fonction ester ($-\text{COOCH}_3$) à chaque extrémité d'une chaîne triméthylène. A partir des résultats précédents, il apparaît que cette molécule pourrait donc être un bon agent de couplage des espèces $\sim\text{DPELi}$. Pour le vérifier, deux équivalents de PS-DPELi ont été additionnés au DMG, soit un équivalent par fonction ester (cf. Figure VI.7).

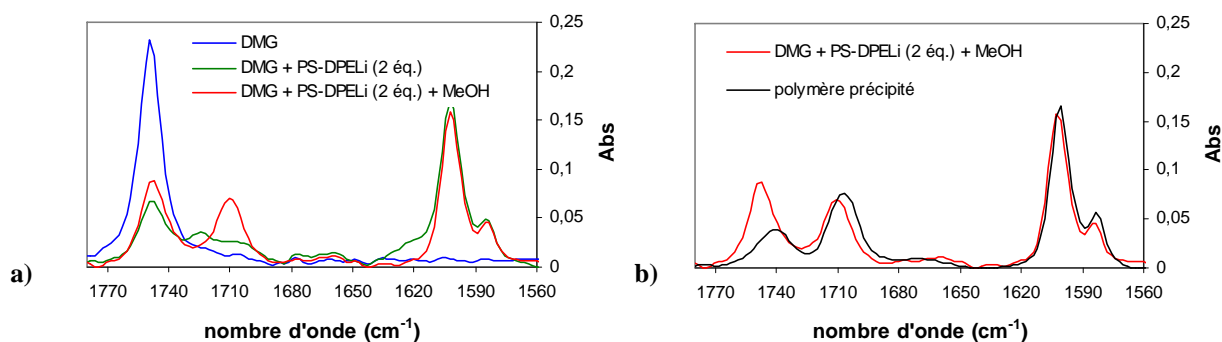


Figure VI.7 : évolution du spectre IR lors de la réaction du PS-DPELi sur le DMG ($[\text{DMG}]_i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 15^\circ\text{C}$ dans le cyclohexane).

A partir des spectres IR, les proportions des différents produits de la réaction ont pu être calculées (cf. Schéma VI.6). En effet, les absorbances à 1710 et 1745 cm^{-1} permettent d'estimer respectivement, la proportion de fonctions cétone et de fonctions ester présentes en fin de réaction. De plus, la différence d'absorbance à 1745 cm^{-1} entre le spectre réalisé après l'addition de méthanol et celui du polymère précipité permet d'estimer la proportion de DMG n'ayant pas réagi (22%). Au final, le taux de PS-DPELi couplé est de 46%. L'analyse par SEC du polymère précipité a permis de confirmer cette valeur (cf. Figure VI.8).

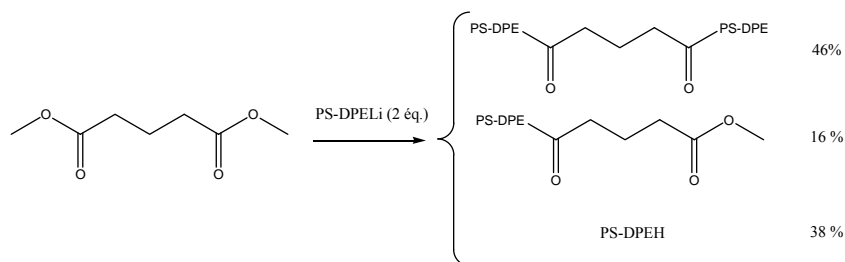


Schéma VI.6 : produits de la réaction du PS-DPELi sur le DMG (% de PS-DPELi introduit).

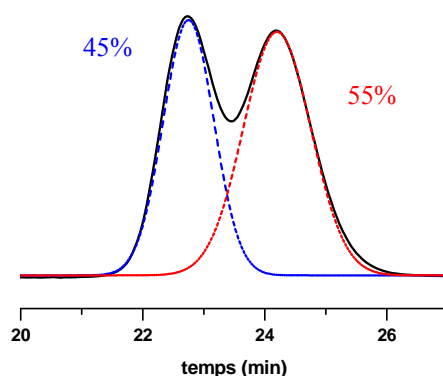


Figure VI.8 : analyse par SEC du polymère obtenu après réaction du PS-DPELi sur le DMG (détection UV).

Les hydrogènes en α des carbonyles du DMG ne sont pas protégés par l'effet électronique de deux CH_3 , comme c'est le cas pour le MIB. Cette différence favorise les réactions secondaires sur ces hydrogènes. Le PS-DPEH, présent en fin de réaction, représente 38% du PS-DPELi introduit. Les énolates formés par ces réactions secondaires sont mis en évidence lors de l'addition du méthanol, par l'évolution des spectres IR (augmentation de l'absorbance à 1710 et 1745 cm^{-1}) et UV-visible (cf. Figure VI.9).

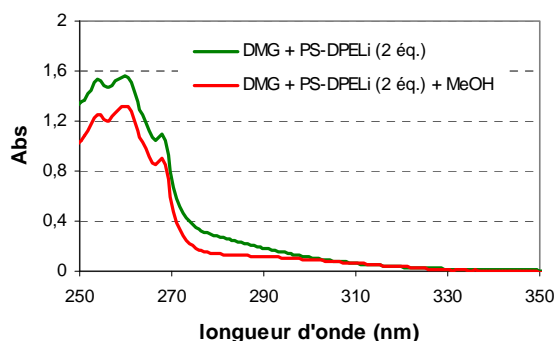


Figure VI.9 : spectres UV-visible réalisés avant et après l'addition de méthanol; mise en évidence d'énolates.

Remarque : un diester ne possédant pas d'hydrogène susceptible d'être arraché par le PS-DPELi, tel le téréphtalate de diméthyle, serait un choix plus judicieux pour jouer le rôle d'agent de couplage.

VI.3. AMORÇAGE DE LA POLYMERISATION DU MMA PAR LES ESPECES 1,1-DIPHENYLALKYLLITHIUM

L'étude de la réactivité des espèces 1,1-diphényllithium sur la fonction ester nous a montré que la spectroscopie IR permet d'identifier la nature des carbonyles et des énolates

présents en solution. Pour cette raison, nous avons utilisé cette technique pour étudier la réaction équimolaire du MMA sur les espèces $\sim\text{DPELi}$ afin de mieux comprendre l'étape d'addition de la première unité de monomère méthacrylique.

VI.3.1. Conditions expérimentales et suivi de l'évolution du système

Prenons l'exemple de la réaction équimolaire du PS-DPELi ($\bar{M}_n = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$) sur le MMA, réalisée dans le cyclohexane à 15°C ($[\text{C}^*] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Après addition du PS-DPELi sur le MMA (cf. Schéma VI.7), l'évolution des bandes d'absorption dues aux carbonyles peut être suivie par spectroscopie IR (cf. Figure VI.10.a).

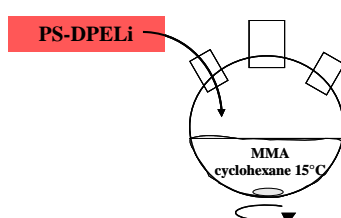


Schéma VI.7 : addition du PS-DPELi sur le MMA.

Il est important de rappeler que l'agitation du milieu est obtenue au moyen d'un agitateur magnétique. Dans ces conditions, nous estimons à quelques secondes le temps nécessaire pour obtenir un mélange homogène des réactifs.

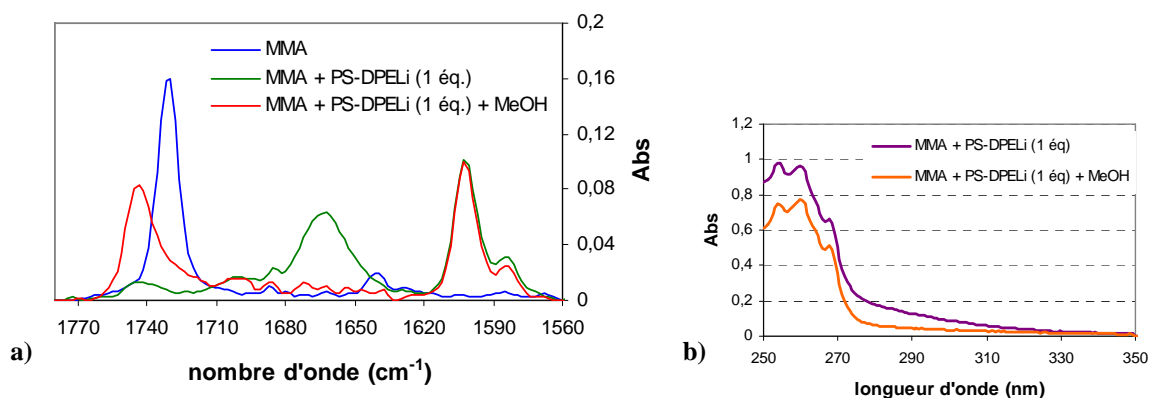


Figure VI.10 : évolution des spectres IR (a) et UV-visible (b) au cours de la réaction du PS-DPELi sur le MMA ($[\text{MMA}]_i = [\text{C}^*]_i = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

L'addition du PS-DPELi entraîne la disparition totale et instantanée de la bande d'absorption située à 1730 cm^{-1} , due au carbonyle initial. Une nouvelle bande d'absorption, moins intense, apparaît alors vers 1665 cm^{-1} . L'addition de méthanol fait disparaître cette nouvelle bande et entraîne la formation d'une bande d'absorption située à 1743 cm^{-1} . Ces

observations traduisent l'addition du PS-DPELi sur la double liaison du MMA (cf. Schéma VI.8). L'espèce active formée absorbe dans l'UV. Cette absorption est mise en évidence par la différence des spectres UV-visible réalisés avant et après l'addition de méthanol (cf. Figure VI.10.b). La spectroscopie UV-visible permet également de vérifier que la totalité du PS-DPELi additionné a réagi.

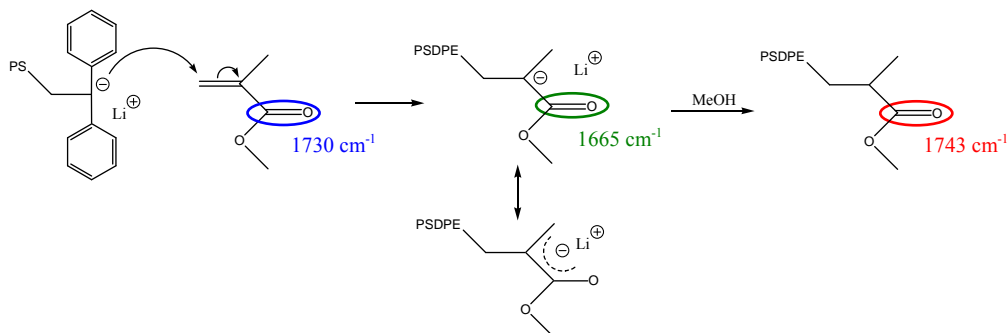


Schéma VI.8 : addition du PS-DPELi sur la double liaison du MMA

Pour mesurer par spectroscopie IR *in situ* des concentrations de l'ordre de 10^{-3} mol.L⁻¹, il est nécessaire d'augmenter au maximum le trajet optique de la sonde. Dans ces conditions, seuls les solvants aliphatiques, tels le cyclohexane et le méthylcyclohexane, peuvent être utilisés comme solvant de la réaction. En effet, les solvants aromatiques absorbant dans cette fenêtre spectrale, causent une saturation du signal.

VI.3.2. Mesure du facteur d'efficacité (f)

VI.3.2.a. Suivi de la réaction par IR

La loi de Beer-Lambert est respectée dans le domaine de concentration étudié (cf. Figure VI.11).

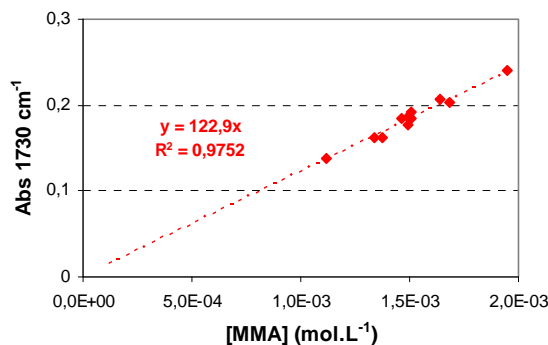


Figure VI.11 : Abs_{C=O} = f([MMA]) dans le cyclohexane.

