

Polymérisation Anionique du Sulfure de Propylène

Par SYLVIE BOILEAU, GEORGES CHAMPETIER et PIERRE SIGWALT

Dédié au Prof. Dr. Dr. h.c. K. ZIEGLER à l'occasion de son 65ième anniversaire

(Eingegangen am 1. August 1963)

RÉSUMÉ:

Il est possible d'obtenir des « polymères vivants » en polymérisant le sulfure de propylène par le naphthalène sodium en solution dans le tétrahydrofuranne. Les polysulfures de propylène obtenus par cette méthode présentent une distribution des masses moléculaires très resserrée. L'oxydation des extrémités thiolates peut être évitée en traitant ces polymères vivants par le 1-chlorométhyl-naphthalène; ceci permet aussi d'effectuer des dosages spectrophotométriques des groupements terminaux.

ZUSAMMENFASSUNG:

Bei der Polymerisation von Propylensulfid mit Naphthalinnatrium in Tetrahydrofuran entstehen lebende Polymere. Die so erhaltenen Polypropylensulfide besitzen eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung. Die Oxydation der Thiolendgruppen kann vermieden werden, indem man die lebenden Polymeren mit 1-Chlormethylnaphthalin behandelt. Dies erlaubt gleichzeitig eine spektrophotometrische Bestimmung der Endgruppen.

Introduction

On sait depuis longtemps que les épisulfures donnent des polymères en présence de réactifs acides ou basiques. Mais jusqu'à présent, les masses moléculaires obtenues étaient très faibles; elles ne dépassaient pas 1.000 pour le sulfure d'éthylène¹⁾. MARVEL et WEIL²⁾ ont obtenu des polymères visqueux avec le sulfure de propylène. Comme ces différents auteurs, nous avons trouvé que les initiateurs anioniques conduisaient à des polymères de plus haute masse moléculaire que les initiateurs cationiques. Ceci nous a conduits à étudier la polymérisation des épisulfures par le naphthalène sodium, en solution dans le tétrahydrofuranne.

Nous avons montré précédemment que le sulfure d'éthylène donne des polymères fortement cristallins, insolubles à la température ordinaire dans les solvants organiques⁴⁾, ce qui rend difficile la détermination précise des masses moléculaires. Cependant, les points de fusion de ces polysulfures sont plus élevés que ceux indiqués auparavant, ce qui est dû à leurs masses moléculaires bien plus grandes.

Le polysulfure de propylène de haut poids moléculaire est soluble dans les éthers cycliques, les dérivés chlorés et les hydrocarbures aromatiques. Pour cette raison, nous avons approfondi l'étude de la polymérisation de ce monomère, et les résultats font l'objet de la présente communication.

Nous avons appliqué les techniques opératoires utilisées pour la polymérisation anionique sans réaction de terminaison des monomères vinyliques et de l'oxyde d'éthylène. Nous avons montré que le sulfure de propylène pouvait donner, lui aussi, des polymères «vivants». A la différence de l'oxyde de propylène, les réactions de transfert au monomère ne se produisent pas. Nous avons comparé les masses moléculaires théoriques et les masses expérimentales obtenues par diverses méthodes, en particulier par dosage spectrophotométrique des groupements terminaux.

Partie expérimentale

Toutes les polymérisations ont été effectuées sous vide poussé, dans un appareil en pyrex, scellé et soigneusement dégazé, exempt de rodages. La purification et le stockage du monomère, du solvant et de l'initiateur sont réalisés dans des appareils entièrement scellés que l'on conserve à -30°C .

1. Purification du monomère

Le sulfure de propylène a été préparé par action du thiocyanate de potassium sur le carbonate de propylène³⁾. Nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse pour examiner la pureté du monomère. Dans un échantillon obtenu après une distillation simple, il reste environ 0,25 % de sulfure d'éthylène et quelques dix millièmes d'une impureté lourde (sans doute du carbonate de propylène). Une distillation sur colonne à bande tournante permet d'éliminer environ la moitié du sulfure d'éthylène et de faire disparaître l'impureté lourde. C'est cette fraction purifiée qui est distillée sur hydrure de calcium, puis sur deux films de sodium dans un appareil entièrement scellé sous vide, déjà décrit⁵⁾. Le monomère est recueilli dans des tubes gradués au $\frac{1}{20}$ de ml., munis de joints fragiles. Ces dernières purifications sous vide ont pour but d'éliminer les traces d'eau; d'autre part, on constate que le sulfure d'éthylène a disparu, vraisemblablement par suite de sa polymérisation beaucoup plus rapide que celle du sulfure de propylène. Il est impossible de le décélér, même en utilisant la sensibilité maxima du chromatographe.

