

ST4/916

THÈSE

Présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'ALGER

En vue de l'obtention du grade

de

DOCTEUR DE SPECIALITE
MENTION CHIMIE MACROMOLECULAIRE

Par

Rachid HARAOUBIA

ETUDE DE LA SYNTHÈSE ET DE LA POLYMERISATION DE MONOMÈRES
DITHIOCARBOXYLIQUES



HAR/32

Soutenue le 6 Juin 1975 devant la commission d'examen

MM. V HERAULT professeur à l'Université d'ALGER

Président

E. MARECHAL professeur à l'I.N.S.C.I. de ROUEN

G. LEVESQUE maître de conférences à l'Université d'ALGER

M. BETTAHAR maître de conférences à l'Université des Sciences et
Techniques d'ALGER

Examineurs

MAITRES DE CONFERENCES

M. M. ABROUK.....	Chimie
M. J. ALTES	Biologie
M. Z. ANDRIAMIRADO	Géologie
M. G. ARDISSON	Chimie
M. G. BARRERE	Physique
M. A. BENHASSAINE	Chimie
Mme. E. BIRO	Mathématique
M. E. BOILEAU	Physique
M. H. BRUDIEUX	Biologie
M. A. CHAUVIN	Mathématique
M. P. CHEVALIER	Chimie
M. S. CHERIFHADJ.....	Physique
M. B. DJEDOUZ	Mathématique
M. A. EL KHATIB	Mathématique
M. A. KANEL	Chimie
M. M. GRANDIS	Mathématique
M. P. GRISVARD	Mathématique
M. C. GUILLEVIN	Mathématique
M. T. HAMMANN	Physique
M. I. HANCU	Chimie
M. I. FLOREA	Mathématique
M. S. IFRIH	Chimie
M. I. ISSA TASSOUH	Chimie
M. H. LADJOUZE	Physique
M. P. LASPERGUES	Géologie
M. G. LEVESQUE	Chimie
M. B. MEKLATI	Chimie
M. C. MEYNADIER	Physique
M. J. OUALID	Physique
M. R. NOURADOY	Physique
M. L. PRIMATCHOUK	Mathématique
M. N. REUS	Physique
M. A. SABRY AFAAF	Physique

M. T. SAYYAH	Géologie
M. D. SIMON	Biologie
M. F. SIMON	Physique
M. A. STAKHI	Mathématiques
M. N. TAKLA	Chimie
M. P. THIEBLEMENT	Physique
M. R. TRUILLET	Géologie
M. G. VITEL	Géologie
M. S. YAHYAOUI	Chimie
M. A. ZIAD	Mathématiques
M. H. ZITOUNI	Mathématiques

A la mémoire de mon père

A ma mère

A mes Parents

A ma femme

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de la Faculté des Sciences d'ALGER (Ecole Nationale Polytechnique) sous la direction de Monsieur Guy LEVESQUE, Maître de Conférences. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde gratitude pour l'aide, les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je remercie vivement Monsieur V. HÉRAULT, Professeur à la Faculté des Sciences d'ALGER, d'avoir bien voulu accepter de présider le Jury de cette thèse et juger ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur E. MARECHAL, Professeur à l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de ROUEN, d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'être venu à ALGER à l'occasion de cette thèse malgré ses nombreuses occupations.

Mes très vifs remerciements vont aussi à Monsieur M. BETTAHAR, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques d'ALGER, qui a accepté de faire partie du Jury et d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier également mes camarades du Laboratoire - et tout particulièrement Monsieur Jean-Claude GRESSIER - pour leur collaboration et leur esprit d'équipe. Mes remerciements vont aussi à Messieurs A. DRAIFI, C. LARFI et O. TELMCUNE, pour leur contribution efficace à la réalisation de ce mémoire.

S O M M A I R E

	Pages
Introduction	1
<u>I</u> - Synthèse des monomères dithiocarboxyliques	10
<u>II</u>- Etude de la Polymérisation des vinyl- dithiobenzoates de méthyle	20
<u>III</u>- Etude de la copolymérisation radicalaire du vinyl-4 dithiobenzoate de méthyle	35
Conclusion	46
Partie expérimentale	48
Références	56

INTRODUCTION

La chimie macromoléculaire a connu un développement rapide au cours des dernières décades en rendant usuels plusieurs types de matériaux nouveaux : caoutchoucs, fibres, thermoplastiques, thermodurcissables, thermostables, etc... Il est admis que les nouveaux polymères qui pourraient être synthétisés désormais ont très peu de chances d'avoir des débouchés industriels portant sur des volumes importants puisque les produits d'accès facile occupent une position solide en raison de leur prix et des techniques acquises. Il peut paraître illusoire de rechercher de nouvelles macromolécules ou de nouveaux types de monomères.

Il existe pourtant plusieurs domaines où de nouveaux polymères pourraient être utiles, mais en quantité bien inférieure à celle des PVC ou des polystyrènes. En effet, il serait intéressant par exemple de :

- prolonger la durée de service des polymères commerciaux,
- rendre biodégradables ces mêmes matériaux lorsque leurs usages sont de courte durée (emballage);
- réaliser des alliages de polymères dont les rares exemples connus montrent l'intérêt particulier; ces alliages ne sont possibles que lorsque une certaine proportion de macromolécules est constituée de segments appartenant aux différents types de polymères présents;
- disposer de matériaux dotés de réactivité chimique sélective de façon à obtenir des réactifs solides régénérables pour la récupération ou l'extraction des produits naturels, toxiques ou coûteux.

Tous ces objectifs peuvent être approchés par une recherche de nouveaux polymères porteurs de groupements fonctionnels adaptés à chaque usage prévisible (ou imprévisible) : absorption de l'ultraviolet solaire, sensibilisateurs, sites de greffage ou de réticulation avec les polymères de gros tonnage.

Parmi les groupes fonctionnels non encore étudiés et susceptibles de recevoir des applications dans la protection des macromolécules contre la dégradation photo-oxydante, il convient de rechercher ceux qui possèdent une absorbance intense au voisinage de 300 nm. En effet, la couche d'ozone atmosphérique arrête presque totalement le rayonnement solaire en dessous de 290 nm et les radiations les plus énergétiques reçues au sol sont comprises entre 290 et 320 nm, ce sont bien sûr les plus actives à catalyser l'oxydation par l'air des macromolécules hydrocarbonées. La protection des polymères (ou au contraire l'accélération de leur dégradation) passe par l'addition de composés susceptibles d'absorber ces rayonnements (ou de les renforcer).

La photo-oxydation qui précède et accompagne la dégradation des macromolécules avec perte de leurs propriétés mécaniques, présente une corrélation étroite avec le flux de rayonnement reçu (1) : la figure 2 montre la variation de vitesse d'apparition des carbonyles C=O dans le polyéthylène au cours d'une année; la figure 1 représente le flux ultra-violet en dessous de 313,2 nm pendant la même période. La similitude de ces courbes a servi à établir le mécanisme de la dégradation photo-oxydante et justifie la recherche de composés absorbeurs d'UV pour stabiliser les polymères.

Figure:1 Flux UV (au dessous de 313,2 nm)
d'après HAWKINS (1)

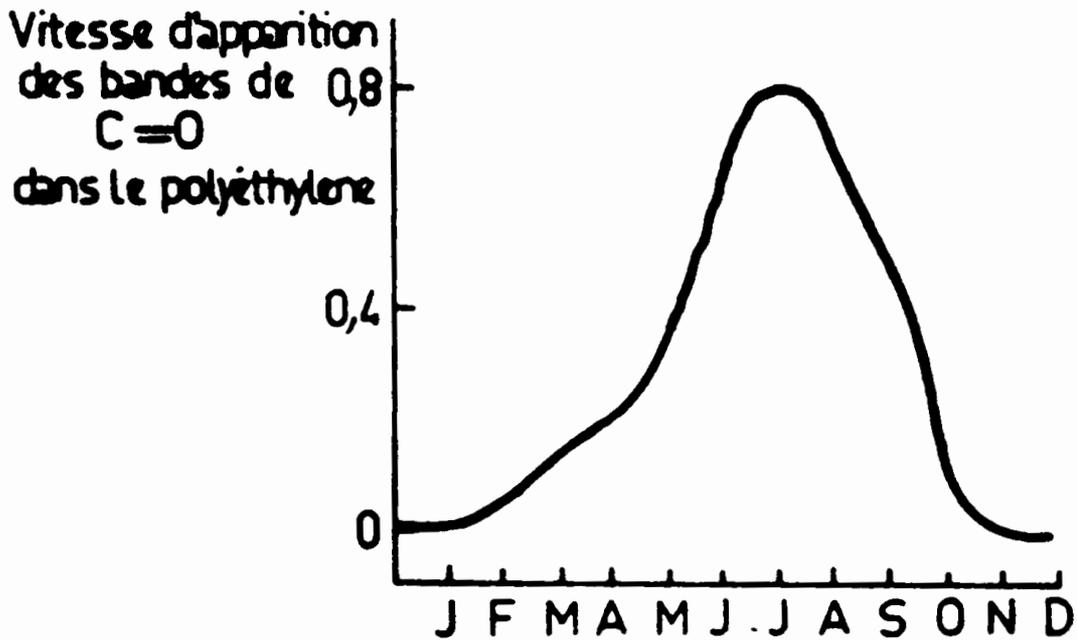
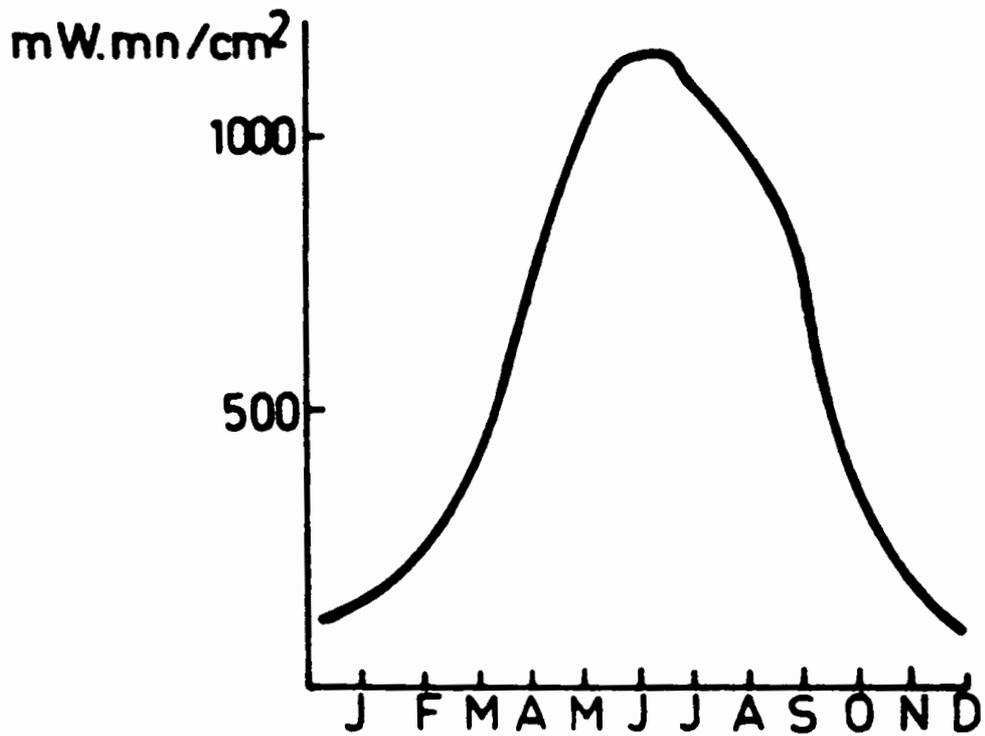
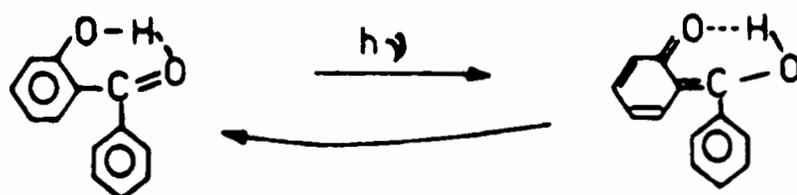


Figure:2 Vitesse de dégradation du polyéthylène d'après
HAWKINS (

Cependant il ne suffit pas qu'un composé absorbe le proche UV pour être utilisable; il faut aussi qu'il réémette l'énergie correspondante sous une forme inactive vis-à-vis des liaisons C-C et C-H. Ainsi les absorbeurs UV les plus employés contiennent presque tous une liaison hydrogène (ortho-hydroxy benzophénone par exemple); l'énergie serait absorbée par le carbonyle et dissipée sous forme thermique lors de la prototropie qui redonne le composé initial à partir de l'état excité (2).