Les spectres IR du MMA et du MIB réalisés pour un même trajet optique et une même concentration (cf. Figure VI.12) permettent de relier le coefficient d'extinction molaire ($\epsilon_{c=0}$) du MIB à celui du MMA :

$$\epsilon_{c=0}(\text{MIB}) = 0,94 \epsilon_{c=0}(\text{MMA}) \text{ dans le cyclohexane}$$

$$\epsilon_{c=0}(\text{MIB}) = 0,77 \epsilon_{c=0}(\text{MMA}) \text{ dans le méthylcyclohexane}$$

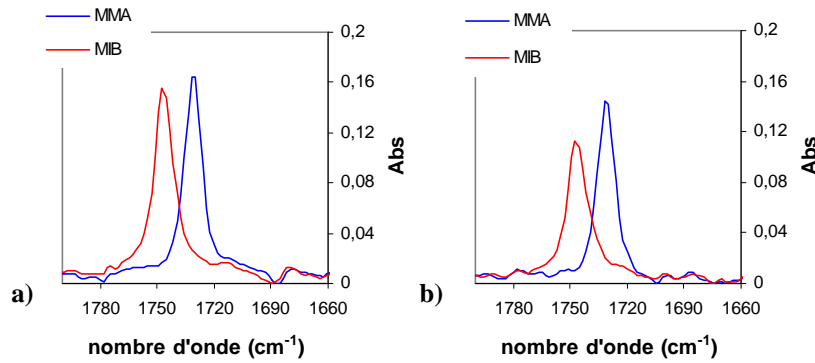


Figure VI.12 : spectres IR du MMA et du MIB réalisés pour un même trajet optique et une même concentration ($C = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) (a) cyclohexane, (b) méthylcyclohexane.

En supposant que le coefficient d'extinction molaire du carbonyle ($\epsilon_{c=0}$) du PS-DPE-MMA est égal à celui du MIB, l'absorbance finale à 1743 cm^{-1} et l'absorbance initiale à 1730 cm^{-1} permettent d'estimer le facteur d'efficacité de l'addition du PS-DPELi sur la double liaison C=C du MMA (cf. Equation 1 et 2).

$$f_{\text{IR}} = \frac{[\text{PSDPE - MMA}]_f}{[\text{MMA}]_i} \approx \frac{\text{Abs}_f \text{ } 1743 \text{ cm}^{-1}}{0,94 \text{ Abs}_i \text{ } 1730 \text{ cm}^{-1}} \quad \text{dans le cyclohexane} \quad (1)$$

$$f_{\text{IR}} \approx \frac{\text{Abs}_f \text{ } 1743 \text{ cm}^{-1}}{0,77 \text{ Abs}_i \text{ } 1730 \text{ cm}^{-1}} \quad \text{dans le méthylcyclohexane} \quad (2)$$

D'après les spectres de la figure VI.10.a, ce facteur d'efficacité peut être estimé à 0,57 dans le cyclohexane à 15°C .

Il est important de noter que ce calcul n'est plus valable s'il y a propagation de la polymérisation du MMA. En effet, si plusieurs unités MMA sont additionnées sur une même chaîne, l'absorbance à 1743 cm^{-1} n'est plus représentative des unités MMA attaquées par le PS-DPELi. L'efficacité est alors surestimée. C'est pour cette raison que le PS-DPELi et le MMA sont introduits en quantités stœchiométriques.

VI.3.2.b. Analyses par SEC et MALDI-TOF

Une analyse par SEC du PS-DPE-MMA obtenu, a montré la présence de deux populations de chaînes, notées A et B. (cf. Figure VI.13). Rappelons que la fonction ester ne peut pas être attaquée deux fois consécutivement par le PS-DPELi (cf. Paragraphe VI.2.1). Le couplage observé s'explique par une addition du PS-DPELi sur la double liaison d'une unité MMA dont l'ester a déjà été réduit en cétone (cf. Schéma VI.9). La population B représente 40% du PS-DPELi introduit.

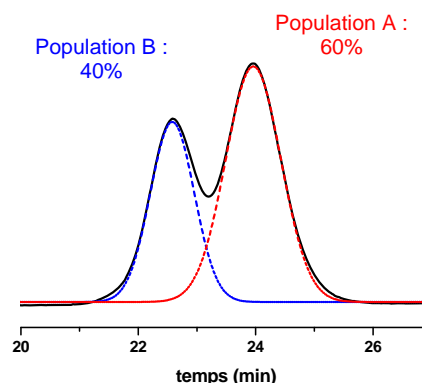


Figure VI.13 : analyse par SEC du PS-DPE-MMA (détection UV).

Remarque : l'analyse par SEC a été réalisée à partir du polymère précipité. En raison des faibles masses molaires mises en jeu ($\overline{M}_n(\text{PS-DPELi}) = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$), il a été vérifié, en réalisant une analyse par SEC avant et après précipitation, que le polymère précipité est bien représentatif du polymère en solution.

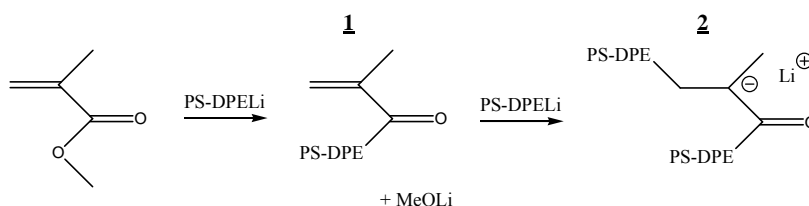


Schéma VI.9 : additions successives de PS-DPELi sur le carbonyle et la double liaison C=C du MMA.

Une analyse par MALDI-TOF a confirmé la nature de ces deux populations (cf. Figure VI.14). La première correspond à une chaîne PS-DPE additionnée sur une unité MMA. La seconde population correspond à deux chaînes PS-DPE additionnées sur une même unité MMA, unité ayant perdu un groupe méthoxy (MeO). Cette analyse permet également de confirmer que la proportion de chaînes portant deux unités MMA est faible (cf. agrandissement Figure VI.14).

L'analyse par MALDI-TOF n'a pas mis en évidence le produit **1** du schéma VI.9, formé après la réaction du PS-DPELi sur le carbonyle du MMA ($\text{PS}_{19}\text{-DPE-CO-C}_3\text{H}_5$, Na^+ : $m/z = 2307$), ce qui signifie que ce produit réagit rapidement avec une seconde espèce PS-DPELi pour former le produit **2**. Ce comportement n'est pas surprenant car la double

liaison C=C conjuguée au carbonyle de la fonction cétone est plus réactive que celle du MMA.

Cette analyse n'a pas mis en évidence de PS-DPEH ($\text{PS}_{19}\text{-DPEH}$, Na^+ : $m/z = 2238$), qui proviendrait de la désactivation du PS-DPELi.

Au bilan, il apparaît que la population A est constituée essentiellement de PS-DPE-MMA, espèce qui sous forme $\sim\text{MMALi}$, pouvait propager la polymérisation du MMA.

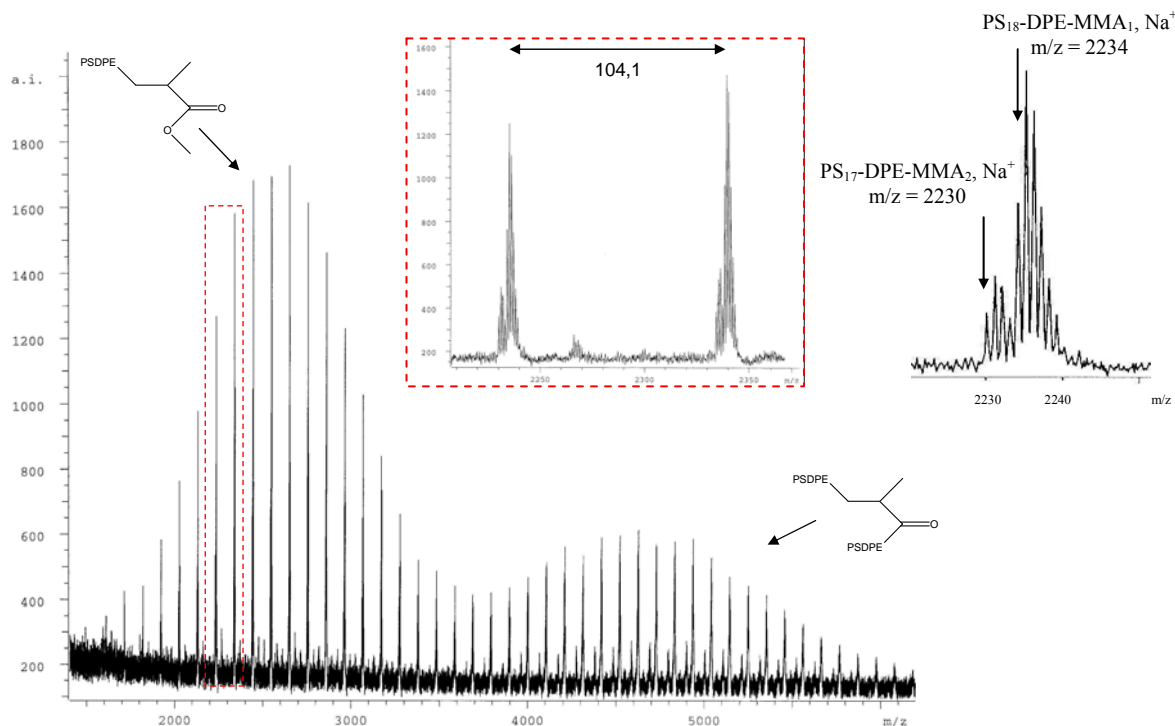


Figure VI.14 : analyse MALDI-TOF du PS-DPE-MMA.

Si le facteur d'efficacité de la réaction est défini comme la proportion de PS-DPELi engendrant des espèces propagatrices de la polymérisation du MMA, l'analyse par SEC permet d'estimer ce facteur à 0,60. Il est à noter que l'espèce formée après la double addition du PS-DPELi sur une unité MMA (cf. **2** Schéma VI.9) ne peut pas réagir sur le MMA dans les conditions stœchiométriques (cf. VI.2.1).

A première vue, le facteur $f_{\text{SEC}} = 0,6$ est en accord avec celui obtenu par le suivi IR ($f_{\text{IR}} = 0,57$). Cependant, il est important de rappeler que ces facteurs sont définis différemment :

- f_{SEC} représente la proportion de PS-DPELi engendrant des espèces propagatrices de la polymérisation du MMA (cf. Schéma VI.10.a);

- f_{IR} représente la proportion de fonction ester saturé obtenue après la réaction du PS-DPELi sur le MMA (cf. Schéma VI.10.b).

Les réactions secondaires consommant deux espèces PS-DPELi pour une unité MMA (cf. Schéma VI.7), perturbent la stœchiométrie de la réaction. Si tout le MMA réagit (formation de PS-DPE-MMA₂), le facteur d'efficacité f_{IR} devrait être supérieur à f_{SEC} , ce qui n'est pas le cas. Il est très probable que l'hypothèse relative à l'égalité du coefficient $\epsilon_{c=0}$ du PS-DPE-MMA et du MIB soit fautive, entraînant une sous-estimation de f_{IR} .

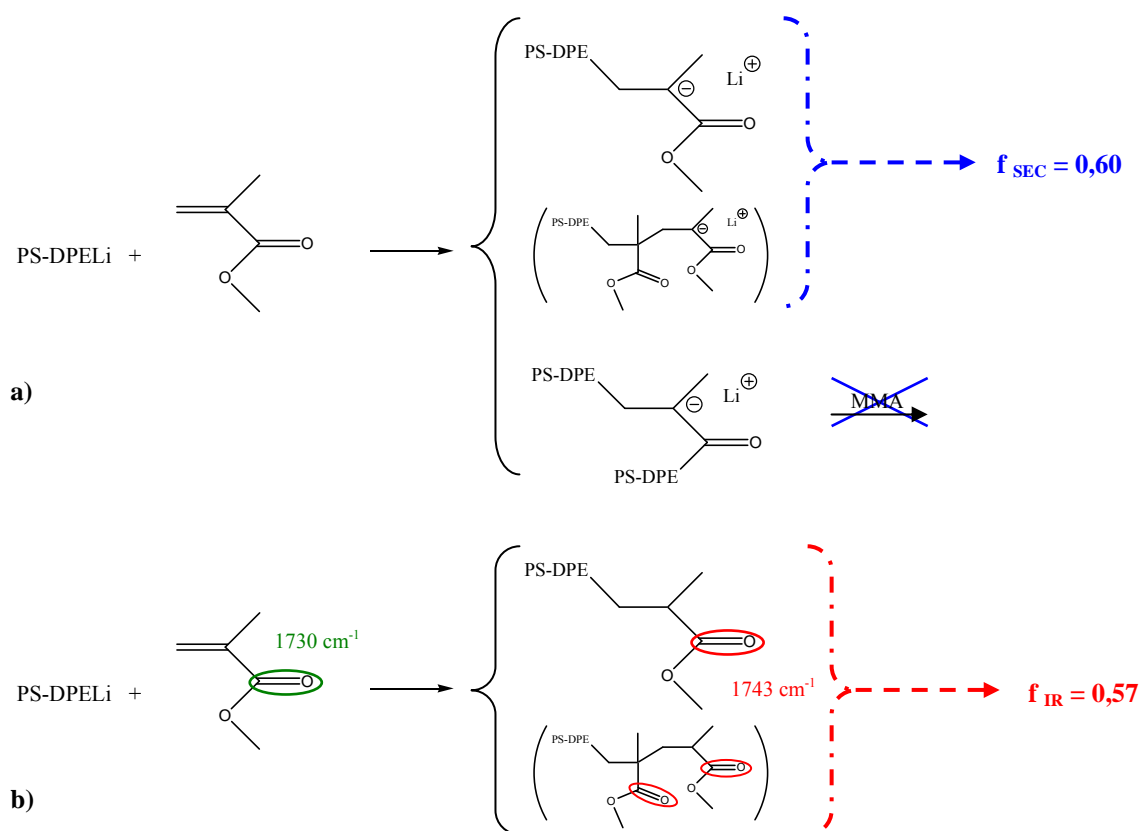


Schéma VI.10 : définitions des facteurs d'efficacité de la réaction équimolaire du PS-DPELi sur le MMA. (a), f_{SEC} ; (b), f_{IR} .