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil PERKIN-ELMER (support utilisé: chromosorb W 30/60. La phase stationnaire qui nous a donné le meilleur résultat est le dinonyl phtalate à 40 %).

2. Purification du solvant

Le tétrahydrofurane est purifié plusieurs fois sur naphthalène sodium dans un appareil déjà décrit⁵⁾.

3. Préparation de l'initiateur

FONTANILLE a apporté quelques modifications à l'appareil utilisé précédemment⁵⁾. La préparation de l'initiateur se fait dans deux appareils successifs I et II. L'initiateur est

purifié dans l'appareil I, et ensuite distribué dans des tubes gradués grâce à l'appareil II, analogue à celui décrit par WENGER⁶⁾ (v. fig. 1).

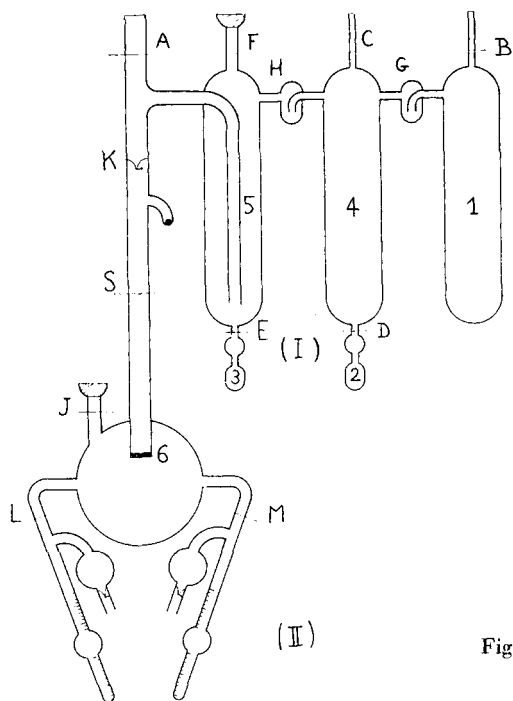


Fig. 1

On commence par fermer en A l'appareil I après l'avoir lavé et séché. Le tétrahydrofurane, purifié au préalable, est introduit par distillation en 1 sur du naphthalène et des morceaux de sodium. On introduit d'autre part du sodium en 2 et 3. Après formation de naphthalène sodium en 1, la solution est dégazée puis congelée dans l'azote liquide. On scelle en B et en C, et forme ensuite en 4 et en 5 un film de sodium distillé à partir de 2 et de 3. L'appareil est scellé en D, E et F et le solvant est distillé de 1 en 4 ou la coloration verte du naphthalène sodium se forme instantanément, par suite de l'entraînement du naphthalène. On scelle en G. La solution d'initiateur est à nouveau purifiée d'une manière semblable sur le film formé en 5. On scelle alors l'appareil en H.

Cet appareil contenant le naphthalène sodium est sondé en S sur l'appareil distributeur II. Après dégazage des parois sous vide poussé, on scelle en J et on casse le joint fragile K. La solution d'initiateur s'écoule dans l'appareil par siphonage au travers d'un verre fritté 6 qui retient les particules de sodium. Cette solution est distribuée dans 8 tubes gradués munis de joints fragiles. Chaque tube est scellé en L, M, etc.; pendant cette opération, on maintient le contenu des tubes à $-78^{\circ}\text{C}.$, afin d'éviter une légère décomposition du solvant à l'endroit des scellements. L'emploi de tubes gradués de ce type permet d'utiliser un volume quelconque d'initiateur pour l'amorçage.