Un inconvénient important de ces absorbeurs UV de faible masse molaire réside dans leur déplacement facile à l'intérieur des polymères. Il semble qu'il serait intéressant de limiter la diffusion sans la supprimer totalement en incorporant le groupe absorbeur à des polymères de masses molaires inférieures à 10 000 si ces polymères sont essentiellement de même nature que le produit à protéger, la solubilité de l'absorbeur serait totale ce qui est rarement le cas et on éviterait les défauts d'aspect et la perte de stabilisant par diffusion vers la surface (sudation).

Les travaux effectués en ce sens par MM. PINAZZI et FERNANDEZ (3) sont encourageants encore que la synthèse des copolymères contenant le motif hydroxy-2 benzophénone soit trop complexe pour faire l'objet d'applications pratiques.

Nous nous sommes intéressés au groupement dithiocarboxylique (acide et ester) qui présente une forte absorbance vers 300 nm et dont les propriétés chimiques permettent en outre d'espérer de nombreuses possibilités de greffage.

Ces réactions rassemblées dans la figure 3 utilisent soit des amines (4), conduisant aux thioamides (réaction "a"), soit des thiols (5) avec échange fonctionnel (réaction "b"). L'addition des acides dithiocarboxyliques sur les alcènes peut se faire de plusieurs façons conduisant soit à des dithioesters (6) (7), soit à des dithiolanes-1,3 (8).

Les composés dithiocarboxyliques sont accessibles à partir des dérivés halogénés (9) ou des nitriles (10) avec des rendements satisfaisants.

Les fonctions dithiocarboxyliques peuvent apparaître de différentes façons dans une chaîne macromoléculaire et plusieurs possibilités sont à l'étude au Laboratoire. La figure 4 rassemble ces différents cas dont nous allons examiner les principaux. Les motifs (I) laissent espérer un greffage des amines et thiols par les réactions "a" et "b", formant soit un motif (IV), soit le motif initial avec R différent. La réaction des amines avec (II) libère le motif (V) porteur du groupe thiol libre (susceptible de donner des greffages radicalaires par transfert de chaîne, etc...) dont quelques exemples sont connus (11).

Figure 3: Principales réactions des groupes dithiocarboxyliques

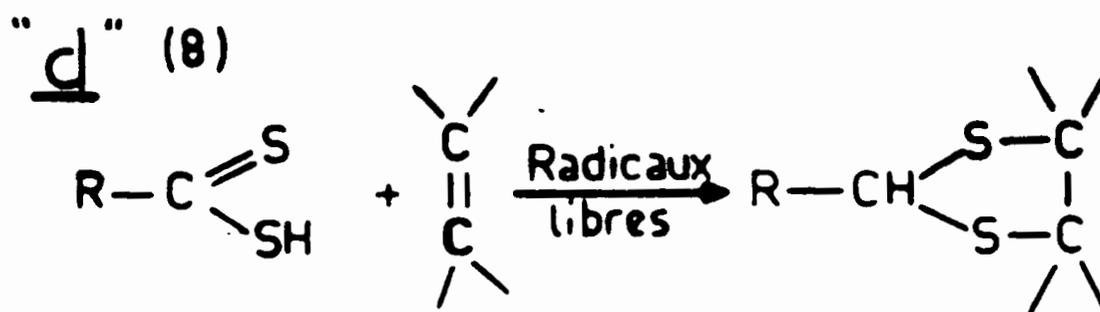
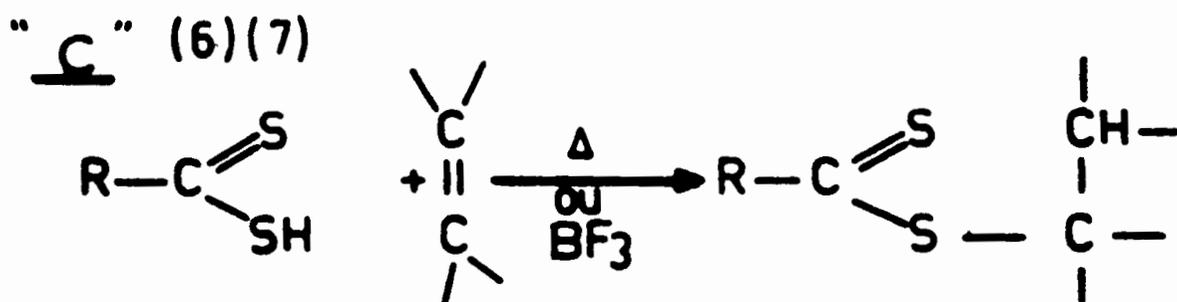
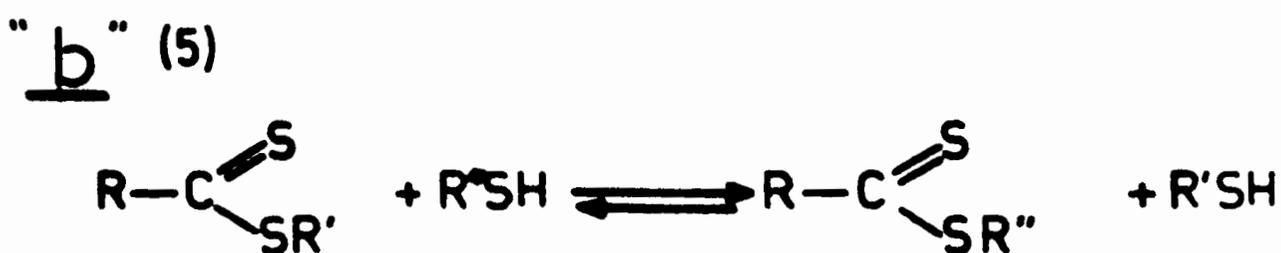
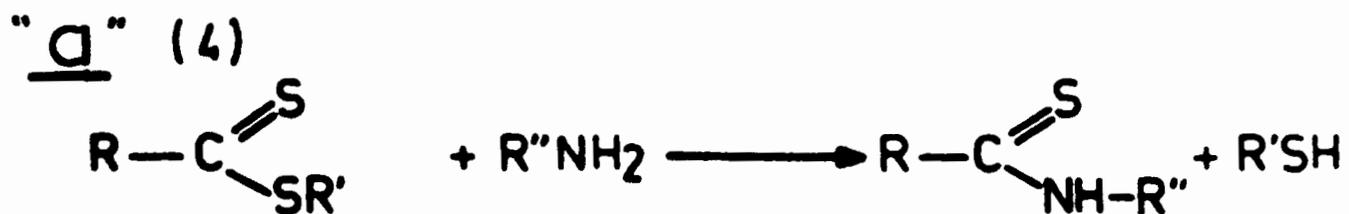
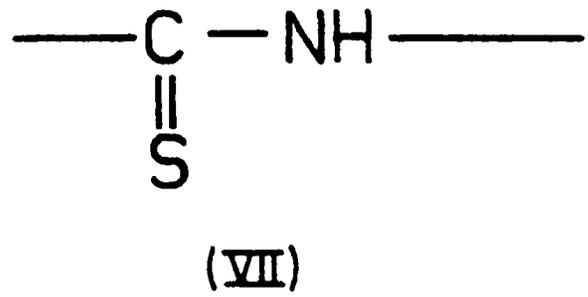
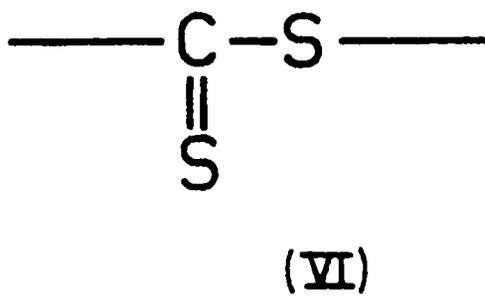
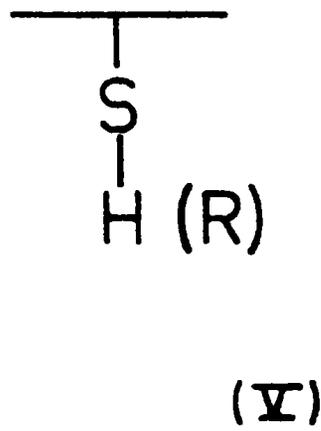
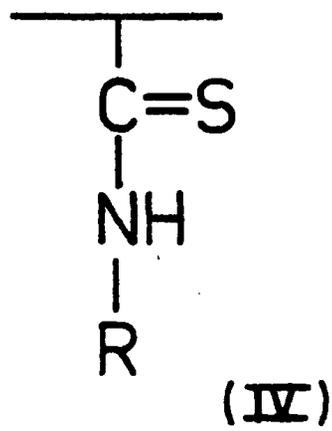
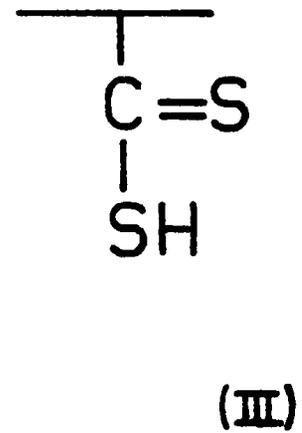
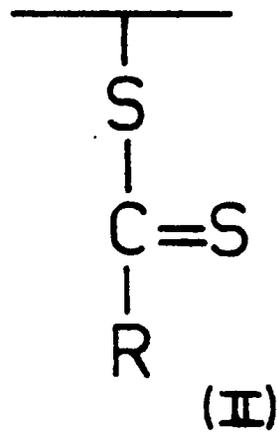
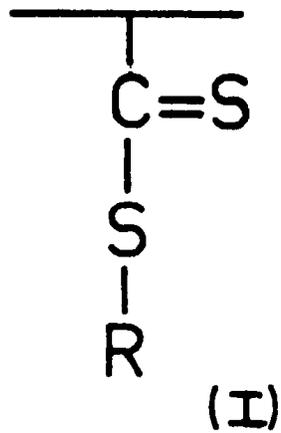


Figure 4: Dispositions possibles d'un groupe dithiocarboxylique (ou dérivé) par rapport à une chaîne macromoléculaire



Les dithioesters de type (VI) semblent a priori intéressants surtout pour des études théoriques de conformation. Nous pensons par contre que les dithioacides macromoléculaires (III) seraient susceptibles de nombreuses applications : greffage et réticulation avec des composés insaturés ou par oxydation, ainsi que comme polymères réactifs. Il faut rappeler que les dithioacides ont des propriétés complexantes qui justifient leur pouvoir collecteur en flottation des minerais sulfurés (12) et que des composés macromoléculaires de ce type pourraient avoir des applications intéressantes.

Ce travail est une partie des recherches entreprises pour la synthèse des monomères et l'étude des voies d'accès aux différents types de motifs de la figure 4.