Nous sommes conscients des incertitudes liées à la détermination de f_{SEC} et f_{IR} . Toutefois, nous avons utilisé ces facteurs pour étudier l'influence de différents paramètres tels la température, la présence de ligand et l'ordre d'addition des réactifs, sur la réaction équimolaire des espèces 1,1-diphényllithium avec le MMA.

VI.3.3. Effets de la température et du ligand

Des réactions équimolaires entre les espèces $\sim\sim$ DPELi et le MMA, ont été réalisées dans le cyclohexane à 15°C et dans le méthylcyclohexane à -10°C, en absence et en présence de ligand. Pour chacune de ces réactions, les facteurs d'efficacité (f_{IR} et f_{SEC}) ont été calculés à partir du suivi IR *in situ* et des analyses par SEC et MALDI-TOF des polymères obtenus (cf. Tableaux VI.1 et VI.2).

Les ligands étudiés sont le MOEOLi et le 2,3-diméthylpentan-3-olate de lithium (DMPOLi). Ces ligands sont obtenus par réaction du butyllithium sur l'alcool correspondant. Le DMPOLi est un ligand utilisé pour contrôler la réaction du polystyryllithium sur le *p*-chlorométhylstyrène en milieu non polaire^[133].

Tableau VI.1 : facteurs d'efficacité (f_{SEC}) de la réaction équimolaire des espèces $\sim\sim$ DPELi sur le MMA.

f_{SEC}	MMA		MMA +				MMA + DMPOLi (1 éq.)
			MOEOLi (1 éq.)		MOEOLi (5 éq.)		
	PSDPELi	PIDPELi	PSDPELi	PIDPELi	PSDPELi	PIDPELi	PSDPELi
15°C	0,60	0,56	0,80	0,76	0,90	0,88	0,60
-10°C	0,64	0,60	0,82	-	0,92	-	-

Tableau VI.2 : facteurs d'efficacité (f_{IR}) de la réaction équimolaire des espèces $\sim\sim$ DPELi sur le MMA.

f_{IR}	MMA		MMA +				MMA + DMPOLi (1 éq.)
			MOEOLi (1 éq.)		MOEOLi (5 éq.)		
	PSDPELi	PIDPELi	PSDPELi	PIDPELi	PSDPELi	PIDPELi	PSDPELi
15°C	0,57	0,49	-	0,64	0,68	0,66	0,60
-10°C	0,61	0,52	0,68	-	0,75	-	-

Remarque : l'étude de la réaction équimolaire du PS-DPELi sur le MMA dans le méthylcyclohexane à 15°C ($f_{SEC} = 0,61$ et $f_{IR} = 0,55$) a montré que les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes dans le cyclohexane et le méthylcyclohexane.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous ne pouvons pas comparer f_{IR} et f_{SEC} . Cependant, nous pouvons suivre séparément l'évolution de ces facteurs en fonctions des paramètres étudiés.

Une diminution de la température entraîne une légère augmentation des facteurs d'efficacité. Cela signifie que l'énergie d'activation de la réaction du $\sim\sim\text{DPELi}$ sur la double liaison doit être légèrement inférieure à celle de l'attaque du carbonyle par le $\sim\sim\text{DPELi}$.

Remarque : la température minimale d'utilisation de la sonde infrarouge est -20°C ; par précaution, nous n'avons donc pas étudié ces réactions pour des températures inférieures à -10°C .

Le PS-DPELi semble être plus efficace que le PI-DPELi en termes d'addition sur la double liaison du MMA. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que le PI-DPELi est plus réactif que le PS-DPELi (cf. Paragraphe V.3.2). Toutefois, cette différence n'est plus significative en présence de MOEOLi (5éq.).

Pour ce qui concerne l'influence du ligand, les résultats des tableaux VI.1 et VI.2 montrent que la présence de DMPOLi n'a aucun effet sur les facteurs d'efficacité alors que la présence de MOEOLi les accroît de façon significative. En milieu non polaire, le MOEOLi interagirait avec la fonction ester du MMA, entraînant un encombrement stérique du carbonyle. L'addition du PS-DPELi sur la double liaison serait alors favorisée. Il est à noter que les spectres IR du MMA avant et après l'addition du ligand sont identiques, indiquant que la présence du MOEOLi n'entraîne pas une modification électronique du C=O.

Remarque : le spectre IR de l'énolate PS-DPE-MMALi est modifié en présence du MOEOLi (cf. Figure VI.15), ce qui indique que l'interaction entre l'énolate et le ligand entraîne une modification électronique du carbanion.

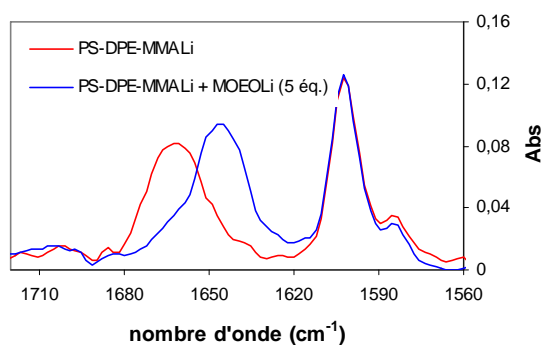


Figure VI.15 : spectres IR du PS-DPE-MMALi en absence et en présence de MOEOLi ($[C^*] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

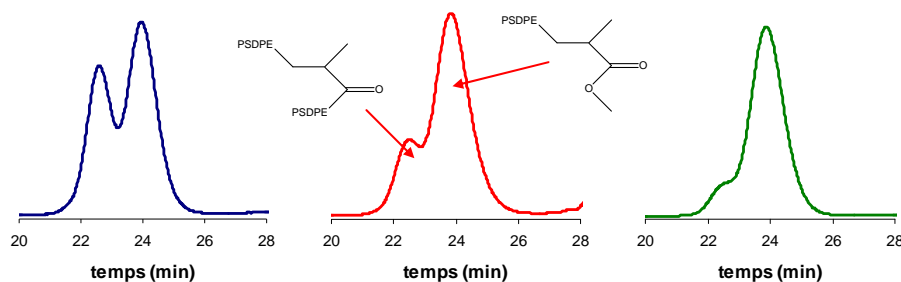


Figure VI.16 : courbes SEC des PS-DPE-MMA obtenus par réaction du PS-DPELi sur le MMA en absence (courbe bleu) et en présence de MOEOLi (1 éq. : courbe rouge ; 5 éq. : courbe verte).

L'augmentation du facteur f_{SEC} est illustrée par les courbes SEC des polymères obtenus à 15°C (cf. Figure VI.16). La nature des deux populations observées est à chaque fois confirmée par analyse MALDI-TOF.

L'augmentation du facteur f_{IR} est synonyme d'une diminution de la proportion de fonctions cétone et d'une augmentation de la proportion de fonctions ester saturé. Les spectres IR, réalisés à partir des polymères précipités (cf. Figure VI.17), permettent de visualiser ces évolutions grâce aux bandes d'absorption situées à 1703 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ de la cétone) et 1735 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ de l'ester saturé). Ces spectres ont été normalisés à partir de la bande d'absorption située à 1600 cm^{-1} , due au polystyrène.

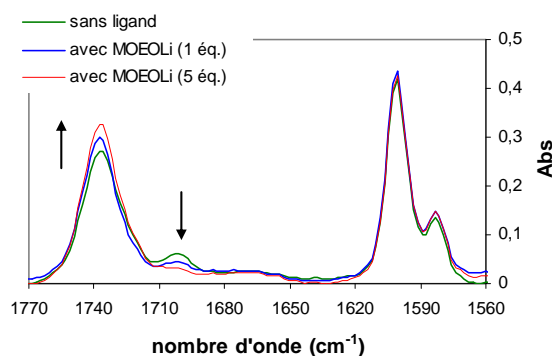


Figure VI.17 : spectres IR des PS-DPE-MMA obtenus par réaction du PS-DPELi sur le MMA en absence et en présence de MOEOLi.

VI.3.4. Influence de l'ordre d'addition des réactifs

La réaction équimolaire du MMA sur le PS-DPELi a été réalisée dans le cyclohexane à 15°C (cf. Schéma VI.11). Après addition du MMA, la spectroscopie UV-visible *in situ* permet de confirmer que la totalité du PS-DPELi a réagi et cela de façon instantanée. Les facteurs d'efficacité déterminés pour cette réaction ($f_{SEC} = 0,56$; $f_{IR} = 0,58$) sont proches de

ceux obtenus lorsque le PS-DPELi est additionné sur le MMA ($f_{SEC} = 0,60$; $f_{IR} = 0,57$). En d'autres termes, il semblerait que l'ordre d'addition des réactifs ait peu d'influence sur le facteur d'efficacité.

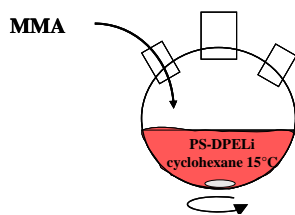


Schéma VI.11 : addition du MMA sur le PS-DPELi.

Remarque : le MMA réagissant instantanément, il n'est pas possible de mesurer l'absorbance initiale à 1730 cm^{-1} . Cette absorbance est obtenue à partir de la courbe $Abs_{1730} = f([MMA])$ (cf. Figure VI.11).

Lorsque la réaction est réalisée en présence de cinq équivalents de MOEOLi, la spectroscopie UV-visible montre qu'environ 20% du PS-DPELi initial n'ont pas réagi (cf. Figure VI.18).

Une analyse par RMN (cf. Figure VI.19) montre un signal à 3,6 ppm qui serait significatif de la présence d'au moins deux unités MMA à l'extrémité de la chaîne (*vide infra*). Ce début de propagation expliquerait alors la présence de PS-DPELi en fin de réaction. Il est à noter que ce phénomène n'a pas été observé lors de la réaction du PS-DPELi sur le système $\{MMA_1 / MOEOLi_5\}$.

En milieu non polaire, la présence de MOEOLi tend à favoriser la désagrégation des espèces actives. On peut alors supposer que le processus de désagrégation sous l'effet du ligand ne serait pas instantané et que l'addition du ligand dans un second temps serait défavorable à la propagation permettant ainsi d'obtenir une meilleure conversion du PS-DPELi.

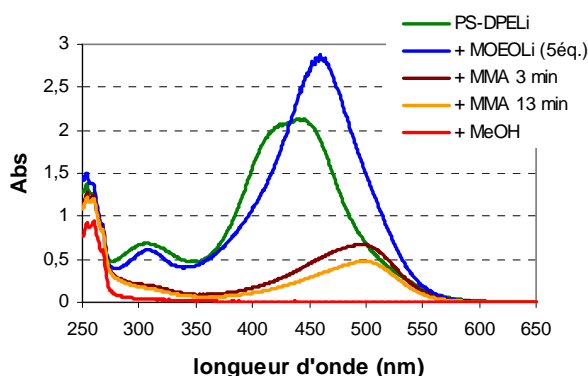


Figure VI.18 : spectres UV-visible au cours de la réaction du MMA sur le PS-DPELi en présence de MOEOLi (5 éq.) ($[PS-DPELi]_i = 1,3 \cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

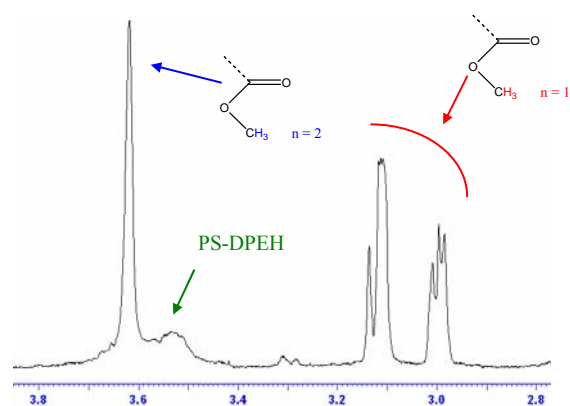


Figure VI.19 : spectre RMN du polymère obtenu après réaction du MMA sur le PS-DPELi en présence de MOEOLi (5 éq.).

A partir de l'analyse SEC et en tenant compte du pourcentage de PS-DPELi n'ayant pas réagi, il est possible d'estimer à 0,9 le facteur d'efficacité de la réaction (f_{SEC}). Additionné au PS-DPELi, le MOEOLi permet donc d'augmenter le facteur d'efficacité.

On peut penser que l'interaction du ligand avec l'espèce active a pour effet d'encombrer le carbanion. La double liaison du MMA étant plus accessible que le carbonyle, sa consommation serait alors favorisée.