Le dosage d'un tube d'initiateur permet de connaître la concentration en naphthalène sodium de chacun des tubes.

4. Dosage de l'initiateur

Nous avons utilisé deux méthodes :

a) Un dosage acidimétrique du naphthalène sodium transformé en soude permet de connaître la quantité globale de naphthalène sodium et de soude éventuellement contenue dans l'initiateur.

b) La réaction de l'initiateur avec le bromure d'éthyle, à la température ordinaire donne du bromure de sodium qui est dosé par la méthode de VOLHARD. Le bromure d'éthyle ne réagit pas avec la soude qui aurait pu se former lors de la préparation de l'initiateur. Cette deuxième méthode permet ainsi de connaître la quantité exacte de naphthalène sodium présente. Une comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes permet d'obtenir la quantité de soude par différence. Il était très important ici de connaître la proportion de soude contenue dans un tube d'initiateur, car la soude est elle aussi un catalyseur de polymérisation des episulfures.

Nous avons effectué plusieurs dosages sur une série de tubes d'initiateurs et nous avons trouvé une concordance des résultats à 1 % près. Nous avons donc estimé que la quantité de soude dans l'initiateur était négligeable car la précision des dosages est du même ordre de grandeur.

La figure 2 représente l'appareil utilisé pour le dosage de l'initiateur par le bromure d'éthyle.

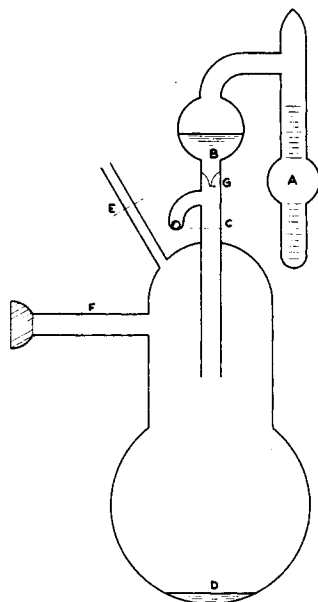


Fig. 2

Après avoir noté le volume de la solution d'initiateur contenue dans le tube A, on fait passer cette solution dans la boule B. Puis on soude ce tube sur un vase réactionnel en C. On introduit en D du bromure d'éthyle fraîchement distillé sur hydrure de calcium. On scelle l'appareil en E, on dégaze le bromure d'éthyle et on le congèle dans l'azote liquide. Puis on scelle en F. On casse le joint fragile G ; les vapeurs de bromure d'éthyle décolorent

instantanément le naphthalène sodium. La solution s'écoule ensuite en D. Après évaporation du tétrahydrofuranne et du bromure d'éthyle en excès, le bromure de sodium est dosé par la méthode de VOLHARD.

5. Réactifs de terminaison des polysulfures «vivants»

Au début de notre travail, nous avons mis en communication avec l'air les solutions de polysulfures «vivants». Nous avons constaté que les fonctions thiolates terminales s'oxydaient très rapidement en formant des liaisons disulfures, ce qui entraîne un très fort accroissement des masses moléculaires. Par la suite, nous avons fait réagir l'acide chlorhydrique ou le 1-chlorométhyl-naphthalène sur les extrémités des chaînes macromoléculaires. Le premier donne des fonctions thiol moins oxydables. Le second conduit à la fixation de groupements naphtyl 1-méthyl $-\text{CH}_2$ en bouts des chaînes. Ces réactifs sont stockés



dans des tubes munis de joints fragiles après avoir été dégazés et scellés sous vide poussé.

a) Nous avons utilisé une solution d'acide chlorhydrique dans un mélange eau-tétrahydrofuranne.

b) Le 1-chlorométhyl-naphthalène employé a été redistillé au préalable sous pression réduite. Les tubes contenant ce composé sont stockés à l'abri de la lumière afin d'éviter une décomposition photochimique rapide.

6. Polymérisation

La figure 3 représente l'appareil de polymérisation.

Nous avons soudé sur cet appareil les différents tubes contenant le monomère (B et C), l'initiateur (D), le solvant (E) et les réactifs de terminaison des chaînes (F, G et H).