Nous avons réalisé la synthèse et la (co)polymérisation de vinyl-dithiobenzoates de méthyle conduisant aux motifs (I). Nous avons envisagé aussi une voie d'accès aux dithioacides (III) qui nous a conduit à des dithioesters (VI) par suite de l'addition sur lui-même de l'acide p-vinyl-dithiobenzoïque. Les essais de synthèse des dithioesters acryliques (précurseurs de (I)) et vinyliques (précurseurs de (II)) ont tous échoués jusqu'à présent. Les motifs (II) sont donc inaccessibles par polymérisation mais GRESSIER et LEVESQUE les ont obtenus par addition des dithioacides sur les polymères insaturés (13).

Le premier chapitre sera consacré à la synthèse et à la caractérisation des vinyl-dithiobenzoates de méthyle ainsi qu'aux essais de synthèse de l'acide vinyl-4 dithiobenzoïque.

L'étude du comportement du groupe dithioester dans les conditions de polymérisation constitue le second chapitre avec l'identification des motifs (I) ainsi obtenus l'influence des conditions de polymérisation est aussi décrite dans cette partie.

Enfin, la détermination de la réactivité en copolymérisation radicalaire du vinyl-4 dithiobenzoate fait l'objet du troisième chapitre.

SYNTHESE DES MONOMERES DITHIOCARBOXYLIQUES

Les fonctions dithiocarboxyliques sont connues depuis HOUBEN (14) mais les composés obtenus étaient très impurs et seuls les sels de métaux lourds étaient considérés comme stables. Deux méthodes permettent d'accéder à des produits assez purs pour être stables et pouvoir être étudiés : figure 5.

La méthode de BEINER et THUILLIER (9) conduit à partir des halogénures soit aux dithioacides, soit aux esters. Ces derniers sont aussi accessibles à partir des nitriles (10). Pour des raisons pratiques, nous avons retenu la première méthode que nous avons adaptée aux halogénures styréniques qui sont obtenus selon les méthodes décrites (figure 6).

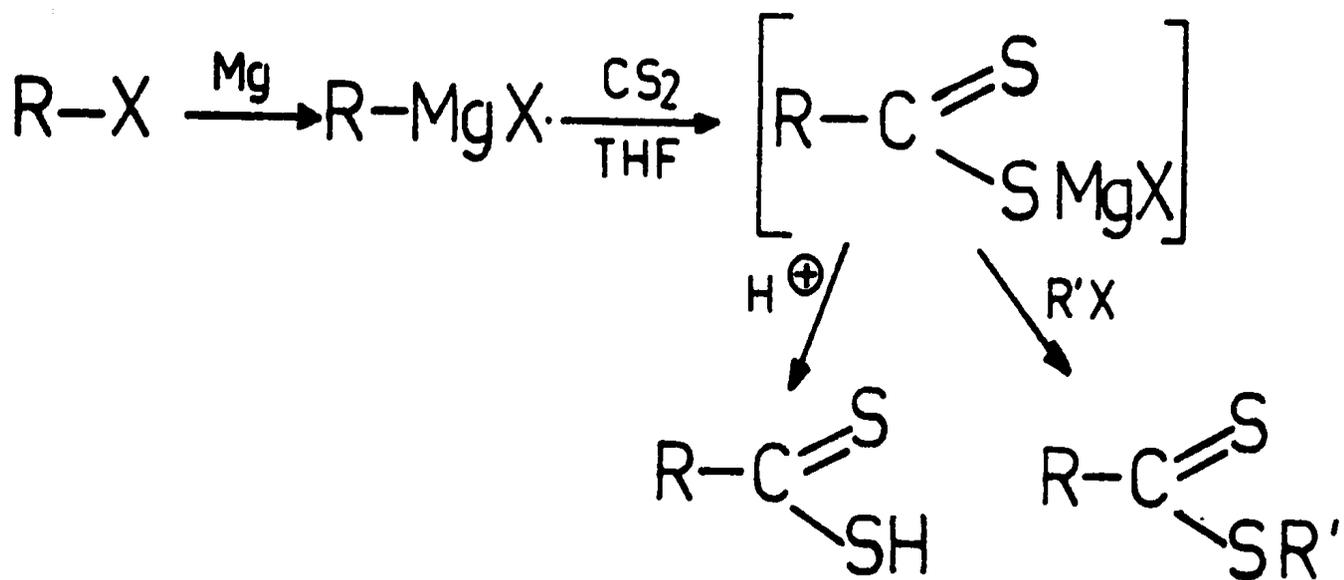
1 - Préparation des halogéno-styrènes.

Ces produits sont préparés par déshydratation des p-halogéno -phényl méthyl carbinols, soit en présence de KHSO_4 vers 230°C (15) avec distillation sous pression réduite, soit en phase vapeur à 325°C sur alumine (15). La réaction acide est employée pour les petites quantités seulement car elle conduit à des rendements moyens (polymérisation partielle, entraînement du carbinol). La déshydratation sur alumine nécessite l'emploi d'un four et ce montage se justifie pour des études employant des quantités importantes. Les carbinols nécessaires à la préparation des halogéno styrènes sont obtenus par les méthodes classiques de synthèse de ces produits.

Figure.5

Méthodes de synthèse des composés dithiocarboxyliques.

- BEINER et THUILLIER (9)



- BRANDSMA et COLL (10)

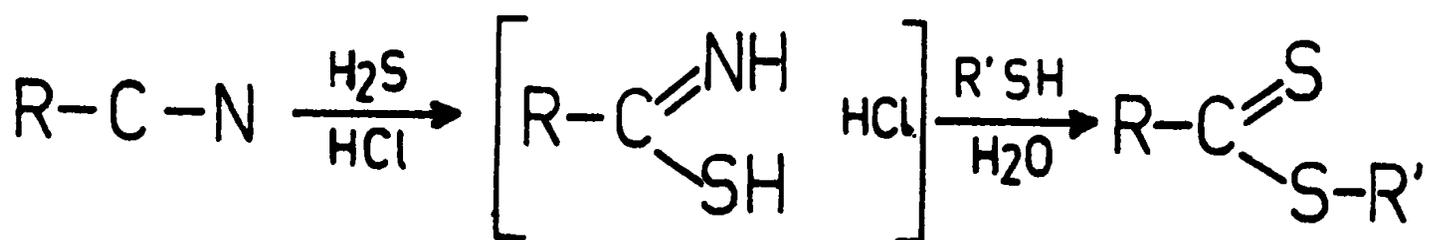
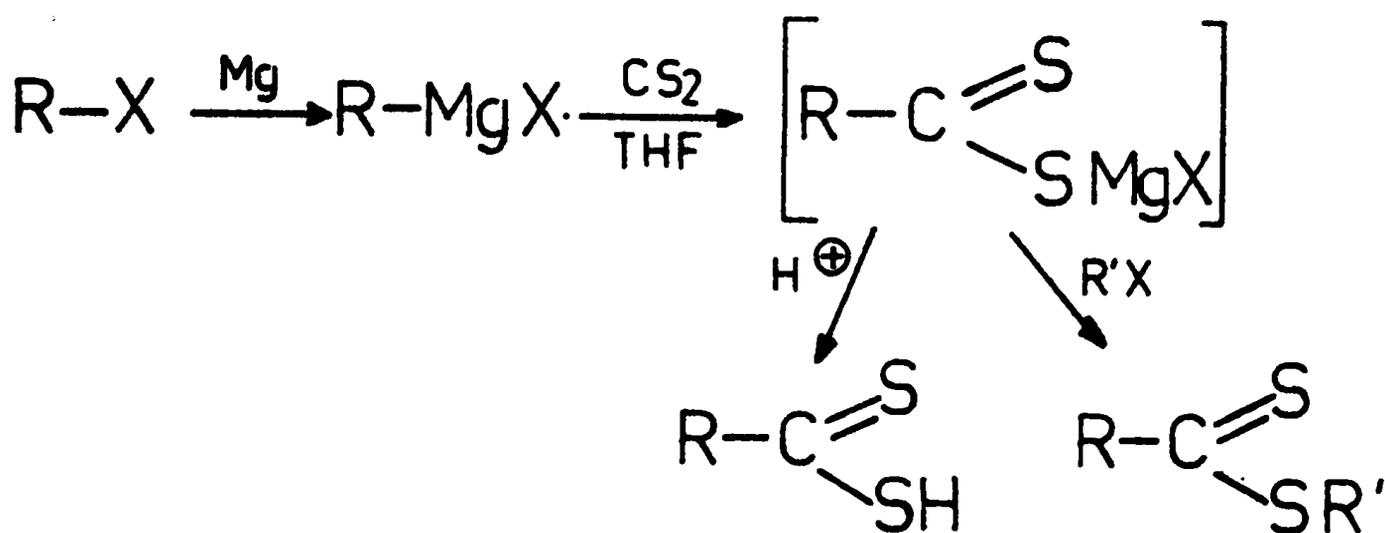


Figure.5

Méthodes de synthèse des composés dithiocarboxyliques.

- BEINER et THUILLIER (9)



- BRANDSMA et COLL (10)

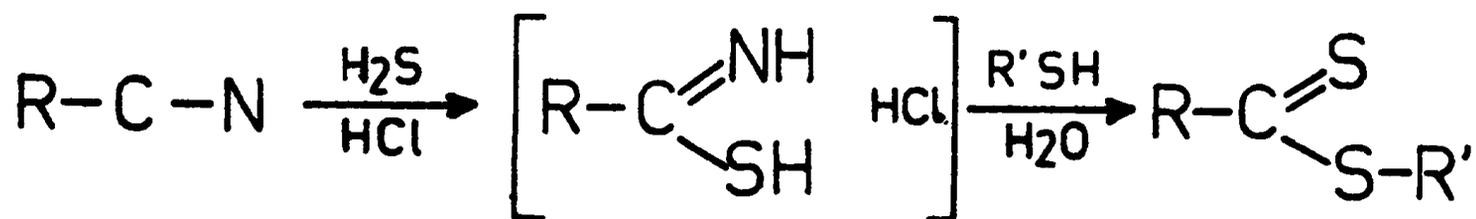
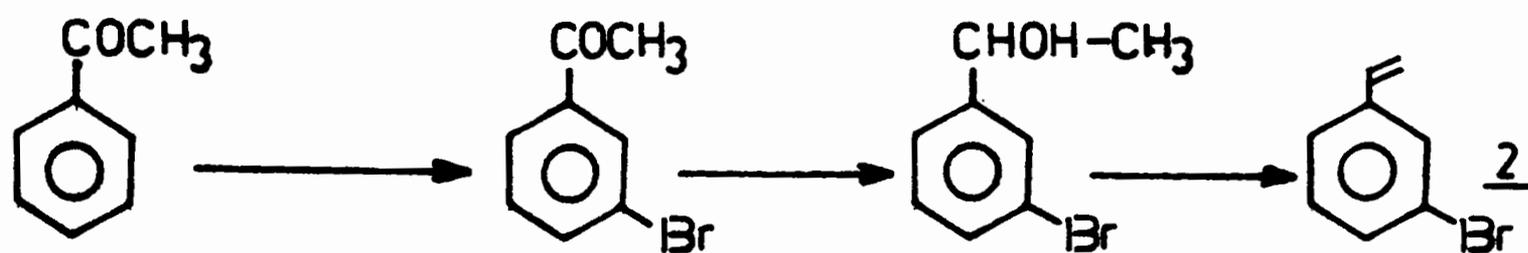
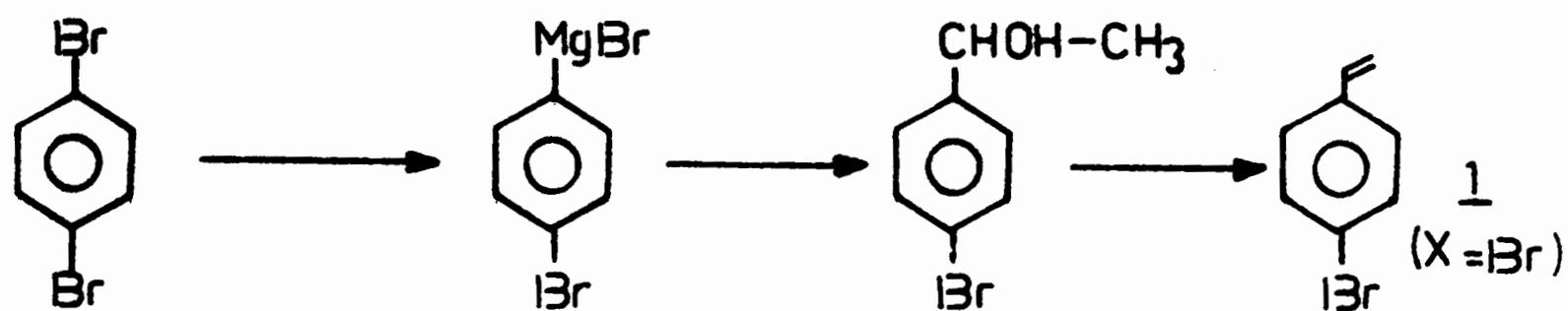
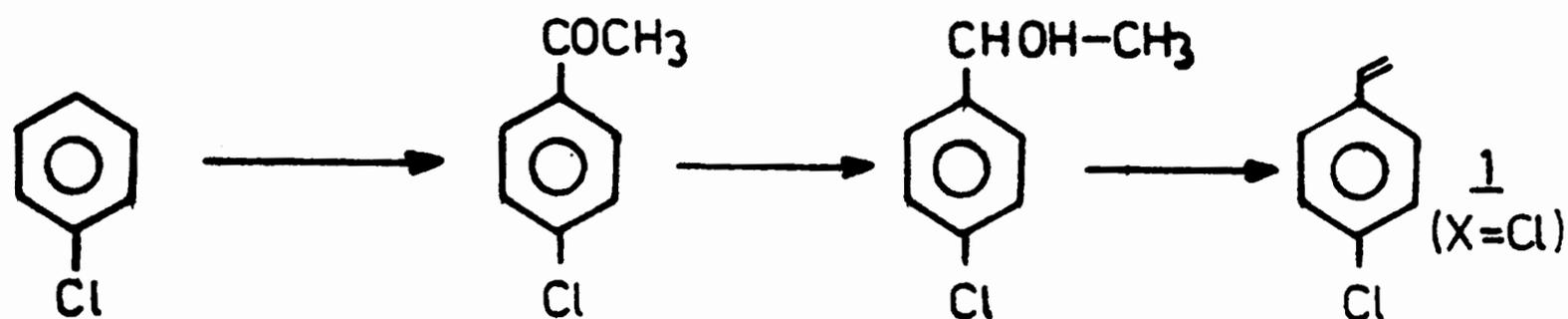