Cette augmentation du facteur d'efficacité est comparable à celle observée lorsque le PS-DPELi est additionné sur le système $\{MMA_1 / MOEOLi_5\}$ ce qui signifierait que l'ordre d'addition des réactifs n'aurait pas d'influence.

VI.3.5. Analyses par RMN des produits de réaction du 1,1-diphénylalkyllithium sur le MMA

Une analyse par RMN 1H , du PS-DPE-MMA obtenu après la réaction équimolaire du PS-DPELi sur le MMA dans le cyclohexane à 15°C, nous montre deux signaux situés à 3,0 et 3,1 ppm (cf. Figure VI.20).

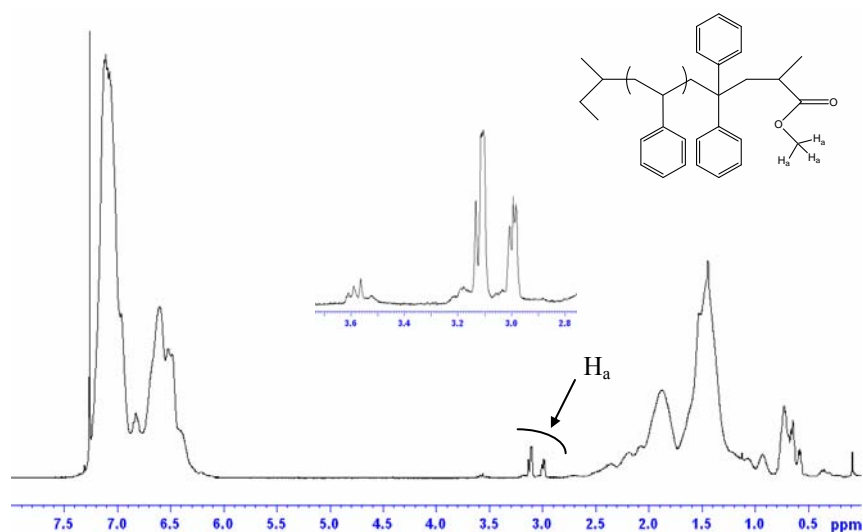


Figure VI.20 : spectre RMN du PS-DPE-MMA.

Des analyses par RMN 2D (^{13}C et 1H) ont été réalisées pour déterminer la nature des protons responsables de ces signaux. Une analyse "HMQC", mettant en évidence le carbone présent en α des protons, indique que ces protons sont portés par un même carbone ($\delta = 51$ ppm). Le déplacement chimique de ce carbone est caractéristique d'un groupe méthoxy. Une analyse "HMBC", mettant en évidence les carbones situés en β et en γ des protons, indique que ces protons sont dans le voisinage d'un carbonyle d'une fonction ester ($\delta = 177$ ppm).

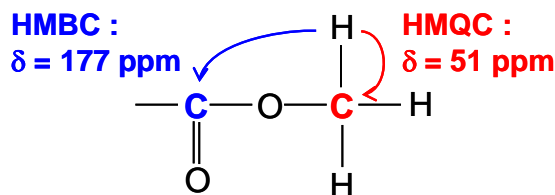


Schéma VI.12 : détermination de la nature des carbones présents en α , β et γ du proton par analyses HMQC et HMBC.

Au bilan, les signaux situés à 3,0 et 3,1 ppm peuvent être attribués aux protons du groupe méthoxy de la fonction ester (cf. Schéma VI.12). Les spectres des analyses HMQC et HMBC sont donnés dans les annexes 9 et 10.

Les protons du groupe méthoxy n'étant couplés avec aucun autre proton, il est surprenant que le signal correspondant ne soit pas un singulet. L'unité DPE présente avant l'unité MMA pourrait engendrer différentes conformations de la fonction ester, phénomène qui expliquerait alors l'allure du spectre RMN.

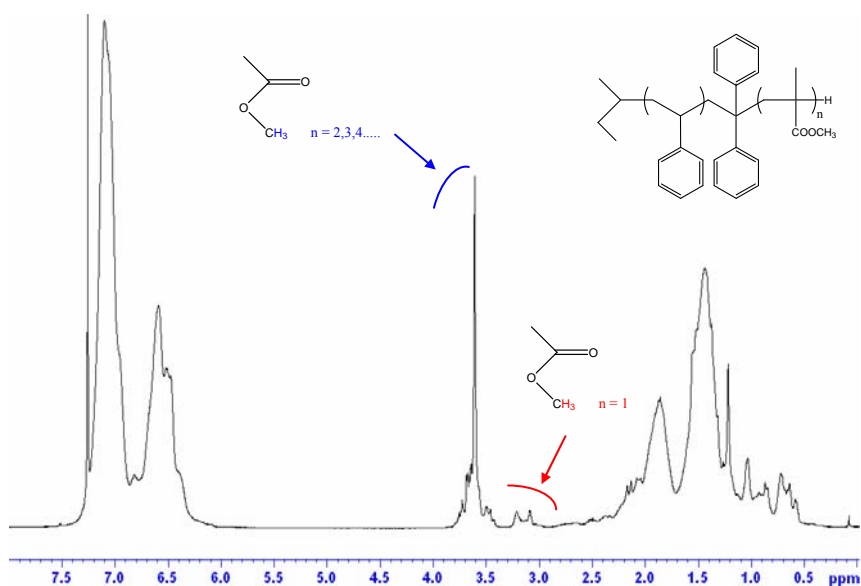


Figure VI.21 : spectre RMN du PS-DPE-MMA_n

Dans une chaîne de PMMA, les protons du groupe méthoxy de la fonction ester donnent un singulet à 3,6 ppm. Le spectre RMN du PS-DPE-MMA_n, obtenu par réaction du PS-DPELi sur dix équivalents de MMA, présente un singulet à 3,6 ppm ainsi que deux signaux vers 3,1 ppm (cf. Figure VI.21). La comparaison des figures VI.20 et VI.21 indique que le signal à 3,6 ppm permet de mettre en évidence la propagation de la polymérisation du MMA. Le faible signal à 3,6 ppm, observé pour le PS-DPE-MMA (cf. agrandissement Figure

VI.20) serait donc synonyme d'une présence, en faible proportion, de PS-DPE-MMA₂. Cette observation est en accord avec les conclusions de l'analyse par MALDI-TOF (cf. Figure VI.14).

VI.4. CONCLUSION

Au cours de l'addition d'une unité MMA sur les espèces 1,1-diphényllithium, la spectroscopie IR permet de suivre l'évolution des bandes d'absorption dues aux carbonyles et ainsi d'estimer l'efficacité de la réaction sur la double liaison C=C du monomère. Toutefois, il est apparu que la détermination du coefficient d'extinction molaire ($\epsilon_{C=O}$) du PS-DPE-MMA est nécessaire pour améliorer la validité des résultats.

Les réactions secondaires entraînant un doublement des masses molaires, il est également possible d'estimer l'efficacité de la réaction par des analyses par SEC et par MALDI-TOF.

Grâce à ces deux méthodes de mesure du facteur d'efficacité (IR et SEC/MALDI-TOF), nous avons montré que la présence de MOEOLi a pour effet de ralentir les réactions de terminaison sur le carbonyle du MMA. Par exemple, lors de la réaction du PS-DPELi sur le MMA en présence de MOEOLi (5éq.), seuls 10 % du PS-DPELi entraînent des réactions de couplage contre 40 % lorsque la réaction est réalisée en absence de ligand. Il est important de rappeler que ces résultats ont été obtenus pour des réactions équimolaires. N'ayant pas eu le temps d'étudier l'influence de la concentration en MMA sur l'efficacité de la réaction, nous ne pouvons pas extrapoler ces résultats à l'étape de polymérisation du MMA.

Les conditions stœchiométriques ont été choisies afin de nous affranchir de l'étape de propagation ($k_a > k_p$). Ainsi, les facteurs f_{IR} et f_{SEC} permettent d'étudier de l'influence du ligand sur l'étape d'amorçage indépendamment de son influence sur l'étape de propagation, contrairement au facteur d'efficacité $f = \overline{M}_n \text{ théo} / \overline{M}_n \text{ exp.}$

VII. CONCLUSION

Notre étude avait pour objectif une meilleure connaissance des différentes étapes qui président à la préparation des copolymères triblocs styrène/butadiène/méthacrylate de méthyle.

Le couplage des spectroscopies IR et UV-visible *in situ* s'est révélé être bien adapté à l'étude cinétique de la copolymérisation de ces trois comonomères, en particulier à la mesure des constantes de vitesse des homo- et des copolymérisations anioniques du styrène, de l'isoprène* et du 1,1-diphényléthylène.

Cependant, la technique a aussi montré ses limites. En effet, les pertes en espèces actives dues au montage expérimental ne sont plus négligeables (>10%) dans deux situations :

pour des suivis cinétiques relativement longs ($t > 6$ h); ainsi, pour l'étude de la stabilité du polystyryllithium à haute température, il a été préférable de travailler sous haut vide et dans des systèmes entièrement scellés;

pour des concentrations en centres actifs de l'ordre de 10^{-4} mol.L⁻¹ ou inférieures; il est alors difficile d'établir des ordres cinétiques en centres actifs avec précision, ce qui signifie que la mesure des constantes de vitesse nécessite de connaître les ordres cinétiques de la réaction.

L'un des objectifs était de connaître l'influence de la nature du solvant sur la copolymérisation à blocs du styrène et de l'isoprène. Cette étude a tout d'abord montré que la cinétique de l'étape d'amorçage de la polymérisation du styrène par le *n*-butyllithium est la même dans le toluène et dans l'éthylbenzène.

Ensuite, les constantes de vitesse d'homopolymérisation (k_{ss} et k_{ij}) et d'addition croisée (k_{si}) déterminées dans ces solvants nous ont montré que seule la cinétique d'homopolymérisation du styrène est influencée par la nature du solvant aromatique. En raison de la similitude entre l'isoprène et le butadiène, on peut supposer que ce comportement est également valable pour la copolymérisation du styrène et du butadiène. Autrement dit, le remplacement de l'éthylbenzène par le toluène, pour la préparation de copolymères S-*b*-B, aurait pour seul effet d'accélérer légèrement la propagation du styrène.

La différence plus nette observée entre le toluène et l'éthylbenzène concerne leur réactivité vis-à-vis des espèces actives. Dans la polymérisation du styrène, toutes conditions égales par ailleurs, l'éthylbenzène donnerait lieu à environ 10 fois moins de réactions de transfert que le toluène. Connaissant les constantes de vitesse k_{ss} et k_{tr} , il est dorénavant

* pris comme modèle du butadiène, pour des raisons de facilité expérimentale.

possible d'optimiser des paramètres tels la température et le temps de polymérisation, afin de minimiser ces réactions lors de l'homopolymérisation du styrène dans le toluène.

La présence d'une unité 1,1-diphényléthylène en bout de chaîne est essentielle pour améliorer l'efficacité de l'amorçage de la polymérisation du MMA. Dans l'objectif d'optimiser l'étape d'addition du DPE, les constantes de vitesse k_{sd} et k_{id} , mesurées dans le benzène, nous ont montré que le PSLi est nettement plus réactif vis-à-vis du DPE, que le PILi. Pour diminuer le temps de demi-réaction de l'addition du DPE sur le PILi, l'ajout d'un ligand polaire, tel le MOEOLi, s'est révélé être la méthode la plus efficace.

La spectroscopie UV-visible permettant de s'assurer de la transformation quasi-totale des centres actifs en espèces $\sim\sim$ DPELi, la présence d'une sonde UV-visible sur le réacteur industriel d'ARKEMA serait un moyen simple de contrôler cette étape cruciale de la préparation des SBM.

L'étude des réactions équimolaires du 1,1-diphényllithium sur le MMA et le MIB nous a montré que la présence de MOEOLi aurait pour effet de minimiser les réactions de terminaison sur le carbonyle de la fonction ester.

Le MOEOLi, initialement utilisé pour contrôler la polymérisation du MMA, jouerait donc un rôle triple lors de la préparation des SBM :

- accélération de la réaction d'addition du DPE sur le S-*b*-BLi;
- amélioration de l'efficacité de l'amorçage de la polymérisation du MMA;
- contrôle de la propagation du MMA.

Il est donc très important que ce ligand soit ajouté lors de l'étape d'addition du DPE sur le S-*b*-BLi et non après.

L'ensemble de ces travaux a donc permis de mieux comprendre toutes les étapes de la préparation des SBM dans les solvants non polaires. Toutefois, l'étude de l'amorçage de la polymérisation du MMA reste inachevée car nous n'avons pas eu le temps de rechercher de nouvelles conditions expérimentales pour que l'efficacité de cet amorçage soit "totale".