Le récipient de polymérisation A est plongé dans un vase DEWAR transparent à fond plat M qui permet d'utiliser un barreau aimanté recouvert de verre K et un agitateur magnétique N. Il est en communication avec le vide d'une pompe à diffusion par le rodage l. Après un dégazage des parois durant plusieurs heures, avec chauffage à la flamme, l'appareil est scellé en L sous un vide de l'ordre de 10^{-5} mm. de mercure. On casse le joint fragile e du solvant; ainsi la pression à l'intérieur du vase réactionnel est égale à la tension de vapeur du tétrahydrofuranne à la température ordinaire. On casse alors le joint fragile d et la solution de naphthalène sodium s'écoule dans l'appareil par un tube plongeant. Les parois de ce tube sont rincées en faisant distiller du tétrahydrofuranne le long du parcours de la solution d'initiateur. On distille ensuite le solvant en refroidissant le vase à polymérisation dans un mélange alcool-carboglace. Lorsque la distillation est terminée, on scelle l'appareil en O.

On introduit alors le monomère en phase gazeuse par distillation en cassant le joint fragile b ou c et en maintenant une agitation énergique grâce au barreau aimanté K. L'amorçage de la polymérisation est réalisé vers -70°C . La décoloration de la solution verte de naphthalène sodium est instantanée. Le sulfure de propylène est distillé en tièrement à cette température. Nous n'avons jamais constaté de polymérisation au-dessous de 0°C . On laisse la solution se réchauffer et le sulfure de propylène se polymérise aux environs de la température ordinaire. Au bout d'une heure, le rendement en polymère est quantitatif; on fait une prise de la solution en versant le volume désiré dans l'ampoule J par exemple, et l'on rince l'endroit à sceller P en faisant distiller du tétrahydrofuranne qui dissout la mince couche de polymère déposée sur les parois. On scelle en P après avoir

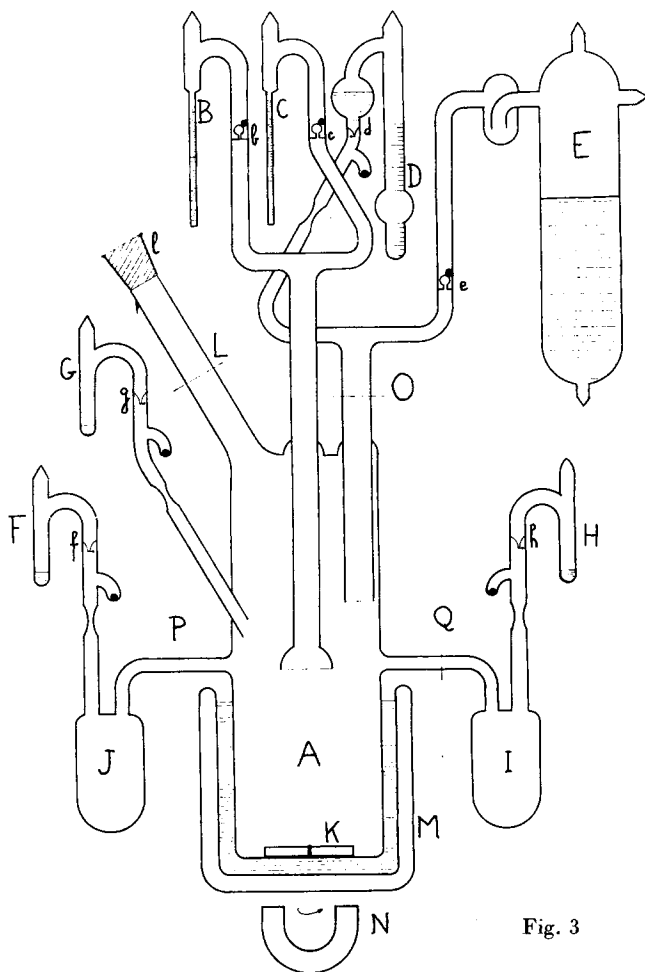


Fig. 3

refroidi les deux parties A et J à -78°C . On casse ensuite le joint fragile f, ce qui permet d'introduire l'agent de terminaison dans la solution de polymère contenue dans J.