Figure 6:

Préparation des halogéno-styrènes



2 - Préparation des dithioesters.

La préparation des dithioesters (figure 7) se fait à partir des magnésiens styréniques qui ne peuvent être obtenus que dans le tétrahydrofurane (THF). Le p-chloro-styrène ne réagit avec le magnésium qu'en présence de petites quantités d'un halogénure réactif (entraîné par C_2H_5Br (17)); il se polymérise partiellement au cours de cette réaction ce qui complique la purification du dithioester. Les bromo-styrènes réagissent bien dans le THF vers $50^\circ C$ (18) sans se polymériser.

BEINER et THUILLIER ont montré que les magnésiens s'additionnent sur CS_2 avec formation de dithiocarboxylates uniquement en présence de THF (9). Les magnésiens styréniques étant obtenus directement dans ce solvant, nous avons fait réagir CS_2 sur les solutions magnésiennes refroidies vers $-5^\circ C$.

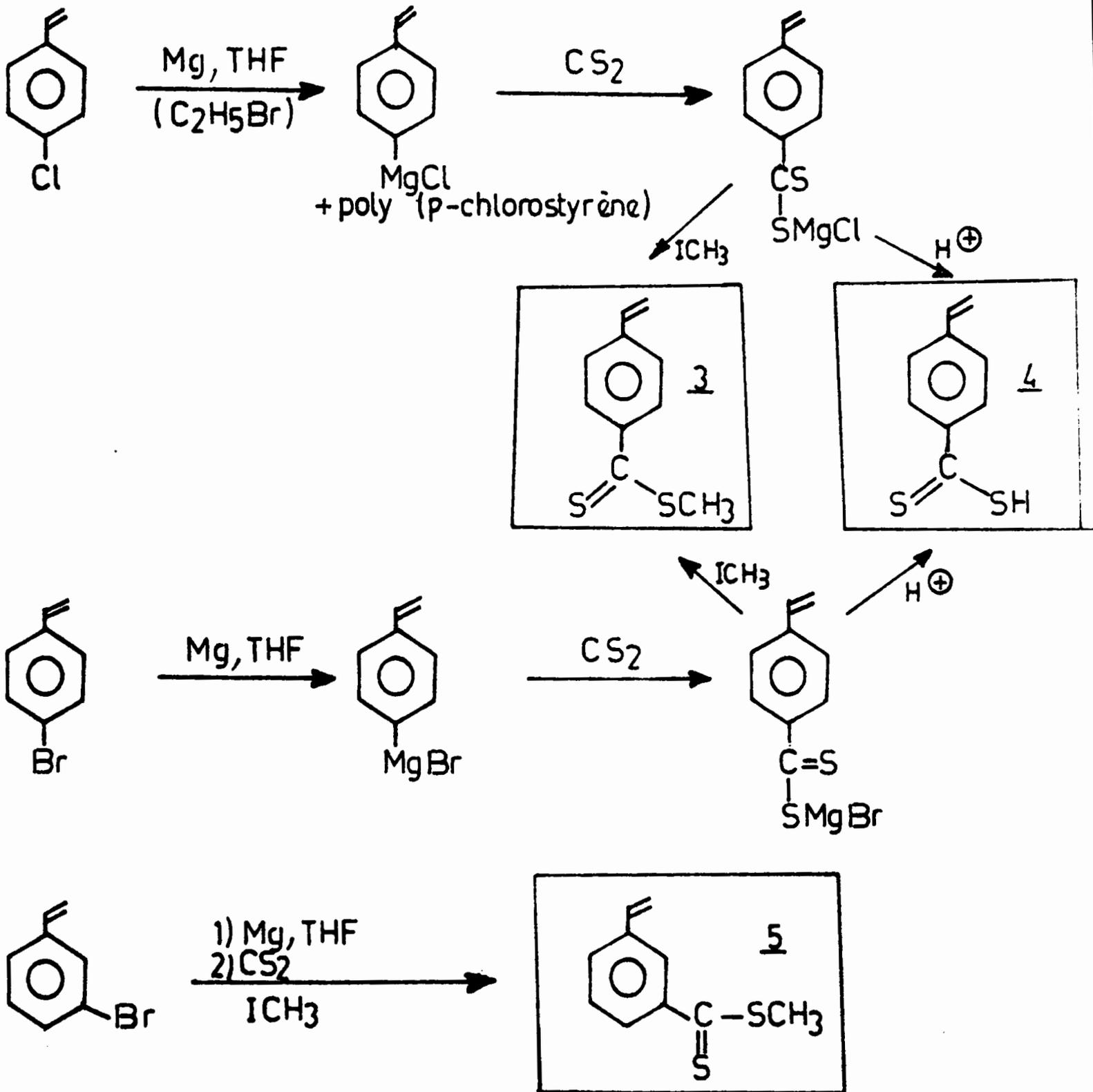
Après plusieurs heures entre 0 et $20^\circ C$, il est possible de traiter le mélange soit par un acide pour obtenir l'acide dithiocarboxylique, soit par un halogénure aliphatique conduisant au dithioester. Les réactions avec CS_2 et CH_3I sont assez lentes et il y a intérêt à prolonger les temps de contact. Les traitements habituels d'extraction conduisent aux dithioesters bruts.

3 - Purification des monomères.

Les dithioesters styréniques sont des huiles rouges impossibles à purifier par distillation sous pression réduite. Or, les réactions de polymérisation ne sont effectives que sur des monomères ayant une pureté élevée.

Figure 7:

Préparation des monomères dithiocarboxyliques



Les dithioesters ont été purifiés par chromatographie en phase liquide sur alumine en éluant à l'hexane.

Le dithioester para 3 est cristallisable à froid et sa purification se poursuit par des recristallisations successives dans le pentane; il fond à + 24°C. Le dérivé méta 5 ne cristallise pas avant -30°C et il nous était difficile de le recristalliser à des températures plus basses, aussi nous avons effectué plusieurs chromatographies sur alumine et utilisé la fraction centrale pour les essais de polymérisation.

4 - Caractérisation des monomères.

a) Analyse :

Elle a été réalisée dans le cas de l'isomère para :

(C ₁₀ H ₁₀ S ₂)	calculé	C 61,81	H 5,19	S 33,00
	trouvé	C 62,00	H 5,09	S 32,90

La masse molaire mesurée par tonométrie dans le benzène est de 197 ± 5 (calculée: 194,3).

b) RMN :

Le tableau I contient les données de RMN des vinyl-dithiobenzoates et du benzoate de méthyle. Le singulet dû à S-CH₃ apparaît vers 2,75 ppm au lieu de 2,55 dans les dithioesters aliphatiques (9) par suite de la présence du noyau benzénique à proximité. La différence de glissement chimique entre les protons en ortho du thio-bonyl et les autres protons aromatiques est plus importante que dans les vinyl-benzophénones(3). Les valeurs mesurées pour les constantes de couplage sont de l'ordre de grandeur habituel dans cette série.

c) Infra-rouge :

Les spectres en infra-rouge seront discutés en détail avec ceux des polymères (tableau IV); on remarque pour les monomères les bandes normalement attendues de vibration de la double liaison conjuguée respectivement à $1638 \underline{3}$ et $1630 \text{ cm}^{-1} \underline{5}$. Un certain nombre de bandes intenses présentes dans tous les produits thiobenzoylés préparés semblent liées à cette structure : vers 1660 cm^{-1} (bande large différente de la vibration de C=C), $1210-1250 \text{ cm}^{-1}$, $1170-1180 \text{ cm}^{-1}$ (sans doute la vibration de C=S), et vers 1050 cm^{-1} .

d) Ultra-violet et visible :

En ultra-violet -- visible, il est intéressant de comparer les monomères avec leurs polymères. Cependant une différence notable apparaît entre les isomères de position para et méta (tableau II); l'isomère para présente pour les deux bandes étudiées (CHCl_3 comme solvant) un effet bathochrome qui semble lié à la mésomérie possible entre le vinyl et le thiocarbonyle situés en para.

Toutes les données recueillies sont en accord avec les structures 3 et 5

TABLEAU I : Données de RMN à 60 MHz des dithiobenzoates de méthyle
(ppm; CCl₄, TMS)

Substituant	(para-vinyl) <u>3</u>		(méta-vinyl) <u>5</u>		H dithiobenzoate
S-CH ₃	2,74	s	2,76	s	2,72 s
-CH = CH ₂	5-7 (ABX) A : 5,35 B : 5,82 X : 6,75	m. J = 1,3 AB J AX = 17,0 J = 10,0 BX	5,1 - 7,1 (ABX) A : 5,40 B : 5,70 X : 6,78	m. J = 1,1 AB J AX = 17,5 J = 10,3 BX	
Ph_H	7,2-8,2 (A ₂ B ₂) H-2) 8,05 H-6) H-3) 7,37 H-5)	m. J _{AB} = 8,3	7,15- 8,1 ABB'X -	M -	8,02 m (2 protons) 7,42 m (3 protons)

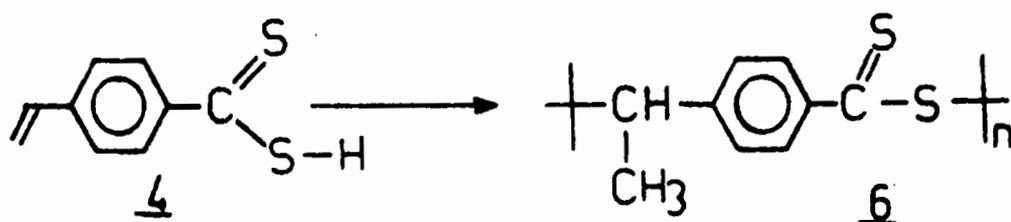
s = singulet; m = multiplet; J en hertz.