VIII. PARTIE EXPERIMENTALE

VIII – PARTIE EXPERIMENTALE

VIII.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	157
VIII.1.1 Purification des réactifs	157
VIII.1.1.a Les solvants	157
VIII.1.1.b Les monomères.....	157
VIII.1.2 Préparation des amorceurs.....	158
VIII.1.2.a <i>n</i> -butyllithium et <i>sec</i> -butyllithium	158
VIII.1.2.b 1,1-diphénylalkyllithium	158
VIII.1.3 Préparation des ligands.....	159
VIII.1.4 Montage pour le suivi cinétique des polymérisations.....	159
VIII.2 SUIVI CINETIQUE DES POLYMERISATIONS.....	160
VIII.2.1 Copolymérisation à blocs (A-<i>b</i>-B).....	160
VIII.2.2 Copolymérisation statistique (AB).....	161
VIII.2.3 Réaction équimolaire (A + B).....	162
VIII.3 TECHNIQUES DE SUIVI CINETIQUE.....	163
VIII.3.1 Spectroscopie UV-visible	163
VIII.3.2 Spectroscopie infrarouge	163
VIII.3.3 Chromatographie en phase vapeur (CPV).....	163
VIII.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	164
VIII.3.3 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	164
VIII.3.5 Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	164
VIII.3.6 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)	165
VIII.3.7 Spectrométrie MALDI-TOF	165

VIII.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

La pérennité des centres actifs en polymérisation anionique nécessite l'absence d'impuretés électrophiles étrangères au milieu (impuretés atmosphériques, H₂O...). Par conséquent, les opérations décrites dans ce chapitre sont réalisées dans des montages en verre, équipés de robinets étanches en PTFE (Rotaflo[®]) et préalablement "flammés" sous vide primaire.

VIII.1.1. Purification des réactifs

Les réactifs nécessaires à la polymérisation (solvants et monomères) sont dégazés, distillés sous vide primaire à deux reprises et conservés sous argon dans des burettes graduées équipées d'un Rotaflo[®]. Il convient de souligner que la seconde distillation est effectuée juste avant utilisation.

VIII.1.1.a. Les solvants

Le toluène (99%, J.T. Backer), le benzène (99%, J.T. Backer), l'éthylbenzène (99%, Aldrich), le cyclohexane (99%, J.T. Backer) et le méthylcyclohexane (99%, Aldrich) sont tout d'abord séchés sur hydrure de calcium puis distillés. Ils sont ensuite purifiés par mise en contact avec des oligomères de polystyryllithium. La persistance de la coloration de la solution garantit l'absence d'impuretés électrophiles dans le solvant. Ils sont enfin distillés une seconde fois juste avant utilisation.

VIII.1.1.b. Les monomères

i. Styrène et isoprène

Le styrène (99%, Aldrich) et l'isoprène (99%, Aldrich) sont séchés une première fois sur hydrure de calcium puis une seconde fois sur di-*n*-butylmagnésium. Ils sont ensuite conservés à basse température et à l'abri de la lumière.

ii. 1,1-Diphényléthylène

Le 1,1-diphényléthylène (97%, Aldrich) est séché sur hydrure de calcium puis sur *n*-butyllithium. La couleur rouge de la solution, caractéristique du 1,1-diphénylhexyllithium, garantit l'absence d'impuretés électrophiles.

iii. Méthacrylate de méthyle

Le méthacrylate de méthyle (99%, Aldrich), utilisé pour des réactions équimolaires*, n'est séché qu'une seule fois sur hydrure de calcium. Il est ensuite conservé à basse température et à l'abri de la lumière.

Le même procédé de purification a été utilisé pour l'isobutyrate de méthyle (99%, Aldrich) et le glutarate de diméthyle (98%, Aldrich).

VIII.1.2. Préparation des amorceurs

VIII.1.2.a. *n*-Butyllithium et *sec*-butyllithium

Le *n*-butyllithium (1,6 M dans l'hexane, Aldrich) et le *sec*-butyllithium (1,4 M dans le cyclohexane, Aldrich) sont filtrés puis dilués par ajout de cyclohexane purifié. Les solutions obtenues sont dosées au moyen de la *N*-pivaloyl-*o*-toluidine^[134] et conservées sous argon à basse température.

Le volume de butyllithium généralement utilisé étant inférieur au millilitre, il est introduit dans le réacteur à l'aide d'une seringue sous flux d'argon car cette méthode permet une plus grande précision du volume additionné.

VIII.1.2.b. 1,1-Diphénylalkyllithium

Le 1,1-diphénylhexyllithium est préparé dans le benzène par addition nucléophile du *n*-butyllithium sur le 1,1-diphényléthylène en léger excès. La solution de DPHLi ainsi obtenue est conservée sous argon. Sa concentration, de l'ordre de 0,15 mol.L⁻¹, est déduite de la concentration en *n*-butyllithium et confirmée par UV lors de son utilisation.

Le PS-DPELi et le PI-DPELi sont préparés par réaction du polystyryllithium et du polyisoprényllithium sur le 1,1-diphényléthylène en léger excès. Ces réactions, réalisées dans le benzène à 25°C, sont considérées totales après 6 heures et 14 jours respectivement^[63]. Les solutions obtenues, de concentrations de l'ordre de 0,15 mol.L⁻¹, sont conservées sous argon. Leur concentration est déduite de la concentration en *sec*-butyllithium utilisé pour amorcer la polymérisation du styrène et de l'isoprène et confirmée par UV lors de leur utilisation.

Comme pour le butyllithium, le 1,1-diphénylalkyllithium est introduit dans le réacteur sous flux d'argon, à l'aide d'une seringue.

* pour préparer le troisième bloc, le MMA aurait été purifié une seconde fois sur triéthylaluminium.

VIII.1.3. Préparation des ligands

Le 2-méthoxyéthanolate de lithium (MOEOLi) et le 2,3-diméthylpentan-3-olate de lithium sont préparés par réaction du *sec*-butyllithium sur le 2-méthoxyéthanol (99%, Aldrich) et le 2,3-diméthylpentan-3-ol (99%, Aldrich) respectivement.

Ces réactions sont réalisées à 0°C en présence d'une goutte de 1,1-diphényléthylène qui joue le rôle de réactif coloré. Les alcools, non purifiés au préalable, sont dégazés avant l'addition du *sec*-butyllithium. Les solutions obtenues sont conservées sous argon et leur concentration est considérée égale à la concentration de *sec*-butyllithium additionné.

VIII.1.4. Montage pour le suivi cinétique des polymérisations

La polymérisation a lieu dans un réacteur en verre de 500 mL. Les six cols du réacteur permettent de connecter une burette contenant le solvant, une (ou deux) burette(s) contenant le(s) monomère(s), la sonde IR et/ou la sonde UV-visible (cf. Figure VIII.1). Le dernier col permet l'addition de réactifs à l'aide d'une seringue sous flux d'argon. L'étanchéité entre les sondes et le réacteur est obtenue par serrage d'un joint torique en silicone recouvert de Teflon.

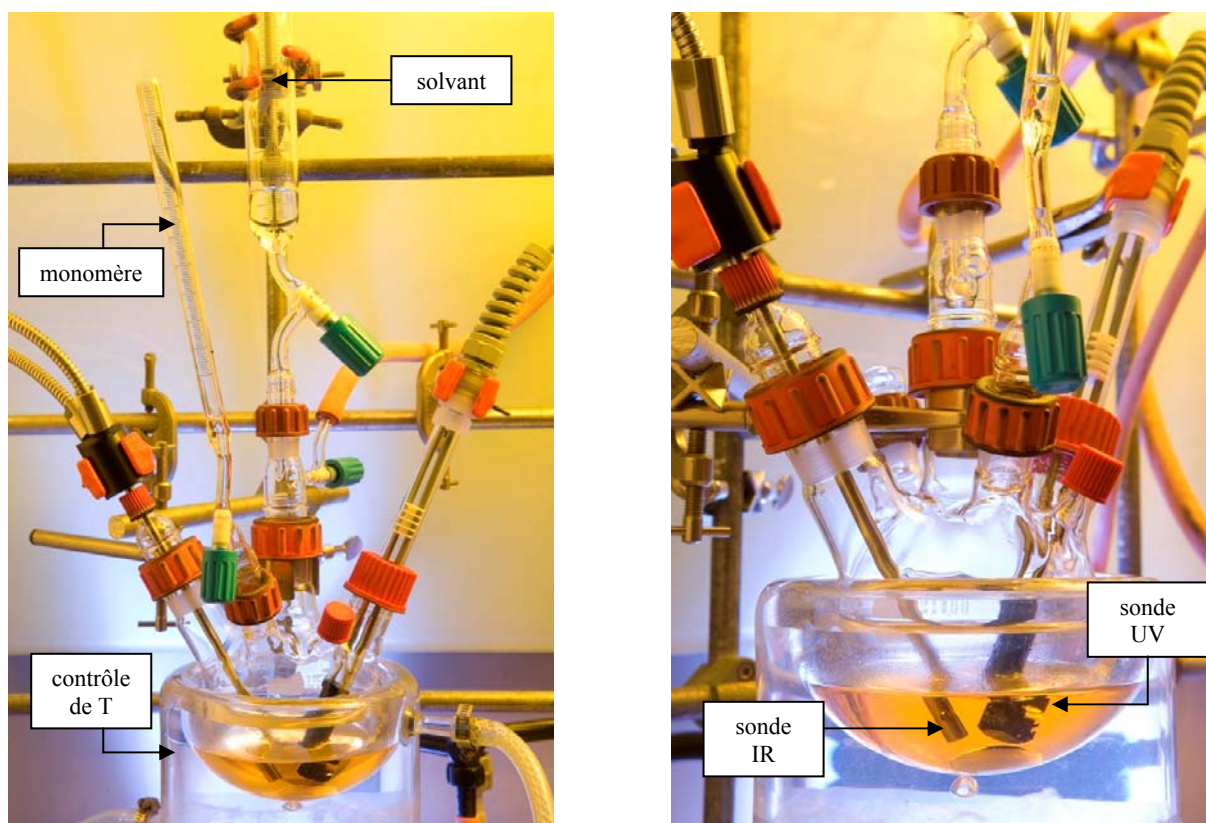


Figure VIII.1 : montage pour le suivi cinétique des polymérisations par spectroscopies IR et UV-visible *in situ*.

VIII.2. SUIVI CINÉTIQUE DES POLYMERISATIONS

Quel que soit le type de réaction étudiée, le volume de solvant est d'environ 100 mL, volume nécessaire pour permettre une bonne immersion des sondes. L'agitation du milieu est obtenue au moyen d'un agitateur magnétique (500 tr/min). La température est contrôlée à l'aide d'un bain thermorégulé par un liquide circulant dans un récipient à double enveloppe. Le réacteur est laissé sous légère surpression d'argon (0,3 bar) pendant toute la durée de la polymérisation.

Le spectre IR de référence est réalisé avant l'addition du solvant et des réactifs. La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} et le nombre de "scans" est de 64.

Le spectre UV-visible de référence est réalisé dans le solvant avant l'addition des réactifs. La vitesse de balayage de la gamme spectrale est de 400 nm/min.

VIII.2.1. Copolymérisation à blocs (A-b-B)

Le réacteur est équipé d'une burette contenant le solvant, d'une burette contenant le monomère A et des sondes IR et UV-visible. Après avoir "flammé" les parois du montage sous vide primaire, le réacteur est mis sous légère surpression d'argon et placé dans le bain thermorégulé.

Le solvant est additionné. Après avoir attendu 30 min, temps jugé nécessaire pour que le solvant soit à la température du bain thermorégulé (comprise entre 15°C et 40°C), son spectre IR est enregistré ($1710\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$).

Le monomère A est ensuite additionné ($V \approx 2\text{-}5\text{ mL}$). Le spectre IR de la solution permet alors d'obtenir le spectre IR de A à t_0 (après soustraction de l'absorbance due au solvant au prorata de sa proportion dans le milieu).

Sous flux d'argon, le *sec*-butyllithium est introduit à l'aide d'une seringue pour amorcer la polymérisation ($V < 1\text{ mL}$). Puis, le réacteur est remis sous légère surpression d'argon.

Des spectres IR de la solution sont alors réalisés à intervalles réguliers pour suivre la consommation du monomère A au cours de la polymérisation. Dans le même temps, des spectres UV-visible de la solution (650-250 nm) permettent de mesurer la concentration en centres actifs.

Pour s'assurer de la consommation quasi totale du monomère A, il suffit de suivre l'absorbance à 291 nm correspondant à la double liaison vinylique, dans le cas du styrène. Dans le cas de l'isoprène, le temps de polymérisation est pris 10 fois supérieur au temps de demi-polymérisation.

Avant l'addition du monomère B, l'ensemble du réacteur est plongé dans le noir total de façon à pouvoir suivre l'évolution de l'absorbance dès les premiers instants de la réaction. Le monomère B est ensuite introduit dans le milieu à l'aide d'une seringue sous flux d'argon ($V < 1$ mL). La réaction est alors suivie par UV-visible à une longueur d'onde donnée (λ_{\max}).

La polymérisation du monomère B est stoppée par ajout de 0,5 mL de méthanol préalablement dégazé.

Après concentration de la solution par évaporation du solvant et précipitation dans le méthanol, le copolymère obtenu est séché sous vide primaire avant d'être analysé.

Ce protocole expérimental a été suivi pour l'étude de la copolymérisation à blocs du styrène et de l'isoprène. Pour l'étude des réactions d'addition du polystyryllithium et du polyisoprényllithium sur le DPE, le suivi IR n'a pas été nécessaire car les constantes d'homopropagation du styrène et de l'isoprène avaient déjà été mesurées.