Une nouvelle quantité de monomère peut être introduite par distillation en cassant le joint fragile c. Il est possible de faire une prise de la solution une fois la polymérisation achevée. Les joints fragiles h et g permettent d'introduire les réactifs de terminaison des polymères. Les solutions sont ensuite versées dans du méthanol et les polysulfures sont séchés sous vide poussé.

Cet appareil peut servir également à l'étude des copolymérisations si les ampoules B et C contiennent des monomères différents.

7. Analyse des polymères

Nous avons déterminé les masses moléculaires des polysulfures de propylène par différentes méthodes:

a) *Diffusion de lumière*: Le solvant utilisé est le benzène dans lequel l'incrément d'indice dn/dc a une valeur convenable

$$(dn/dc = 0,0935 \pm 0,0015 \text{ à } 25^\circ\text{C}.)$$

Les mesures ont été effectuées sur un appareil SOFICA. Les masses moléculaires moyennes en poids sont déterminées en traçant les diagrammes de ZIMM.

b) *Dosage spectrophotométrique des groupements terminaux*: Nous avons fait réagir le 1-chlorométhylnaphtalène sur certains échantillons. L'excès de réactif (200 fois la quantité stoechiométrique) est éliminé par dissolutions du polymère dans le chloroforme et précipitations répétées par le méthanol jusqu'à ce qu'on obtienne une absorption constante des solutions chloroformiques de polysulfure dans l'ultra-violet.

Les mesures ont été faites sur un spectrophotomètre CARY 15.

c) *Osmométrie*. Nous avons fait des mesures sur un échantillon en utilisant le benzène comme solvant. L'osmomètre employé est du type PINNER et STABIN équipé d'une membrane «Pecel 600 Grade». L'erreur est au maximum égale à 5% pour des échantillons isomoléculaires.

Résultats expérimentaux et discussion

1. Existence des polymères «vivants»

Lorsqu'on polymérise le sulfure de propylène par le naphthalène sodium, on constate que la décoloration de l'initiateur par réaction avec le monomère se produit instantanément dès $-70^\circ\text{C}.$; mais la réaction de propagation ne se produit qu'à la température ordinaire. Le rendement en polysulfure est quantitatif au bout d'une heure environ. Nous avons montré que le sulfure de propylène donnait des polymères «vivants», c'est à dire que les extrémités des macromolécules demeurent actives et qu'il n'y a pas de réactions de transfert au monomère. Si l'on ajoute une nouvelle quantité de monomère, la masse moléculaire croît proportionnellement à cette quantité. Ceci a été vérifié en polymérisant une certaine quantité de sulfure de propylène et en isolant une partie de la solution. Ensuite, nous avons ajouté une nouvelle quantité de monomère à la solution restante. Les masses moléculaires de ces deux polymères ont été mesurées et comparées aux masses théoriques.

Le naphthalène sodium a été utilisé comme initiateur de la polymérisation anionique du styrolène par SZWARC en 1956⁷⁾. SZWARC et ses collaborateurs ont montré qu'il n'y avait pas de réaction de terminaison, que la masse moléculaire croissait par une nouvelle addition de monomère et que le degré de polymérisation moyen en nombre était donné par la relation suivante

$$\overline{DP}_n = \frac{[M]}{\frac{1}{2} [C]} \quad (1)$$

dans laquelle $[M]$ et $[C]$ représentent les concentrations molaires du monomère et de l'initiateur. Dans le cas des monomères vinyliques, l'amorçage résulte d'un transfert électronique suivi d'une dimérisation des ions radicaux formés et d'une réaction de propagation sur des bicarb-anions.

Si la polymérisation anionique des composés vinyliques par le naphthalène sodium ou des composés d'addition analogues a été, et continue d'être très étudiée, il n'existe que très peu de travaux sur l'emploi de ces initiateurs dans la polymérisation des hétérocycles.

MORTON et ses collaborateurs⁸⁾ ont signalé la polymérisation de l'octaméthyltétrasiloxane et de l'oxyde d'éthylène par le naphthalène sodium.