TABLEAU II : données de l'UV-visible des dithiobenzoates de méthyle

Substituant	para-vinyle <u>3</u>	méta-vinyle <u>5</u>	H dithiobenzoate
U.V	λ _{max}	328 nm	302 nm
	log	4,26	4,18
Visi- ble	λ _{max}	504 nm	490 nm
	log	2,16	2,65

5 - Acide p-vinyl dithiobenzoïque.

Les essais de synthèse de cet acide 4 ont montré qu'il est impossible d'isoler cet acide à l'état pur et que son existence, même en solution diluée, est limitée par la réaction d'addition sur lui-même qui est très rapide. Cette réaction "thermique" (réaction c dans l'introduction) a lieu selon un mécanisme concerté (7) et est rapide sur les alcènes conjugués (6).



Lorsqu'on libère l'acide 4 de son sel de magnésium en présence d'une grande quantité de solvant (éther ou hexane, un litre par mole environ), il en résulte une solution fortement colorée en rouge-violet qui peut être décantée et séchée rapidement à froid (0-5°C); à température ambiante la solution filtrée abandonne un dépôt rouge soluble à faible concentration dans les solvants polaires (pyridine, diméthylsulfoxyde, diméthylformamide). Il est impossible de réaliser un spectre de RMN aux concentrations atteintes mais le produit purifié par dissolution-précipitation présente un spectre IR caractéristique des dithioesters (tableau IV) et nous pensons qu'il s'agit du polymère de structure 6 ci-dessus. Nous admettons que l'addition respecte dans ce cas la même orientation que lors de la réaction entre un dithioacide et le styrène (6).

Il serait nécessaire de pouvoir purifier l'acide vinyl-dithiobenzoïque, aussi nous envisageons l'étude d'une méthode de blocage-déblocage des dithioacides

en espérant qu'il sera possible de polymériser la forme bloquée par le groupe vinyle; ceci nous conduirait alors aux polymères porteurs de groupes dithioacides dont nous avons souligné l'intérêt auparavant.

La synthèse de dithioesters styréniques est donc réalisable et ces produits sont stables au moins plusieurs mois à froid. Leur obtention et leur purification posent quelques problèmes qui ont été résolus; les rendements peuvent dépasser 50% pour la dernière étape ce qui rend ces composés disponibles en quantité suffisante pour les études de polymérisation.

En ce qui concerne les monomères précurseurs de polymères porteurs du groupe acide dithiocarboxylique, il sera nécessaire de mettre au point une méthode de blocage-déblocage de cette fonction; en effet, il n'est pas possible de passer des dithioesters (méthyliques par exemple) aux dithioacides car les conditions de réaction sont suffisantes pour hydrolyser aussi les liaisons C-S et C=S.

ETUDE DE LA POLYMERISATION DES VINYL-DITHIOBENZOCATES
DE METHYLE.

Le comportement des fonctions dithiocarboxyliques vis-à-vis des différents types d'amorçage de polymérisation, ne semble pas avoir été étudié. Cependant des réactions des dithioesters avec les organométalliques (19) (20) ont été décrites récemment et se traduisent par l'addition sur le thiocarbonyle. Nous avons vérifié que les monomères dithioesters détruisent les amorceurs anioniques avant polymérisation. L'amorçage cationique nous a paru présenter des difficultés semblables et nous avons surtout étudié la polymérisation par les amorceurs radicalaires.

Le comportement des dithioesters vis-à-vis de H_2O à chaud (voir plus loin) oblige à réaliser ces polymérisations en solution (ou en masse) et nous avons retenu le benzène comme solvant et l'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) comme amorceur en raison des faibles valeurs de leurs constantes de transfert. Les conditions de polymérisation ont fait l'objet d'une étude qui sera exposée un peu plus loin, le premier souci de ces essais était, en effet, d'identifier avec certitude la structure du polymère formé. TABAK, GUTURQUIN et LEVESQUE (8) ont, en effet, établi que les radicaux libres situés en β d'un dithioester s'additionnent sur le thiocarbonyle avec formation d'un dithiolane-1,3. Nous pouvions donc craindre des ramifications importantes ou la réticulation au cours de la réaction.

En fait, les seules difficultés rencontrées tiennent à la sensibilité du groupe fonctionnel aux traces d'eau car nous n'avons jamais constaté de réticulation. En ce qui concerne d'éventuelles ramifications, il semble d'après les valeurs des masses molaires, qu'elles soient négligeables. Nous nous sommes attachés à démontrer que le groupe fonctionnel était inchangé après polymérisation et à déterminer les caractères spectroscopiques qui permettent de reconnaître les motifs dithioesters dans les copolymères.

Les polymères des vinyl-dithiobenzoates 3 et 5 ont été isolés par précipitation (hexane) et purifiés par dissolution suivie de précipitation dans le couple chloroforme-hexane. Ils sont bien solubles dans les solvants halogénés et aromatiques et présentent une coloration rouge en solution comme à l'état solide. La caractérisation de la structure des motifs repose sur les données spectroscopiques et chimiques. Nous avons étudié ensuite les grandeurs moléculaires des polymères de 3 et l'influence des conditions de polymérisation sur le taux de conversion de ce monomère.

1 - Caractérisation spectroscopique.

a) Analyse :

Les polymères présentent un défaut de soufre sauf si des précautions exceptionnelles de séchage sont appliquées; on atteint alors environ 32% de soufre (calculé 33,00%). Ce défaut de soufre est dû à une hydrolyse partielle du dithiocarboxylate en thiolester $-CO-SCH_3$, réaction que nous avons reproduite sur le polymère (§ 2 ci-dessous).

b) RMN :

Les macromolécules donnent lieu en RMN à un élargissement considérable des pics et les renseignements obtenus sont moins précis que sur les petites molécules. Néanmoins lorsqu'un polymère comporte plusieurs protons équivalents non couplés dans son motif structural, il est facile de les reconnaître. Dans notre cas, nous observons sans ambiguïté le pic des protons de S-CH₃ vers 2,8 ppm comme dans les monomères (tableau III). Les autres résonances sont en accord avec les structures des motifs 7 et 8 (figure 8).

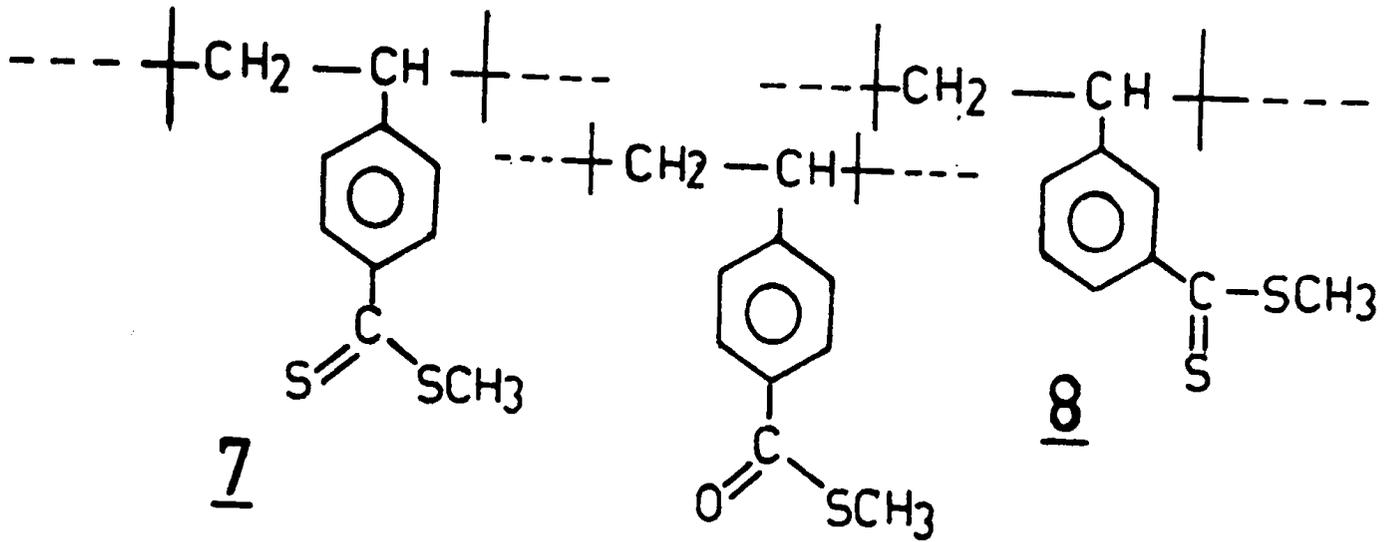
Tableau III - Données de RMN des poly (vinyl-dithiobenzoate)
(CDCl₃, TMS, τ).

Protons	Isomère para <u>7</u>	Isomère méta <u>8</u>
S-CH ₃	2,78 s.	2,81 s.
Ph-H	massif entre 6,5 et 8,3 culminant à 6,65 et 7,8 ppm	massif entre 6,5 et 8,2 culminant à 7,25 et 7,8 ppm
-CH-CH ₂ -	massif entre 1,7 et 2,7 culminant à 1,8	massif entre 1,7 et 2,7 culminant à 1,85 ppm.

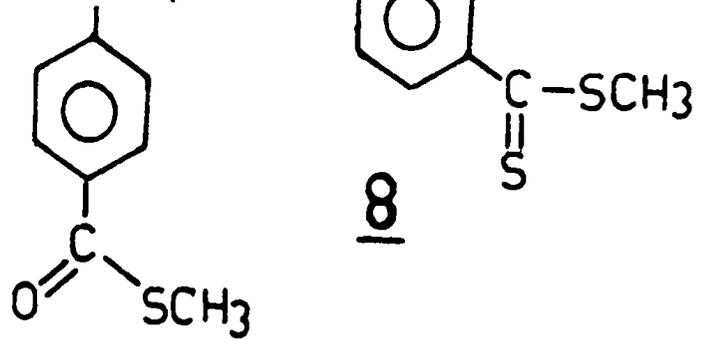
L'intégration des spectres correspond bien à 6 protons aliphatiques pour 4 protons aromatiques et le groupe dithioester initial est toujours présent en quantité apparemment identique (3 protons sur 10).