En ce qui concerne l'étude de l'addition du 1,1-diphényllithium sur le styrène et l'isoprène, le "premier bloc" (PS-DPELi ou PI-DPELi) est introduit dans le milieu à l'aide d'une seringue sous flux d'argon. Sa concentration est ensuite mesurée par UV-visible avant l'addition du styrène ou de l'isoprène.

VIII.2.2. Copolymérisation statistique (AB)

Le protocole expérimental décrit ci-dessous a été suivi pour l'étude des copolymérisations statistiques des systèmes {styrène/isoprène} et {styrène/DPE}.

Le réacteur est équipé des sondes IR et UV-visible et de trois burettes contenant le solvant, le monomère A et le monomère B. Après avoir "flamé" les parois du montage sous vide primaire, le réacteur est mis sous légère surpression d'argon et placé dans le bain thermorégulé.

Le solvant est additionné. Après avoir attendu 30 min, temps jugé nécessaire pour que le solvant soit à la température du bain thermorégulé (comprise entre 30°C et 40°C), son spectre IR est enregistré (1710-1550 cm^{-1}).

Le monomère A est ensuite additionné ($V \approx 2-8$ mL). Le spectre IR de la solution permet alors d'obtenir le spectre IR de A à t_0 (après soustraction de l'absorbance due au solvant au prorata de sa proportion dans le milieu).

Le monomère B additionné ($V \approx 2-5$ mL), le spectre IR de la solution permet d'obtenir le spectre IR de B à t_0 (après soustraction des absorbances dues au solvant et au monomère A au prorata de leurs proportions dans le milieu).

Sous flux d'argon, le *sec*-butyllithium est introduit à l'aide d'une seringue pour amorcer la copolymérisation ($V < 1$ mL). Puis, le réacteur est remis sous légère surpression d'argon.

Des spectres IR de la solution sont alors réalisés à intervalles réguliers pour suivre la consommation des monomères A et B au cours de la copolymérisation. Dans le même temps, des spectres UV-visible de la solution permettent de mesurer la concentration en centres actifs.

La copolymérisation est stoppée par ajout de 0,5 mL de méthanol préalablement dégazé. Après concentration de la solution par évaporation du solvant et précipitation dans le méthanol, le copolymère obtenu est séché sous vide primaire avant d'être analysé.

VIII.2.3. Réaction équimolaire (A+B)

Le protocole décrit ci-dessous a été suivi pour l'étude des réactions équimolaires des espèces 1,1-diphényllithium (notées B) sur l'isobutyrate de méthyle, le glutarate de diméthyle et le MMA (notés A). Les réactifs A et B sont introduits dans le réacteur sous flux d'argon, à l'aide d'une seringue ($V_A \approx 0,02$ mL et $V_B \approx 1-2$ mL).

Le réacteur est équipé des sondes IR et UV-visible. Après avoir "flammé" les parois du montage sous vide primaire, le réacteur est mis sous légère surpression d'argon et placé dans le bain thermorégulé.

Le solvant est additionné. Après avoir attendu 30 min, temps jugé nécessaire pour que le solvant soit à la température du bain thermorégulé (comprise entre -10°C et 15°C), son spectre IR est enregistré ($1820-1530\text{ cm}^{-1}$).

Du 1,1-diphényllithium est ensuite additionné jusqu'à l'obtention d'une légère coloration jaune, afin d'éliminer les impuretés apportées par les sondes ($V \approx 0,05$ mL).

L'espèce A peut alors être introduite dans le milieu réactionnel. Le spectre IR de la solution permet d'obtenir le spectre IR de A à t_0 (après soustraction de l'absorbance due au solvant au prorata de sa proportion dans le milieu).

Après addition du réactif B, des spectres IR et UV-visible de la solution sont réalisés pour identifier les produits de la réaction A + B.

Enfin, le milieu est désactivé par ajout de 0,2 mL de méthanol préalablement dégazé.

Des spectres IR et UV-visible de la solution sont de nouveau réalisés pour identifier les produits de la réaction A + B après désactivation.

Après concentration de la solution par évaporation du solvant et précipitation dans le méthanol, le polymère est séché sous vide primaire avant d'être analysé.

VIII.3. TECHNIQUES DE SUIVI CINÉTIQUE

VIII.3.1. *Spectroscopie UV-Visible*

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé pour ces travaux est un *Cary 3E* de Varian. L'installation d'un coupleur pour fibres optiques sur cet appareil, permet d'utiliser une sonde UV-visible Hellma (661.302-UV) et de réaliser ainsi des mesures *in situ*. Le trajet optique de la sonde est 1 mm. La gamme spectrale utilisable est 240 - 800 nm.

VIII.3.2. *Spectroscopie infrarouge*

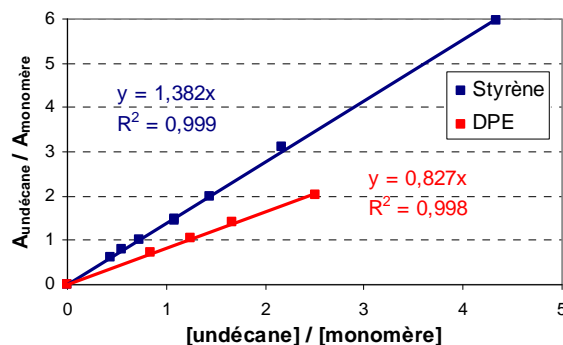
Le spectrophotomètre infrarouge utilisé pour ces travaux est un *Tensor 27* de Bruker. Il est équipé d'un système de fibres optiques Remspec. Une sonde à transmission (HD-02), vissée à l'extrémité des fibres optiques, permet des mesures *in situ*. Elle est constituée, à son extrémité, d'un miroir réfléchissant le faisceau infrarouge. Le trajet optique de la sonde est réglable par vissage ou dévissage de ce miroir et peut atteindre 6 mm. La gamme spectrale utilisable est 4000 - 1000 cm^{-1} .

VIII.3.3. *Chromatographie en phase vapeur (CPV)*

La conversion finale en monomère de certaines polymérisations a été déterminée par chromatographie en phase vapeur (CPV) en utilisant l'undécane comme étalon interne.

Pour cela, nous avons vérifié que le rapport des surfaces des signaux du monomère et de l'étalon interne est proportionnel à la concentration en monomère (cf. Figure VIII.2).

L'appareil utilisé est un Varian 3350 muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'une colonne à phase non polaire (diméthylsiloxane). Le gaz vecteur est l'azote. La température de l'injecteur est 250°C et celle du détecteur est 280°C.



Temps de passage :

Styène, t = 5,35 min

DPE, t = 14,25 min

Undécane, t = 9,10 min

Figure VIII.2 : courbe d'étalonnage en CPV.

Le programme de température de la colonne est le suivant :

- ✓ température initiale à 50°C pendant 2 min;
- ✓ montée en température jusqu'à 250°C à 10°C/min;
- ✓ température finale à 250°C pendant 5 min.

VIII.4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

VIII.4.1. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les analyses par SEC ont été réalisées sur un appareil de type Varian muni de trois colonnes TSK-gel en série et d'une double détection réfractométrie différentielle / absorption UV ($\lambda = 254$ nm). L'éluant est le THF et la température d'analyse est celle ambiante. Le calibrage de l'appareil a été effectué à partir de polystyrènes étalons ayant des masses molaires connues et de faibles indices de polymolécularité.

VIII.4.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'appareil utilisé est un DSC Q100 de TA Instruments. Les analyses sont réalisées sous courant d'hélium.

Le cycle de température choisi pour l'analyse des copolymères à base de styrène et d'isoprène est :

- -100°C à 130°C (10°C/mn), élimination des traces de solvant;
- refroidissement jusqu'à -100°C (10°C/mn)
- -100°C à 130°C (10°C/mn), mesure de T_g .

Le cycle de température choisi pour l'analyse des copolymères à base de styrène et de 1,1-diphényléthylène est :

- 20°C à 180°C (10°C/mn), élimination des traces de solvant;
- refroidissement jusqu'à 20°C (10°C/mn)
- 20°C à 180°C (10°C/mn), mesure de T_g .

VIII.4.3. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les analyses par RMN ont été réalisées à température ambiante sur un appareil AC400 de Bruker en utilisant une fréquence de résonance de 400MHz. Tous les échantillons ont été analysés en solution dans le chloroforme deutérié ($CDCl_3$).

VIII.4.4. Spectrométrie MALDI-TOF

Les analyses par MALDI-TOF ont été réalisées par le Cesamo (Université de Bordeaux-1) sur un appareil REFLEX III de Bruker, équipé d'un laser N_2 ($\lambda = 337$ nm).

La technique utilisée est la désorption et l'ionisation des chaînes à partir d'une matrice de dithranol (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation : MALDI). Les ions sont ensuite accélérés dans un champ et séparés suivant leur "temps de vol" (Time Of Flight : TOF).

Le dithanol est mis en solution dans le THF (10 mg/mL) ainsi que le polymère à analyser (10 mg/mL). L'agent ionisant, l'iodure de sodium (NaI), est mis en solution dans le méthanol (10 mg/mL). La solution finale est obtenue en mélangeant ces trois solutions dans un rapport volumique 10:1:1. Enfin, un ou deux microlitres de cette solution sont déposés sur le support à échantillon et le THF est évaporé sous vide avant l'analyse.

IX. ANNEXES

Annexe 1 : constante de vitesse d'amorçage de la polymérisation du styrène dans le benzène.

T ($\pm 0,1^\circ\text{C}$)	[S]_i (mol.L ⁻¹)	[n-BuLi]_i (mol.L ⁻¹)	k_a (L ^{1/6} .mol ^{-1/6} .s ⁻¹)
20,0	0,35	1,23.10 ⁻³	0,95.10⁻⁵
20,1	0,38	1,33.10 ⁻³	0,94.10⁻⁵
29,6	0,19	1,33.10 ⁻³	2,53.10⁻⁵
29,7	0,31	0,85.10 ⁻³	2,28.10⁻⁵
29,8	0,28	1,15.10 ⁻³	2,24.10⁻⁵
39,2	0,22	1,25.10 ⁻³	5,86.10⁻⁵
39,2	0,19	1,08.10 ⁻³	5,65.10⁻⁵

Annexe 2 : constante de vitesse d'amorçage de la polymérisation du styrène dans le toluène.

T ($\pm 0,1^\circ\text{C}$)	[S]_i (mol.L ⁻¹)	[n-BuLi]_i (mol.L ⁻¹)	k_a (L ^{1/6} .mol ^{-1/6} .s ⁻¹)
20,2	0,33	1,06.10 ⁻³	1,45.10⁻⁵
20,2	0,44	1,03.10 ⁻³	1,28.10⁻⁵
20,2	0,31	1,26.10 ⁻³	1,40.10⁻⁵
29,6	0,19	1,18.10 ⁻³	3,75.10⁻⁵
29,6	0,21	1,46.10 ⁻³	3,74.10⁻⁵
29,6	0,24	1,85.10 ⁻³	3,87.10⁻⁵
29,6	0,16	0,89.10 ⁻³	3,79.10⁻⁵
39,2	0,13	0,77.10 ⁻³	8,20.10⁻⁵
39,2	0,14	1,00.10 ⁻³	8,43.10⁻⁵

Annexe 3 : constante de vitesse d'amorçage de la polymérisation du styrène dans l'éthylbenzène.

T ($\pm 0,1^\circ\text{C}$)	[S]_i (mol.L ⁻¹)	[n-BuLi]_i (mol.L ⁻¹)	k_a (L ^{1/6} .mol ^{-1/6} .s ⁻¹)
20,1	0,35	1,26.10 ⁻³	1,31.10⁻⁵
20,2	0,34	1,10.10 ⁻³	1,49.10⁻⁵
29,6	0,36	1,27.10 ⁻³	3,88.10⁻⁵
29,6	0,18	0,89.10 ⁻³	3,71.10⁻⁵
39,4	0,14	1,13.10 ⁻³	8,98.10⁻⁵

Annexe 4 : constante de vitesse de propagation de la polymérisation du styrène dans le benzène.