RICHARDS et SZWARC⁹⁾ ont indiqué, à la même époque, la possibilité de formation de copolymères séquencés styrolène-oxyde d'éthylène. Ces auteurs ont proposé un mécanisme pour la polymérisation de l'oxyde d'éthylène par le naphthalène sodium. L'étude a été approfondie par DUDEK¹⁰⁾ qui aboutit aux mêmes conclusions. D'après la stoechiométrie de la réaction, il faut deux moles d'initiateur pour former une macromolécule. Une étude spectrophotométrique dans l'ultra-violet prouve l'existence d'une molécule de dihydronaphthalène par macromolécule. Des produits intermédiaires de la réaction ont pu être isolés en faisant réagir des quantités équivalentes de naphthalène sodium et d'oxyde d'éthylène.

Dans ce type de polymérisation, le degré de polymérisation moyen en nombre est donné par la relation (1). Dans le cas du sulfure de propylène, on peut envisager soit un mécanisme voisin, soit une réaction par transfert électronique analogue à celle des monomères vinyliques. Mais dans les deux cas, la relation (1) donne le degré de polymérisation.

Nous avons donc calculé toutes les masses moléculaires moyennes en nombre théoriques obtenues en utilisant cette équation. En tenant compte de l'erreur sur les dosages et sur les volumes, la précision est de 4 % pour les polymères obtenus au bout de la première addition et de 8 % pour ceux qui proviennent d'une nouvelle addition de monomère à une solution de polysulfure de propylène.

Nous avons également déterminé par diffusion de la lumière les masses moléculaires moyennes en poids de ces polymères.

Le Tableau 1 indique les résultats de deux expériences dans lesquelles les échantillons A représentent les polymères obtenus après une première addition de monomère. Les échantillons B sont les polysulfures obtenus après une nouvelle addition de monomère aux solutions de polymère A. Nous constatons une bonne concordance entre les masses moléculaires calculées et mesurées.

Tableau 1. Les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids des polymères du sulfure de propylène. A = polymères obtenus après une première addition de monomère. B = polysulfures de propylène obtenus après une nouvelle addition de monomère aux solutions de A

Expériences	Echantillons	\bar{M}_n calculé	\bar{M}_p
HP III	A	113.000	123.000
	B	174.000	190.000
HP VI	A	129.000	147.000
	B	315.000	320 000

2. Isomolécularité des polymères

La distribution des masses moléculaires dépend essentiellement du rapport des vitesses d'amorçage et de propagation. Un polymère sera sensiblement isomoléculaire si toutes les macromolécules commencent à croître en même temps, ce qui est réalisé si la vitesse d'amorçage est très grande vis-à-vis de la vitesse de propagation. D'autre part, il faut évidemment que la dépolymérisation soit négligeable pendant la durée de la réaction. Ces conditions se trouvent réalisées dans notre système pour lequel nous pouvons réaliser l'amorçage à une température suffisamment basse pour que la propagation soit négligeable et ensuite élever la température pour que la polymérisation se produise.

Tableau 2. L'indice d'hétérogénéité des polymères du sulfure de propylène

Echantillons	\bar{M}_n théorique	\bar{M}_p	$\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_{n_{th.}}}$
HP I A	79.000	95.000	1,20
HP II A	180.000	192.000	1,06
HP III A	113.000	123.000	1,09
HP III B	174.000	190.000	1,09
HP III C	174.000	186.000	1,06
HP IV A	73.000	89.000	1,22
HP IV B	257.000	254.000	0,99
HP V A	230.000	241.000	1,05
HP VI A	129.000	147.000	1,14
HP VI B	315.000	320.000	1,02
HP VI C	315.000	294.000	0,93

Le Tableau 2 résume différentes mesures faites sur quelques polymères. Nous avons calculé l'indice d'hétérogénéité

$$\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_{n_{th.}}}$$

dans chacun des cas, et nous constatons qu'il est toujours voisin de l'unité. En fait, l'indice d'hétérogénéité réel des polymères devrait être obtenu en faisant le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids du polymère à la masse moléculaire moyenne en nombre réelle et non théorique. Et cette masse réelle doit être toujours légèrement supérieure à la masse théorique par suite de la présence de traces d'impuretés. Il en résulte que les indices calculés ici sont certainement légèrement supérieurs aux indices réels.