Figure 8:

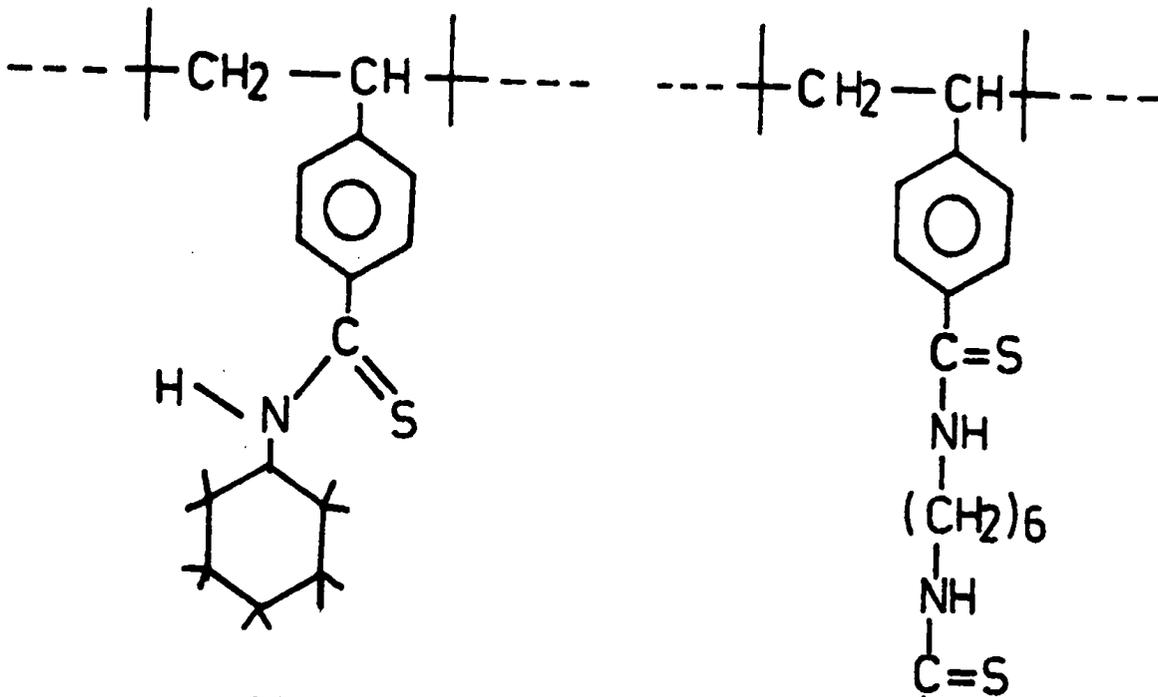
Motifs structureaux des polymères préparés



7

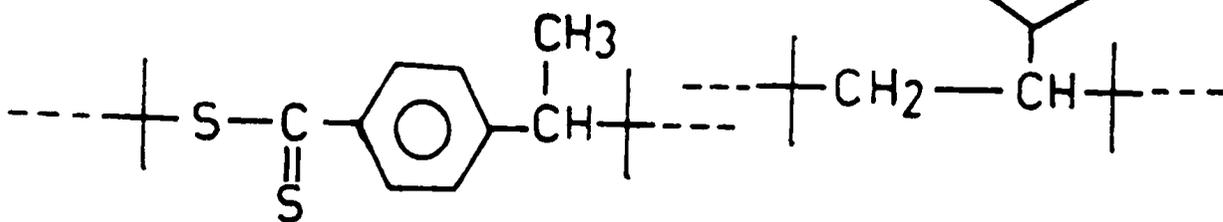


9



11

12



10

c) Infra-rouge :

Le tableau IV rassemble les données de l'infra-rouge concernant les monomères et polymères thiocarbonylés obtenus au cours de ce travail. Les bandes d'absorption des groupes dithioesters sont en effet, mal connues et semblent variables d'un type de composé à l'autre. Or, pour le polymère 6 les seules informations que nous avons pu recueillir viennent de l'IR.

Les bandes de vibrations de C-H ainsi que les faibles absorptions dues aux différents types de substitution aromatique ($2000-1700\text{ cm}^{-1}$) sont en accord avec les structures correspondantes. Il en est de même pour la bande de vibration de C=C conjuguée présente seulement dans les monomères 3 et 5; tous ces composés comportent aussi les vibrations de squelette du noyau benzénique vers 1600 cm^{-1} .

TABLEAU IV : principales bandes d'absorption en infra-rouge des composés thiocarboxyliques préparés (cm^{-1})

STRUCTURE Distribution	Dithio- benzoate de méthyle	Monomères		Poly-dithioesters			Poly- thioamide <u>10</u>
		para <u>3</u>	méta <u>5</u>	para <u>7</u>	méta <u>8</u>	en chaîne <u>6</u>	
ation -H							3300-3400 F
ations	3060 ff	3083 f	3080 f				
	3025 f	3060 f	3055 f		3060 f	3030 ff	
		3030 f		3020 f			3020 f
		3005 f	3005 f		2990 f		
	2920 F	2990 f	2990 f	2920 f	2920 m	2930 F	2930 FF
	2850 f	2910 f	2910 m	2850 m	2850 f	2860 f	2850 F
es ctéris- es du de stitution	1940 ff		1950 m		1950 ff		
	1870 ff	1915 m	1880 m	1910 ff	1875 ff	1930 ff	1920 ff
	1800 ff	1830 m	1825 m	1800 ff	1820 ff	1795 ff	1790 ff
	1724 ff						
uguée	1660 f	1660 m	1665 m	1655 F	1660 F	1660 FF	1660 F
		1638 F	1630 m				
	1602 F	1598 F	1592 m	1598 F	1595 m	1605 f	1605 F
			1572 f		1578 m		
		1545 f		1490 m		1505 m	1515 m
	1492 F	1498 f	1475 f	1445 m	1468 m		1495 FF
	1415 f	1405 FF	1415 m	1410 F	1428 FF	1405 FF	1420 m
	1225 m	1240 FF	1250 F	1215 F	1242 FF	1210 FF	1215 F
S	1180 F	1178 F	1175 F	1175 m	1170 F	1170 F	1175 m
	1050 FF	1050 FF	1045 FF	1045 FF	1045 F	1050 m	1020 m

ff : très faible; f : faible; m : moyenne; F : forte, FF : très forte

Les vibrations de C=S sont décrites comme donnant des absorptions dans une large région du spectre IR $1450-1050\text{ cm}^{-1}$, souvent restreinte à $1250-1050\text{ cm}^{-1}$ (21). Il semble possible d'attribuer la bande forte à $1180-1170\text{ cm}^{-1}$ rencontrée dans tous les produits du tableau IV à la vibration de C=S car les bandes vers $1430-1405$ et $1050-1045\text{ cm}^{-1}$ également intenses pourraient ainsi être attribuées à des vibrations de squelette, nous avons relevé aussi la bande large qui apparaît constamment à $1665-1655\text{ cm}^{-1}$ et ne peut être attribuée à la vibration de C=C puisqu'elle est la moins intense dans les monomères. Cette absorption est forte dans les polymères et particulièrement dans 2 pour lequel le groupe dithioester fait partie de la chaîne principale, dans ce polymère dont les motifs sont assez rigides (ce qui explique sa faible solubilité) les déformations du groupe dithioester doivent occuper une place importante dans l'absorption du rayonnement infra-rouge. Il semble probable que l'absorption vers 1660 cm^{-1} soit un harmonique ou une combinaison des bandes de vibration-rotation du groupe thiobenzoyle.

d) Ultra-violet et visible : (solvant CHCl_3)

Les polymères 3 et 5 présentent des absorptions voisines de celles des monomères et du dithiobenzoate de méthyle. Leur couleur rouge provient de l'absorption dans le visible : 490 nm ($\log \epsilon = 1,96$) pour 3 et 493 nm ($\log \epsilon = 1,7$) pour 5.

En proche ultra-violet l'absorption est moins intense que pour les monomères mais comparable à celle du dithiobenzoate :

315 nm ($\log \epsilon = 4,12$) pour 3 et 306 nm ($\log \epsilon = 3,8$) pour 5. Il faut noter l'absorption très forte du proche UV, très supérieure à celle qui provoque la coloration; il est donc possible d'absorber le proche UV avec ces polymères en faible quantité sans introduire de coloration notable puisque le rapport de ces absorbances UV/visible est de l'ordre de 100.

La comparaison des valeurs de ϵ avec celles du dithiobenzoate ne fait pas apparaître de différence significative en faveur de la diminution du nombre des groupes fonctionnels.

2 -- Caractérisation chimique.

L'identification chimique du groupe fonctionnel contenu dans les poly (vinyldithiobenzoates) constitue en même temps une exploration des méthodes possibles de modification, de greffage ou réticulation de ces polymères.

2.1. Hydrolyse partielle -

Nous avons constaté lors de certains essais de polymérisation réalisés sans précautions excessives contre les traces d'eau (précautions souvent superflues en polymérisation radicalaire) que le pic à 2,78 ppm dans le polymère 7 était accompagné d'un pic faible d'intensité variable à 2,40 ppm; ceci s'accompagnait d'un défaut de soufre et d'une diminution importante de l'absorption en UV-visible. Le même phénomène se produit si l'on porte le polymère 7 au reflux dans un solvant humide; la modification atteint 50% des motifs en quelques heures.

L'écart de glissement chimique est caractéristique de la formation du thiolester 2, LEON et ASQUITH rapportent de nombreux exemples pour lesquels cet écart vaut 0,35 ppm en moyenne (5).

Les traces d'eau responsables de cette transformation au cours de la polymérisation provenaient de la recristallisation à basse température du monomère 3 et nous avons constaté après leur élimination que les masses molaires atteintes sont beaucoup plus élevées. Ceci s'explique par la libération de H_2S lors de l'hydrolyse, les liaisons S-H donnant facilement les réactions de transfert de chaîne, la suppression de la majeure partie de l'humidité présente conduit à l'augmentation de la grandeur moléculaire moyenne.

2.2 - Réaction avec les amines.

Les réactions des dithioesters avec les amines primaires et secondaires, ont été mises en évidence sur les dérivés thioglycoliques $R-CS-S-CH_2-COOH$ (4) relativement solubles dans les solutions aqueuses de soude. DAUDI, GRESSIER et LEVESQUE (22) ont mis au point une procédure applicable aux **macromolécules qui utilise des solvants organiques** (diméthylformamide, THF) en présence de la quantité stoechiométrique de soude.

Le polymère 7 soumis à l'action de la cyclohexylamine dans le DMF en présence de soude réagit rapidement (**décoloration**); au bout d'une heure à 120°C on isole par précipitation dans le méthanol, contenant de l'acide acétique pour neutraliser la soude, un polymère jaune-clair

soluble dans la pyridine dont les spectres infra-rouge et RMN indiqués dans les tableaux IV et V, sont en accord avec la structure 11 (figure 8). La comparaison avec le N-cyclohexyl-thiobenzamide fait attribuer à la liaison N-H l'absorption en IR située entre 3400 et 3300 cm^{-1} . En RMN (tableau V), les thioamides aliphatiques présentent la résonance du proton lié à N vers 8,0 ppm (22) qui est masqué ici par les protons aromatiques des thiobenzamides, l'intégration des spectres de RMN confirme la position de ce proton.

Tableau V : données de RMN relatives aux thiobenzamides.

Types de protons	Aromatiques N-H; N-C-H	autres
polymère <u>11</u> (pyridine- d_5)	6,5 - 8,5 (5 protons)	5,3 (1 proton) 0,9 - 2,8 (13 protons)
N-cyclohexyl- (CDCl_3)	7,1 - 8,5 (6 protons)	4,6 (1 proton) 1,1 - 2,4 (10 protons)

La réaction de passage des dithioesters macromoléculaires aux thioamides semble pratiquement totale (disparition du pic de S- CH_3 en RMN) dans des conditions où la plupart des polymères à fonction amine terminale sont solubles. Ceci ouvre donc la voie à des greffages de ces polymères sur des copolymères de vinylthiobenzoates accessibles par voie radicalaire, c'est-à-dire les copolymères de la plupart des monomères courants avec le monomère 3.

3 - Influence des conditions de polymérisation sur le taux de conversion.

Nous avons étudié l'influence des conditions de polymérisation afin de contrôler même approximativement que la cinétique de réaction suit le schéma habituel en phase homogène :

$$v_p = k_p \cdot \dot{M}_1 \cdot [A]^{1/2}$$

Les courbes donnant le taux de conversion en fonction de la température, de la durée de réaction et des concentrations du monomère 3 et de l'AIBN sont rassemblées dans la figure 9. Les résultats montrent que le taux de conversion croît avec des concentrations croissantes du monomère et de l'amorceur, mais que l'influence de ce dernier tend à plafonner ainsi qu'il est normal. De même la polymérisation est très lente en-dessous de 60°C car la décomposition de l'AIBN est presque nulle à ces températures.