T ($\pm 0,2^\circ\text{C}$)	[S]_i (mol.L ⁻¹)	[PSLi] (mol.L ⁻¹)	k_p (L ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹)
20,5	0,57	1,08.10 ⁻³	0,61.10⁻²
20,3	0,57	1,01.10 ⁻³	0,62.10⁻²
30,0	0,57	1,13.10 ⁻³	1,36.10⁻²
29,9	0,57	0,82.10 ⁻³	1,29.10⁻²
40,1	0,50	1,03.10 ⁻³	2,90.10⁻²
39,9	0,45	1,12.10 ⁻³	2,59.10⁻²

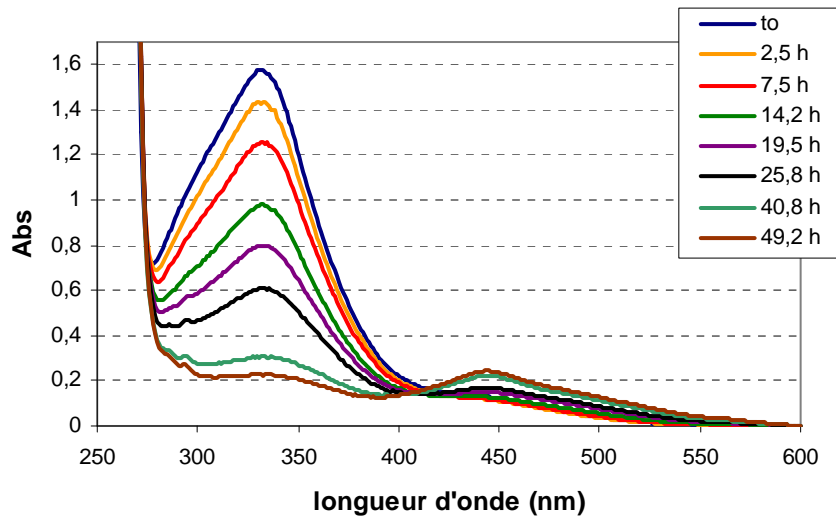
Annexe 5 : constante de vitesse de propagation de la polymérisation du styrène dans le toluène.

T ($\pm 0,2^\circ\text{C}$)	[S]_i (mol.L ⁻¹)	[PSLi] (mol.L ⁻¹)	k_p (L ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹)
20,2	0,54	1,14.10 ⁻³	0,70.10⁻²
20,2	0,56	0,97.10 ⁻³	0,71.10⁻²
25,3	0,56	1,02.10 ⁻³	0,97.10⁻²
25,3	0,52	0,95.10 ⁻³	1,00.10⁻²
30,0	0,56	1,02.10 ⁻³	1,60.10⁻²
30,0	0,57	1,08.10 ⁻³	1,55.10⁻²
39,6	0,43	0,89.10 ⁻³	3,22.10⁻²
39,7	0,44	0,93.10 ⁻³	3,15.10⁻²

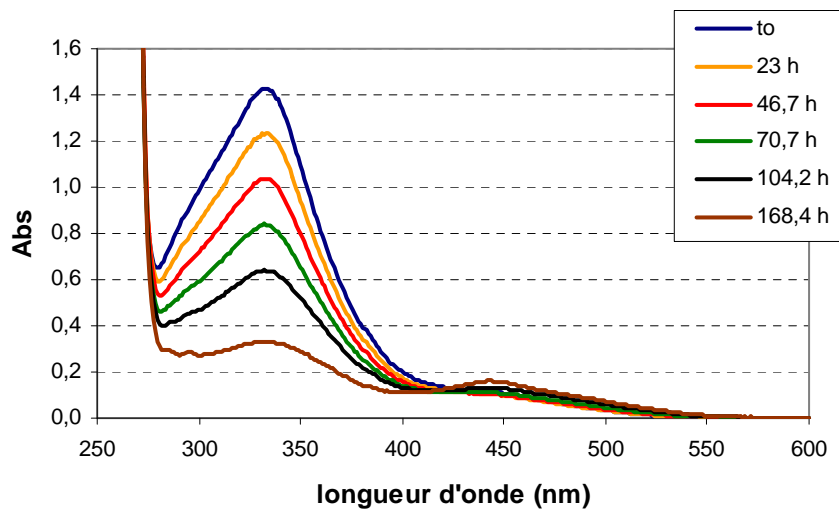
Annexe 6 : constante de vitesse de propagation de la polymérisation du styrène dans l'éthylbenzène.

T ($\pm 0,2^\circ\text{C}$)	[S]_i (mol.L ⁻¹)	[PSLi] (mol.L ⁻¹)	k_p (L ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹)
20,3	0,56	1,24.10 ⁻³	0,52.10⁻²
20,3	0,60	1,11.10 ⁻³	0,55.10⁻²
30,2	0,51	0,96.10 ⁻³	1,17.10⁻²
30,0	0,48	0,86.10 ⁻³	1,18.10⁻²
39,7	0,45	1,18.10 ⁻³	2,66.10⁻²
39,7	0,44	1,05.10 ⁻³	2,79.10⁻²

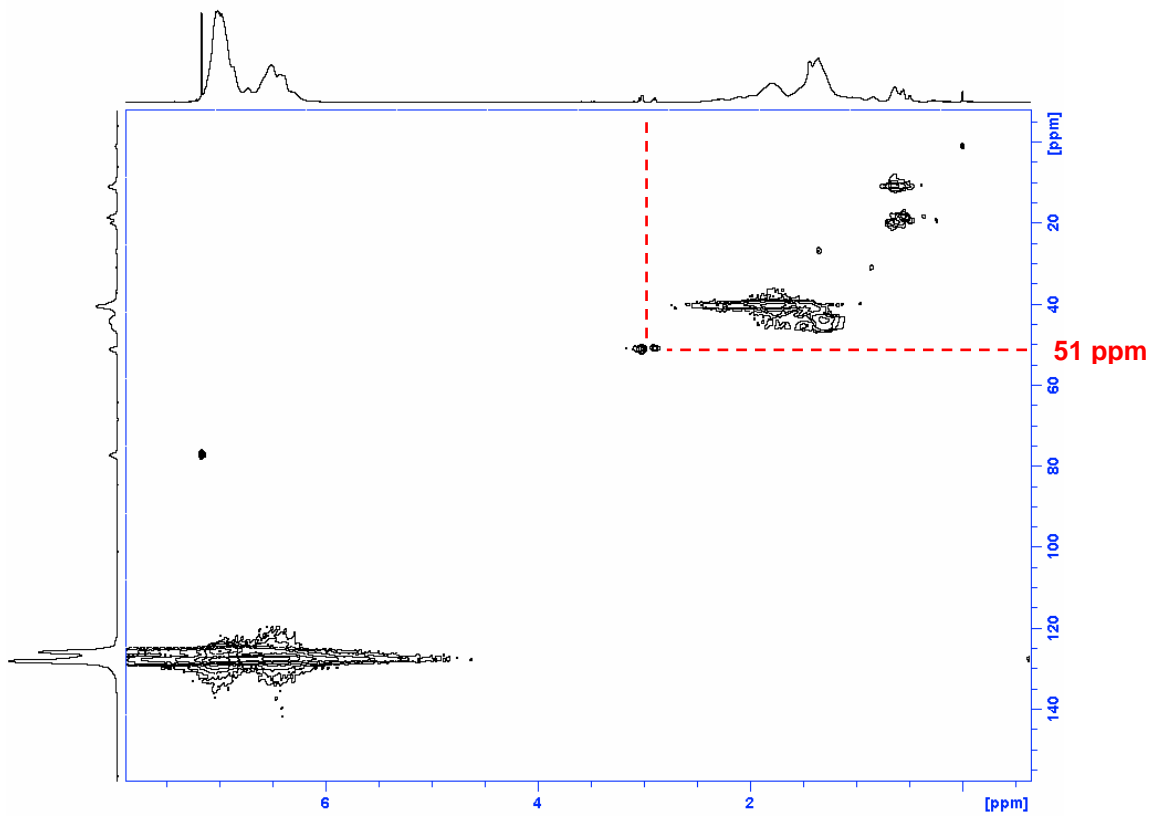
Annexe 7 : évolution du spectre UV-visible du polystyryllithium à 70°C dans le benzène.



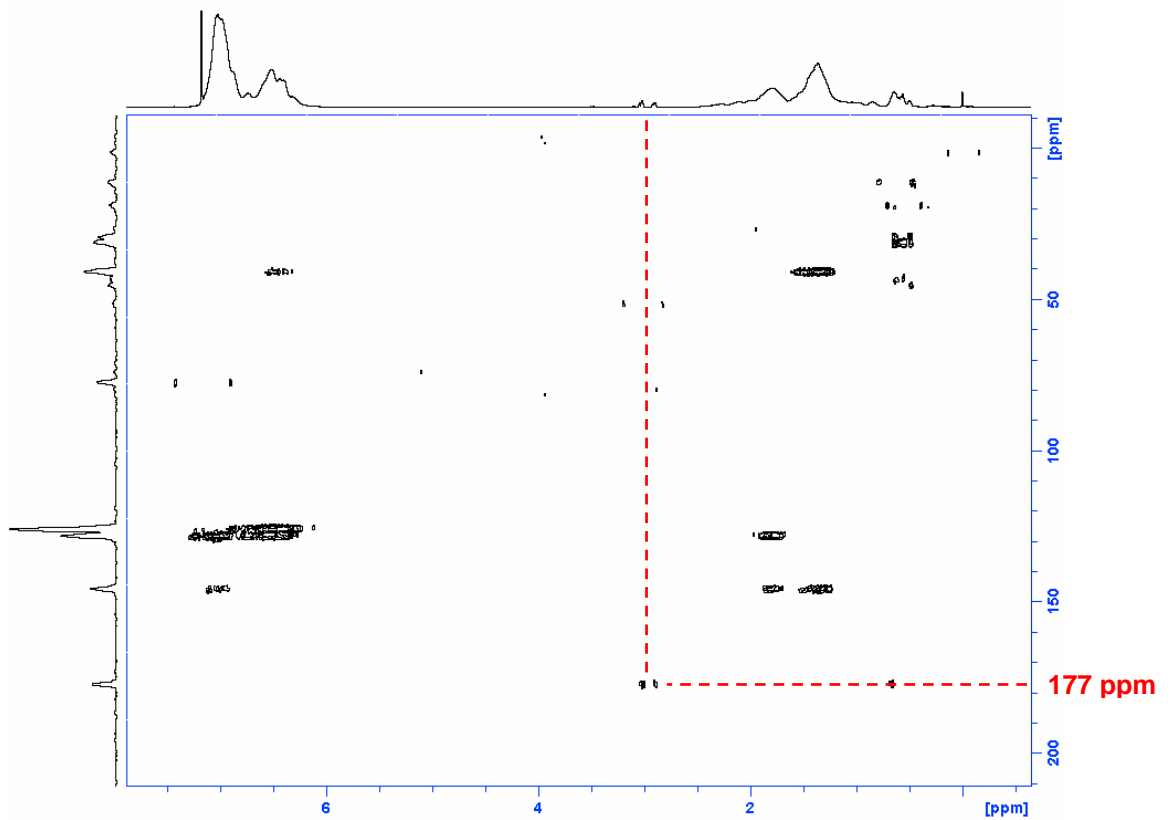
Annexe 8 : évolution du spectre UV-visible du polystyryllithium à 55°C dans le benzène.



Annexe 9 : Spectre *HMQC* du PS-DPE-MMA.



Annexe 10 : Spectre *HMBC* du PS-DPE-MMA.



X. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Szwarc, M., *Nature* **1956**, 178, 1168.
2. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
3. Bywater, S., *Prog. Polymer Sci.* **1974**, 4, 27.
4. Hsieh, H. L.; Quirk, R. P., *Anionic Polymerization : Principles and Practical Applications*. M. Dekker Ed.: New York, 1996.
5. Rempp, P.; Franta, E.; Herz, J. E., *Adv. Polymer Sci.* **1988**, 86, 145.
6. Szwarc, M., *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*. Interscience: New York, 1968.
7. Szwarc, M., *Adv. Polymer Sci.* **1983**, 49, 1.
8. Szwarc, M., *Ionic Polymerization Fundamentals*. Hanser: New York, 1996.
9. VanBeylen, M.; Bywater, S.; Smets, G.; Szwarc, M.; Worsfold, D. J., *Adv. Polymer Sci.* **1988**, 86, 87.
10. Young, R. N.; Quirk, R. P.; Fetters, L. J., *Adv. Polymer Sci.* **1984**, 56, 1.
11. Worsfold, D. J.; Bywater, S., *Can. J. Chem.* **1960**, 38, 1891.
12. Morton, M.; Bostick, E. E.; Livigni, R., *Rubber Plastics Age* **1961**, 42, 397.
13. Morton, M.; Fetters, L. J.; Pett, R. A.; Meier, J. F., *Macromolecules* **1970**, 3, 333.
14. Cubbon, R. C. P.; Margerison, D., *Proc. Roy. Soc. (London), Ser.* **1962**, 268, 260.
15. Sinn, H.; Patat, F., *Angew. Chem. (Intern. Ed. English)* **1964**, 3, 93.
16. Bywater, S.; Worsfold, D. J., *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 1.
17. Brown, T. L., *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 191.
18. Graham, G.; Richtsmeier, S.; Dixon, D. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5759.
19. Hsieh, H. L.; Glaze, W. H., *Rubber Chem. Technol.* **1970**, 43, 22.
20. Guyot, A.; Vialle, J., *J. Macromol. Sci., Chem.* **1970**, 4, 79.
21. Hsieh, H. L., *J. Polymer Sci. Part A* **1965**, 3, 163.
22. Szwarc, M.; VanBeylen, M., *Ionic Polymerization and Living Polymers*. 1993.
23. Johnson, A. F.; Worsfold, D. J., *J. Polymer Sci. Part A* **1965**, 3, 449.
24. Hsieh, H. L., *J. Polymer Sci. Part A* **1965**, 3, 173.
25. Ohlinger, R., *Makromol. Chem.* **1980**, 181, 1935.
26. Auguste, S.; Edwards, H. G. M.; Johnson, A. F.; Meszena, Z. G.; Nicol, P., *Polymer* **1996**, 37, 3665.
27. Worsfold, D. J., *J. Polymer Sci. Part A-1* **1967**, 5, 2783.
28. Morton, M.; Fetters, L. J., *J. Polymer Sci. Part A* **1964**, 2, 3311.
29. Morton, M.; Fetters, L. J.; Pett, R. A.; Meier, J. F., *Macromolecules* **1970**, 3, 327.
30. Ceausescu, E.; Bordeianu, R.; Cerchez, I.; Balanescu, M.; Ghioca, P., *Rev. Roumaine Chim.* **1981**, 26, 509.
31. Spirin, Y. L.; Gantmakher, A. R.; Medvedev, S. S., *Dokl. Akad. Nauk.* **1962**, 146, 368.
32. Spirin, Y. L.; Arest-Yakubovich, A. A.; Polyakov, D. K.; Gantmakher, A. R.; Medvedev, S. S., *J. Polymer Sci.* **1962**, 58, 1181.
33. Fetters, L. J.; Huang, J. S.; Young, R. N., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1996**, 34, 1517.
34. Bywater, S., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 1065.
35. Szwarc, M., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 873.
36. Bywater, S., In *Comprehensive Chemical Kinetics*, Elsevier, Ed. Amsterdam, 1976; Vol. 15, p 1.
37. Bywater, S.; Worsfold, D. J., *J. Polymer Sci.* **1962**, 58, 571.
38. Spach, G.; Levy, M.; Szwarc, M., *J. Chem. Soc.* **1962**, 355.
39. Barriac, J.; Fontanille, M.; Sigwalt, P., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 4487.
40. Kern, W. J.; Anderson, J. N.; Adams, H. E.; Bouton, T. C.; Bethea, T. W., *J. Appl. Polym. Sci.* **1972**, 16, 3123.