Ceci a été vérifié par une mesure directe par osmométrie de la masse moléculaire moyenne en nombre de l'échantillon HP VI A. On obtient les résultats suivants :

Tableau 3. La comparaison de l'indice d'hétérogénéité théorique et réel

	$\bar{M}_{n_{th.}}$	$\bar{M}_{n_{os.}}$	\bar{M}_p	$\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_{n_{th.}}}$	$\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_{n_{os.}}}$
HP VI A	129.000	131.000	147.000	1,14	1,12

Nous pouvons remarquer que cette polymerisation a été effectuée sur une quantité assez importante de monomère (10 g) et que l'échantillon obtenu ne présente pas une très bonne isomolécularité.

3. Réactions des groupements terminaux des polysulfures

Nous avons constaté la grande sensibilité des fonctions thiolates à l'oxydation, en milieu basique. Ceci a été vérifié de la façon suivante: nous avons divisé une solution de polysulfure de propylène «vivant» en deux parties. Sur la première partie, nous avons fait réagir le 1-chlorométhyl-naphtalène, qui possède un atome de chlore mobile très réactif et dont le reste de la molécule est un groupement chromophore. Nous avons mis la seconde partie du polymère en contact avec l'air. Nous constatons un accroissement très net de la masse moléculaire de ce deuxième échantillon par suite de la formation de liaisons disulfures entre les macromolécules (v. Tableau 4, exp. HP I et HP II).

Lorsque l'on traite le polymère vivant par l'acide chlorhydrique en milieu eau-tétrahydrofurane, on constate qu'il ne se produit pas d'oxydation des groupements terminaux thiols formés.

Plusieurs essais nous ont montré quelles étaient les conditions optima pour avoir une réaction totale entre les dérivés chlorés et les fonctions thiolates: il faut employer un excès de réactif (200 fois environ la quantité

stoechiométrique) et le laisser réagir pendant vingt quatre heures à la température ordinaire. Un chauffage à des températures supérieures à 70 °C provoque une dégradation des polymères.

Les résultats de quelques expériences sont indiqués dans le Tableau 4.

Tableau 4. Les masses moléculaires moyennes après différentes conditions de terminaison des polymères

Echan- tillons	Conditions de terminaison des polymères	$\overline{M}_{n_{th}}$	\overline{M}_p	$\overline{M}_{n_{u,v}}$
HP I A	chlorométhylnaphtalène à 70 °C. pendant 10 h.	79.000	95.000	86.000
HP I B	air	79.000	250.000	—
HP II A	chlorométhylnaphtalène à froid pendant 24 h.	180.000	192.000	—
HP II B	air	180.000	460.000	—
HP III A	chlorométhylnaphtalène à froid pendant 24 h.	113.000	123.000	156.000
HP III B	idem	174.000	190.000	173.000
HP IV A	chlorométhylnaphtalène à 70 °C. pendant 10 h.	73.000	89.000	—
HP IV B	acide chlorhydrique	257.000	254.000	—
HP V A	idem	230.000	241.000	—
HP V B	chlorométhylnaphtalène à 80 °C. pendant 15 h.	230.000	70.000	—
HP VI A	chlorométhylnaphtalène à froid pendant 24 h.	129.000	147.000	155.000
HP VI B	idem	315.000	320.000	311.000
HP VI C	chlorométhylnaphtalène à 41 °C. pendant 4 h.	315.000	294.000	311.000

Nous avons dosé les groupements terminaux des polysulfures de propylène «vivants» après réaction avec le 1-chlorométhylnaphtalène. Nous avons mesuré l'absorption de ces groupements en éliminant l'absorption provenant de la chaîne de polysulfure proprement dite, dans la région du maximum d'absorption. Pour cela, nous avons mis en solution dans le chloroforme deux quantités égales de polymères: l'un terminé par le 1-chlorométhylnaphtalène (I), l'autre terminé par l'acide chlorhydrique ou par l'air (II) et nous avons effectué des mesures en prenant cette deuxième solution comme solution de référence. On obtient ainsi directement la différence entre le spectre d'absorption du polymère (I) et celui du polymère (II), qui représente le spectre d'absorption des groupements terminaux. Celui-ci présente de grandes analogies avec le spectre du 1-méthylnaphtalène dans le chloroforme. Pour ce dernier dérivé, nous avons trouvé les résultats suivants:

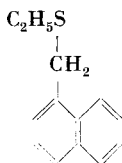
$$\lambda_{\max.}: 284 \text{ m}\mu$$

$$\varepsilon_{\max.}: 6.000$$

Les spectres des groupements terminaux des polysulfures présentent un maximum d'absorption à 287 m μ . Nous avons pris pour ϵ la valeur obtenue pour le 1-méthyl naphthalène.

Nous avons déterminé les masses moléculaires moyennes en nombre de quelques polymères en supposant que les macromolécules comportent un groupe naphthalénique à chaque extrémité. Le 1-chlorométhyl naphthalène doit être exempt d'acide chlorhydrique. D'autre part les résultats des mesures varient au cours du temps car les polysulfures de propylène se dégradent lentement. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 4.

Nous estimons que les erreurs sur la détermination des masses moléculaires par cette méthode sont de l'ordre de 10 %. Il serait en effet préférable de prendre comme référence l'absorption spécifique de l'éthylthio-méthyl 1-naphthalène



pour avoir des résultats parfaitement quantitatifs. La concordance observée dans le Tableau 4 confirme cependant le mécanisme que nous avons envisagé.

Conclusions

Il est possible d'obtenir des polysulfures de propylène de très hauts poids moléculaires par polymérisation de type anionique. On observe la relation habituelle:

$$\overline{\text{DP}}_n = \frac{[\text{M}]}{\frac{1}{2} [\text{C}]}$$

entre les concentrations en monomère et en initiateur et les degrés de polymérisation déterminés par diffusion de la lumière, pression osmotique et dosage des groupements terminaux. Ceci montre que la polymérisation du sulfure de propylène par les composés d'addition du sodium avec les hydrocarbures polycycliques est une polymérisation sans réactions de terminaison et de transfert. Les centres actifs sont stables et peuvent fixer une nouvelle quantité de monomère.

Une caractéristique particulièrement intéressante de cette polymérisation est la possibilité de séparer nettement les étapes de l'amorçage (réalisé à basse température) et de la propagation (qui se produit à la

température ordinaire). Ceci permet d'obtenir aisément des échantillons dont la distribution des masses moléculaires est très resserrée.

Il est aussi possible évidemment de préparer des copolymères séquencés bien définis de ce monomère avec des monomères éthyléniques ou hétérocycliques, et ceci fera l'objet d'une prochaine publication. Les réactions de même type peuvent être aussi réalisées avec d'autres composés hétérocycliques renfermant du soufre.

Nous tenons à remercier Monsieur M. FONTANILLE qui a participé à la mise au point de la technique expérimentale.

- ¹⁾ M. OHTA, A. KONDO et R. OHI, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] **75** (1954) 985.
- ²⁾ C. S. MARVEL et E. D. WEIL, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 61.
- ³⁾ S. BOILEAU et P. SIGWALT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **252** (1961) 882.
- ⁴⁾ S. BOILEAU, J. COSTE, J. M. RAYNAL et P. SIGWALT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **254** (1962) 2774.
- ⁵⁾ G. CHAMPETIER, M. FONTANILLE, A. C. KORN et P. SIGWALT, J. Polymer Sci. **58** (1962) 911.
- ⁶⁾ F. WENGER, Makromolekulare Chem. **37** (1960) 153.
- ⁷⁾ M. SZWARC, M. LEVY et R. MILKOVITCH, J. Amer. chem. Soc. **78** (1956) 2656.
- ⁸⁾ M. MORTON, A. REMBAUM et E. E. BOSTICK, J. Polymer Sci. **32** (1958) 530.
- ⁹⁾ D. H. RICHARDS et M. SZWARC, Trans. Faraday Soc. **55** (1959) 1644.
- ¹⁰⁾ T. J. DUDEK, Thèse Akron (1961).