Les conditions retenues par la suite pour la préparation des homopolymères sont les suivantes: concentration du monomère 0,3 g/ml, rapport monomère/amorceur entre 50 et 100, 6 heures à 70 °C. Les rendements sont alors de 60% pour 7 et 35% pour 8, mais le monomère de ce dernier est certainement moins pur que son isomère cristallisé.

L'étude cinétique détaillée ne semblait pas nécessaire puisque nous nous intéressons essentiellement aux copolymères des vinylthiobenzates; de plus aucune des données rassemblées n'est en contradiction avec le schéma classique des polymérisations radicalaires en phase homogène qui semble respecté.

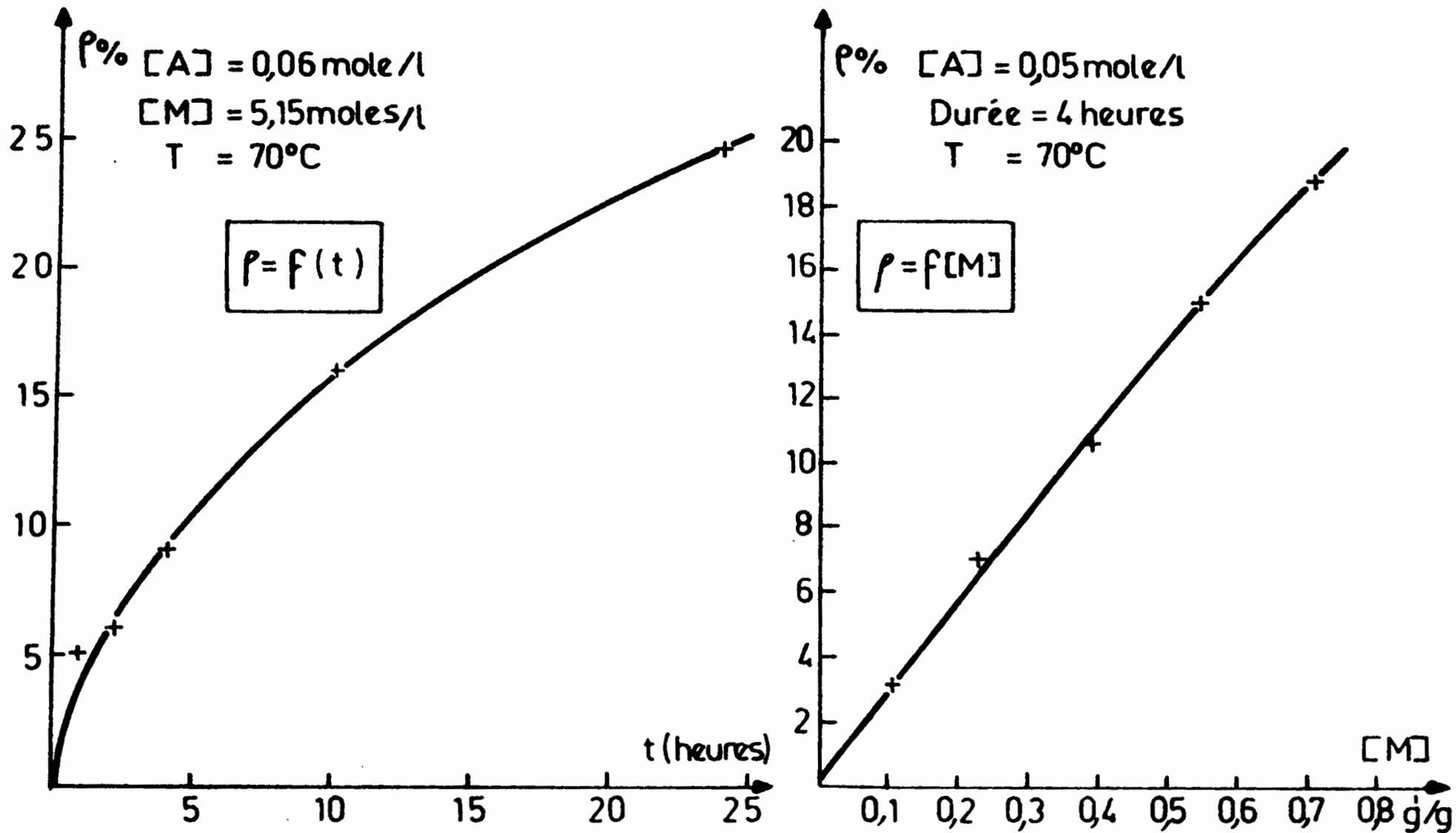


Figure 9a: VARIATION DU TAUX DE CONVERSION DE 3
EN FONCTION DES DIFFERENTS PARAMÈTRES

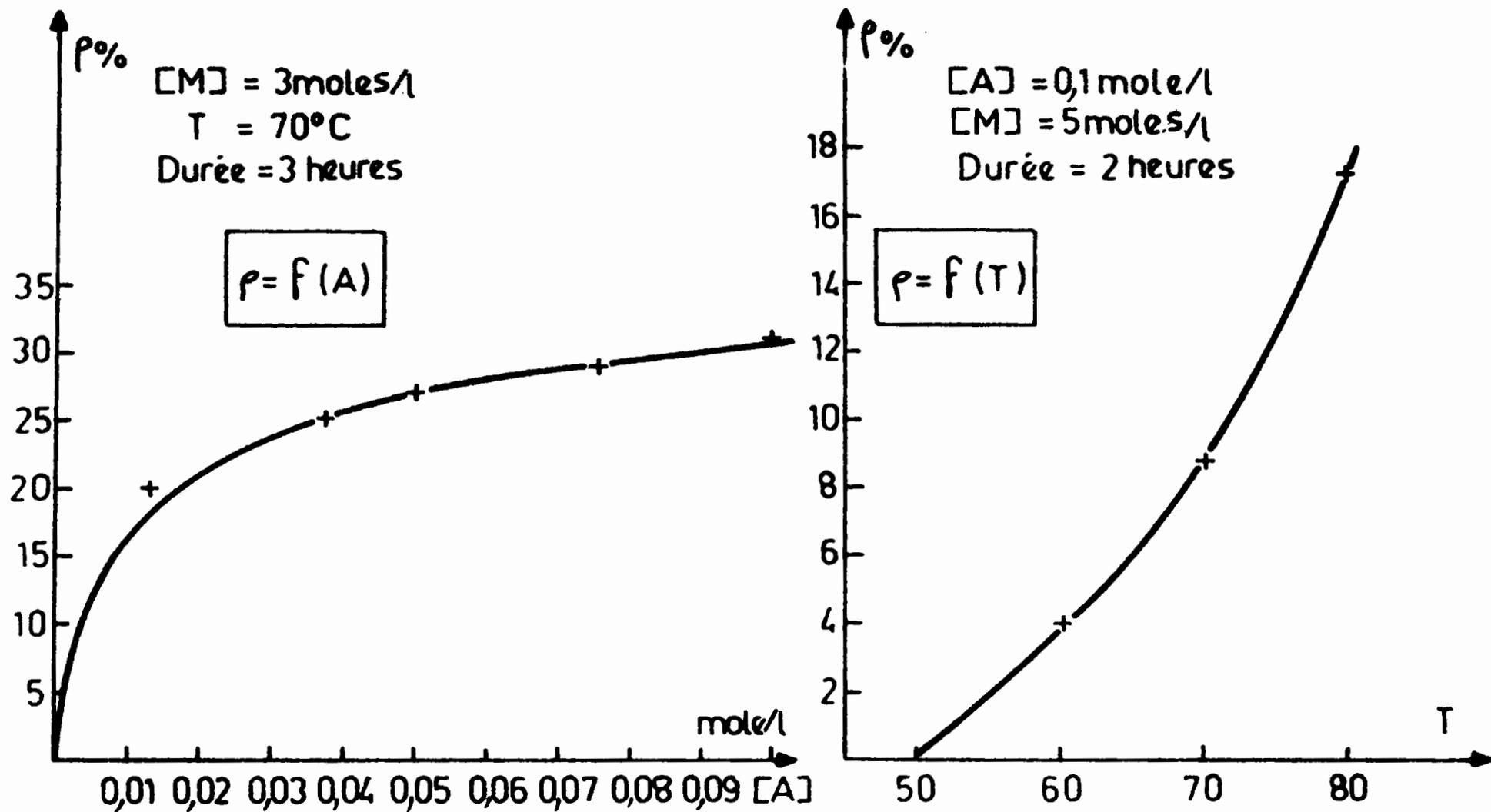


Figure 9b : VARIATION DU TAUX DE CONVERSION DE 3 EN FONCTION DES DIFFERENTS PARAMETRES.

4 - Grandeurs moléculaires.

Les grandeurs moléculaires des homopolymères ont été déterminées en vue de rechercher d'éventuelles réactions de transfert de chaîne inhabituelles sur le groupe fonctionnel. Cette étude s'est heurtée à des difficultés inattendues lors des mesures par chromatographie sur gel poreux (GPC). Les essais réalisés dans le THF indiquent des masses très faibles 2 à 3 000 (\bar{M}_n). Nous avons constaté que les solutions de polymères se décolorent en quelques heures dans le solvant employé qui est connu pour former des peroxydes. Les mêmes échantillons étudiés par tonométrie dans le benzène présentent des valeurs de \bar{M}_n de 25 000 et plus, car cette technique ne s'applique plus vers 30 °C.

Les mesures de GPC réalisées sont donc sans signification et nous recherchons un Laboratoire utilisant un autre solvant pour tester ces polymères. (Les mesures de GPC ont été effectuées dans le Laboratoire des Professeurs PINAZZI et BRUNEAU au MANS ainsi qu'au C.R.M. à STRASBOURG que nous remercions pour leur aide).

Les masses molaires trouvées par tonométrie pour des polymères obtenus à partir de monomère bien sec sont l'indice que les réactions de transfert sur le monomère sont rares dans les conditions employées. Il ne doit donc pas y avoir ramification notable du polymère malgré la présence du groupe dithioester; il semble que les dithioesters benzoïques soient inertes vis-à-vis des radicaux libres puisque TABAK et LEVESQUE n'ont pas observé la formation de dithiolanes à partir de l'acide dithiobenzoïque (8).

En conclusion, les vinyl-dithiobenzoates de méthyle méta et para peuvent être polymérisés par voie radicalaire avec des rendements acceptables et surtout sans altération du groupe fonctionnel.

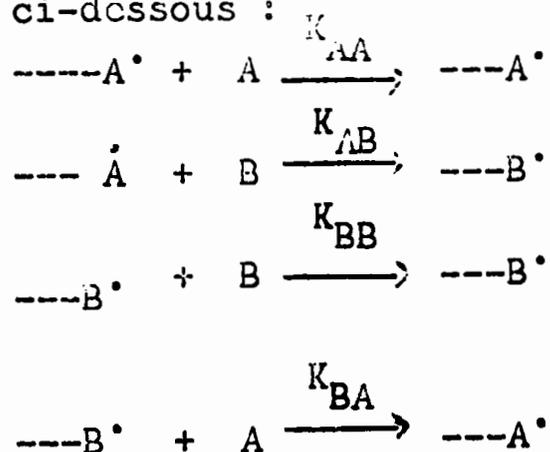
Ce dernier est donc disponible pour des réactions ultérieures de greffage ou de réticulation; il possède aussi une absorption très intense du proche-ultraviolet qui peut être intéressante dans la protection des polymères contre la dégradation photo-oxydante.

ETUDE DE LA COPOLYMERISATION RADICALAIRE DU PARA-VINYLDITHIOBENZATE DE METHYLE.