41. Viola, G. T.; Bortolotti, M.; Zazzetta, A., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1996**, 34, 13.
42. Catala, J. M.; Brossas, J.; Villé, B.; Fontanille, M., *C. R. Acad. Sc. Paris, Série C* **1977**, 285, 417.
43. Schué, F.; Aznar, R.; Sledz, J.; Nicol, P., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, 67, 213.
44. Arest-Yakubovich, A. A.; Litvinenko, G. I., *Prog. Polymer Sci.* **1996**, 21, 335.
45. Gatzke, A. L., *J. Polymer Sci. Part A-1* **1969**, 7, 2281.
46. Priddy, D. B.; Pirc, M., *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, 37, 393.
47. Wang, L. S.; Favier, J. C.; Sigwalt, P., *Polym. Com.* **1989**, 30, 248.
48. Auguste, S. Thesis. University of Bradford, 1992.
49. Worsfold, D. J.; Bywater, S., *Macromolecules* **1972**, 5, 393.
50. Morton, M.; Pett, R. A.; Fellers, J. F., In *IUPAC Symposium on Macromolecules*, Tokyo/Kyoto, 1966; Vol. 1, p 69.
51. Worsfold, D. J.; Bywater, S., *Can. J. Chem.* **1964**, 42, 2884.
52. Sinn, H.; Patat, F., *Angew. Chem.* **1963**, 75, 805.
53. Szwarc, M., *Macromolecules* **1982**, 15, 1449.
54. Young, R. N.; Fetters, L. J.; Huang, J. S.; Krishnamoorti, R., *Polymer Int.* **1994**, 33, 217.
55. Bywater, S., *Polymer Int.* **1995**, 38, 325.
56. Morton, M.; Bostick, E. E.; Livigni, R.; Fetters, L. J., *J. Polymer Sci. Part A* **1963**, 1, 1735.
57. Johnson, A. F.; Worsfold, D. J., *Makromol. Chem.* **1965**, 85, 273.
58. Alvarino, J. M.; Bello, A.; Guzman, G. M., *Eur. Polym. J.* **1972**, 8, 53.
59. Morton, M.; Ells, F. R., *J. Polymer Sci.* **1962**, 61, 25.
60. Busson, R.; VanBeylen, M., *Macromolecules* **1977**, 10, 1320.
61. Evans, A. G.; George, D. B., *J. Chem. Soc.* **1961**, 4653.
62. Laita, Z.; Szwarc, M., *Macromolecules* **1969**, 2, 412.
63. Quirk, R. P.; Lee, B., *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 1719.
64. Zune, C.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Werkhoven, T.; Lugtenburg, J., *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 460.
65. Yamagishi, A.; Szwarc, M., *Macromolecules* **1978**, 11, 504.
66. Hatada, K.; Ute, K.; Tanaka, K.; Kitayama, T.; Okamoto, Y., In *Recent advances in anionic polymerization*, Elsevier: New York, 1987; p 195.
67. Kitayama, T.; Shinosaki, T.; Sakamoto, T.; Yamamoto, M.; Hatada, K., *Makromol. Chem.* **1989**, 15, 167.
68. Schlaad, H.; Müller, A. H. E., *Macromol. Symp.* **1996**, 107, 163.
69. Schlaad, H.; Schmitt, B.; Müller, A. H. E.; Jüngling, S.; Weiss, H., *Macromolecules* **1998**, 31, 573.
70. Hatada, K.; Kitayama, T.; Fumikawa, K.; Ohta, K.; Yuki, H., In *Anionic Polymerization. Kinetics, Mechanisms and Synthesis*, Washington, D. C., 1981; Vol. ACS Symposium Series 166, p 327.
71. Wiles, D. M.; Bywater, S., *Trans. Faraday Soc.* **1965**, 61, 150.
72. Anderson, B. C.; Andrews, G. D.; Arthur, P.; Jacobson, H. W.; Melby, L. R.; Playtis, A. J.; Sharkey, W. H., *Macromolecules* **1981**, 14, 1599.
73. Gerner, F. J.; Höcker, H.; Müller, A. H. E., *Eur. Polym. J.* **1984**, 20, 349.
74. Baskaran, D., *Prog. Polymer Sci.* **2003**, 28, 521.
75. Freyss, D.; Rempp, P.; Benoit, H., *Polym. Lett.* **1964**, 2, 217.
76. Auschra, C.; Stadler, R., *Polym. Bull.* **1993**, 30, 257.
77. Navarro, C.; Marcarian, X.; Vuillemin, B., *Macromol. Symp.* **1998**, 132, 263.

78. Yu, J. M.; Buboïs, P.; Jérôme, R., *Macromolecules* **1997**, 30, 4984.
79. Yu, J. M.; Dubois, P.; Teyssié, P.; Jérôme, R., *Macromolecules* **1996**, 29, 6090.
80. Lochmann, L.; Lim, D., *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 9.
81. Lochmann, L.; Rodova, M.; Trekoval, J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1974**, 12, 2091.
82. Schmitt, B.; Stauf, W.; Müller, A. H. E., *Macromolecules* **2001**, 34, 1551.
83. Varshney, S.; Jacobs, C.; Hautekeer, J. P.; Bayard, P.; Jérôme, R.; Fayt, R.; Teyssié, P., *Macromolecules* **1991**, 24, 4997.
84. Ando, I.; Chujo, R.; Nishioka, A., *Polym. J.* **1970**, 1, 609.
85. Fontoura, J. M. R.; Santos, A. F.; Silva, F. M.; Lenzi, M. K.; Lima, E. L.; Pinto, J. C., *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 90, 1273.
86. Cherfi, A.; Févotte, G., *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1188.
87. Cherfi, A.; Févotte, G.; Novat, C., *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 85, 2510.
88. Vieira, R. A. M.; Sayer, C.; Lima, E. L.; Pinto, J. C., *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84, 2670.
89. Reis, M. M.; Araujo, P. H. H.; Sayer, C.; Giudici, R., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 7243.
90. Long, T. E.; Liu, H. Y.; Schell, B. A.; Teegarden, D. M.; Uerz, D. S., *Macromolecules* **1993**, 26, 6237.
91. Lanzendörfer, M. G.; Schmalz, H.; Abetz, V.; Müller, A. H. E., *Polym. Preprs.* **2001**, 42, 329.
92. Schmalz, H.; Lanzendörfer, M. G.; Abetz, V.; Müller, A. H. E., *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 1056.
93. Schilli, C.; Lanzendörfer, M. G.; Müller, A. H. E., *Macromolecules* **2002**, 35, 6819.
94. Puskas, J. E.; Lanzendörfer, M. G.; Pattern, W. E., *Polym. Bull.* **1998**, 40, 55.
95. Storey, R. F.; Donnalley, A. B.; Maggio, T. L., *Macromolecules* **1998**, 31, 1523.
96. Puskas, J. E.; Lanzendörfer, M. G., *Macromolecules* **1998**, 31, 8684.
97. Michel, A. J.; Puskas, J. E.; Brister, L. B., *Macromolecules* **2000**, 33, 3518.
98. Paulo, C.; Puskas, J. E.; Angepat, S., *Macromolecules* **2000**, 33, 4634.
99. Puskas, J. E.; Shaikh, S., *Macromol. Symp.* **2004**, 215, 231.
100. Storey, R. F.; Donnalley, A. B., *Macromolecules* **1999**, 32, 7003.
101. Storey, R. F.; Donnalley, A. B., *Macromolecules* **2000**, 33, 53.
102. Storey, R. F.; Maggio, T. L., *Macromolecules* **2000**, 33, 681.
103. Shaikh, S.; Puskas, J. E.; Kaszas, G., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 4084.
104. Williamson, D. T.; Elman, J. F.; Madison, P. H.; Pasquale, A. J.; Long, T. E., *Macromolecules* **2001**, (34), 2108.
105. Williamson, D. T.; Buchanan, T. D.; Elkins, C. L.; Long, T. E., *Macromolecules* **2004**, 37, 4505.
106. Pasquale, A. J.; Long, T. E., *Macromolecules* **1999**, 32, 7954.
107. Pasquale, A. J.; Long, T. E., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 216.
108. Lizotte, J. R.; Erwin, B. M.; Colby, R. H.; Long, T. E., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 583.
109. Lizotte, J. R.; Long, T. E., *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 692.
110. Pasquale, A. J.; Allen, R. D.; Long, T. E., *Macromolecules* **2001**, (34).
111. Pasquale, A. J.; Long, T. E., *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92, 3240.
112. Hua, H.; Rivard, T.; Dubé, M. A., *Polymer* **2004**, 45, 345.
113. Hua, H.; Dubé, M. A., *Polymer* **2001**, 42, 6009.
114. Hua, H.; Dubé, M. A., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 1860.
115. Matsumoto, A.; Otaka, T.; Aota, H., *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 607.

116. Kappler, B.; Tuchbreiter, A.; Faller, D.; Liebetraut, P.; Horbelt, W.; Timmer, J.; Honerkamp, J.; Mülhaupt, R., *Polymer* **2003**, 44, (6179-6186).
117. Hackmann, M.; Rieger, B., *Macromolecules* **2000**, 33, 1524.
118. Amari, T.; Ozaki, Y., *Macromolecules* **2001**, 34, 7459.
119. Hofmann, M.; Puskas, J. E.; Weiss, K., *Europ. Polym. J.* **2002**, 38, 19.
120. Messman, J. M.; Storey, R. F., *Polym. Preprs.* **2002**, 43, 948.
121. Mullen, B. D.; Tang, C. N.; Storey, R. F., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 1978.
122. Allmendinger, M.; Eberhardt, R.; Luinstra, G.; Rieger, B., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5646.
123. Allmendinger, M.; Zintl, M.; Eberhardt, R.; Luinstra, G.; Molnar, F.; Rieger, B., *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 971.
124. Darensbourg, D. J.; Yarbrough, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6335.
125. Darensbourg, D. J.; Yarbrough, J. C.; Ortiz, C.; Fang, C. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7586.
126. Favier, J. C.; Sigwalt, P.; Fontanille, M., *Eur. Polym. J.* **1974**, 10, 717.
127. Bhattacharyya, D. N.; Lee, C. L.; Smid, J.; Szwarc, M., *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 612.
128. Quirk, R. P.; Yoo, T.; Lee, Y.; Kim, J.; Lee, B., *Adv. Polym. Sci.* **2000**, 153, 67.
129. Wang, J. S.; Jérôme, R.; Bayard, P.; Patin, M.; Teyssié, P.; Vuillemin, B.; Heim, P., *Macromolecules* **1994**, 27, 4635.
130. Maurer, A.; Marcarian, X.; Müller, A. H. E.; Navarro, C.; Vuillemin, B., *Polym. Prep.* **1997**, 38, 467.
131. Zgonnik, V.; Melenevskaya, E.; Kever, J.; Litvinova, L.; Khachaturov, A.; Terentieva, I., *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 85.
132. Tsvetanov, C. B.; Petrova, D. T.; Li, P. H.; Panayotov, I. M., *Eur. Polym. J.* **1978**, 14, 25.
133. Quirk, R. P.; Pickel, J. M.; Arnould, M. A.; Wollyung, K. M.; Wesdemiotis, C., *Macromolecules* **2006**, 39, 1681.
134. Suffert, J., *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 509.