La copolymérisation permet d'accéder aux macromolécules formées d'au moins deux unités structurales, selon la répartition des unités à l'intérieur des chaînes on distingue des copolymères statistiques (répartition au hasard), alternés (enchaînement ABABAB...), séquencés (AAAAA-BBBBBB), greffés (chaîne latéraleBBBBB sur un tronc AAAAAA). Des propriétés nouvelles apparaissent avec les polymères de structure régulière alors que les copolymères statistiques représentent une moyenne entre les homopolymères comportant les mêmes motifs. La copolymérisation radicalaire fournit surtout des copolymères statistiques ou alternés.

D'une manière générale la composition d'un copolymère est différente de celle du mélange de monomères dans lequel il se forme; ceci résulte des différences de vitesses entre les diverses réactions de croissance

ci-dessous :



On désigne par "rapports de réactivité relative" des monomères "A" et "B" les quantités :

$$r_A = K_{AA} / K_{AB} \quad r_B = K_{BB} / K_{BA}$$

En appliquant le principe de l'état stationnaire aux concentrations des centres actifs "A*" et "B*" on établit que la composition du polymère formé à un instant donné est liée aux concentrations des monomères présents par la relation :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{r_A [A] + [B]}{r_B [B] + [A]} \times \frac{[A]}{[B]}$$

La mesure des rapports de réactivité peut être obtenue en analysant les copolymères formés pour des taux de conversion assez faibles afin que le rapport des concentrations des monomères puisse être considéré comme constant ; pour des monomères assez voisins, il est possible d'aller jusqu'à 10% de conversion et d'étudier la composition du copolymère en fonction de la composition du mélange de monomères.

Plusieurs méthodes de traitement des résultats sont connues, les dernières donnant lieu à programmation. Nous avons retenu la méthode de FINEMAN et ROSS (23) qui permet d'obtenir avec quelques polymérisations des valeurs approchées de r_A et r_B . L'expression ci-dessus est transformée à l'aide des compositions molaires dans le polymère $f = dA/dB$ et dans le mélange de monomères $F = A/B$:

$$\frac{F}{f} (f - 1) = r_A \frac{F^2}{f} - r_B$$

Lorsque l'on porte $F(f - 1)/f$ en fonction de F^2/f pour une série d'expériences, la droite la plus proche des points a pour pente r_A et pour ordonnée à l'origine $-r_B$.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de la copolymérisation du vinyl-4 dithiobenzoate de méthyle 3 avec le styrène et le méthacrylate de méthyle (St et MMA). L'analyse des copolymères purifiés a été réalisée par spectroscopie en ultraviolet (en utilisant l'absorption au voisinage de 300 nm) et par intégration des spectres de RMN lorsque le rapport des concentrations le permet. Il y a une bonne concordance entre les deux méthodes mais l'UV reste seul utilisable pour les très faibles teneurs en dithioester 7.

Les résultats de la copolymérisation de 3 avec le styrène et le méthacrylate apparaissent dans le tableau VI.

Les figures 10 et 11 représentent les graphes obtenus selon la méthode de FINEMAN et ROSS pour la détermination des rapports de réactivité.

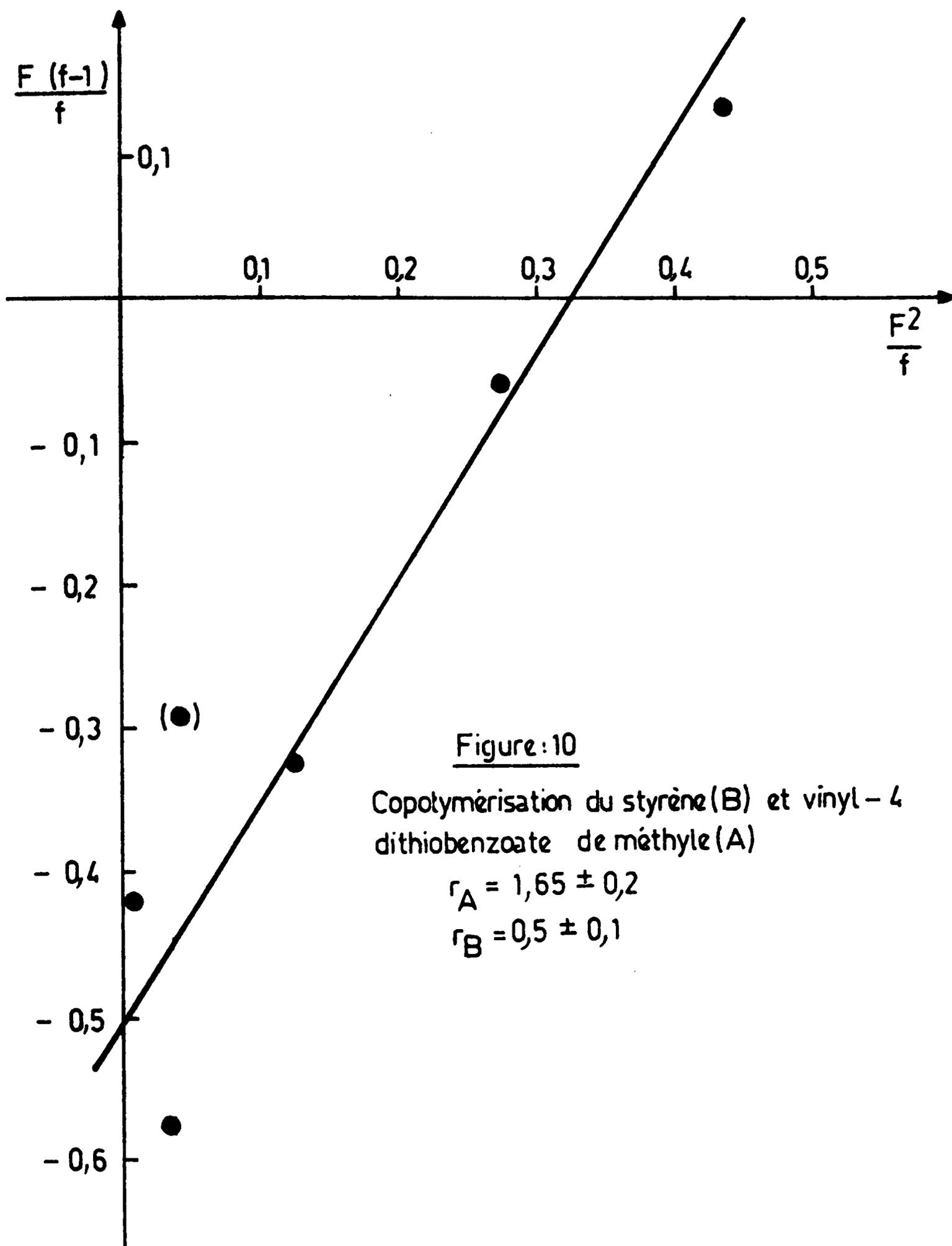


Figure: 10

Copolymérisation du styrène (B) et vinyl - 4
dithiobenzoate de méthyle (A)

$$r_A = 1,65 \pm 0,2$$

$$r_B = 0,5 \pm 0,1$$

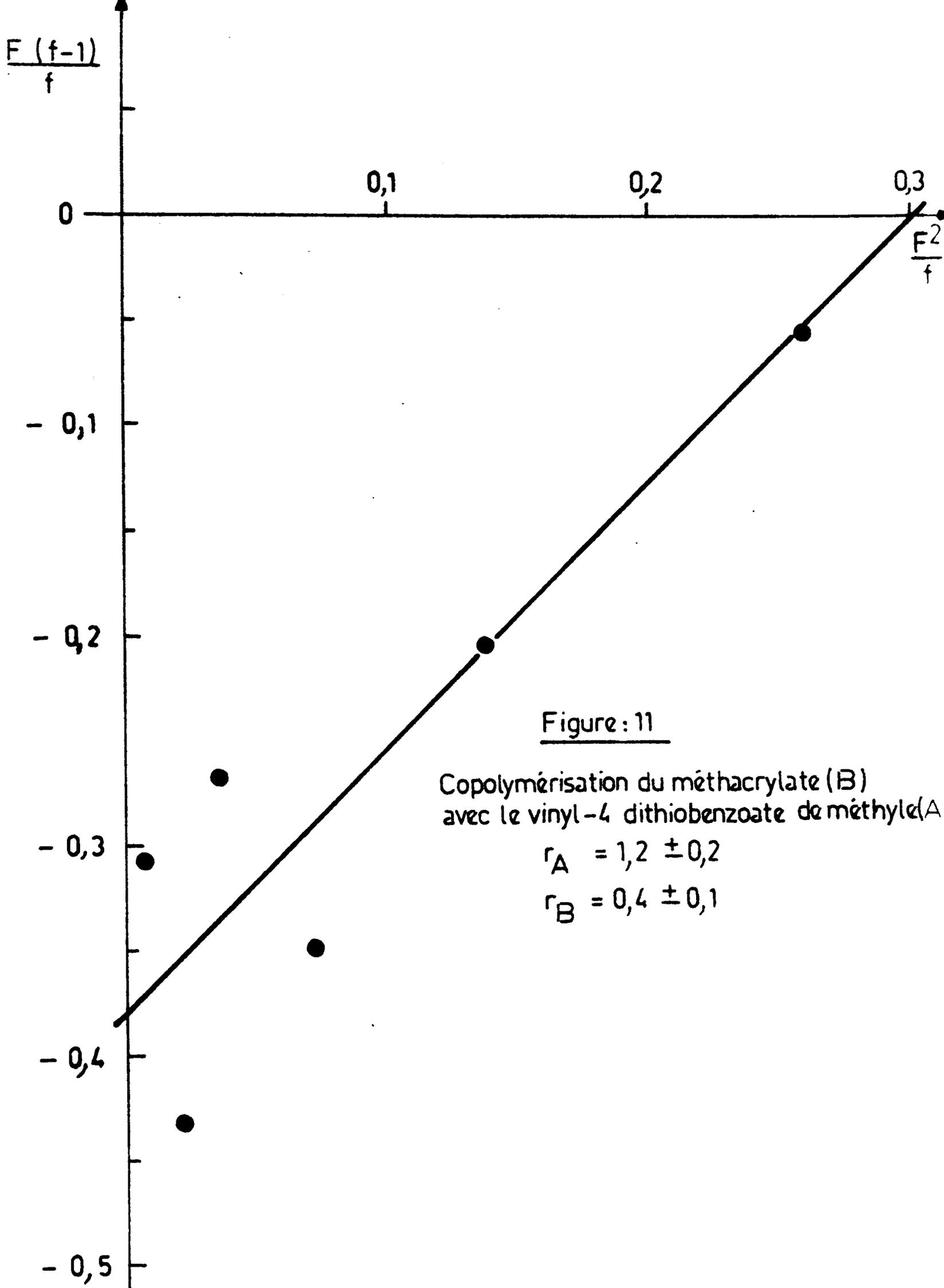


Figure: 11

Copolymérisation du méthacrylate (B)
 avec le vinyl-4 dithiobenzoate de méthyle(A)
 $r_A = 1,2 \pm 0,2$
 $r_B = 0,4 \pm 0,1$

TABLEAU VI : composition des copolymères de 3 avec le styrène et le méthacrylate.

Comonomère	f	f	$F(f-1)/f$	f^2/f
St	0,725	1,30	0,168	0,403
	0,50	0,89	-0,06	0,281
	0,22	0,405	-0,324	0,120
	0,104	0,270	-0,292	0,040
	0,05	0,081	-0,575	0,031
	0,01	0,023	-0,423	0,004
MMA	0,456	0,80	-0,114	0,26
	0,28	0,57	-0,211	0,137
	0,15	0,32	-0,35	0,070
	0,093	0,26	-0,268	0,033
	0,046	0,095	-0,435	0,022
	0,0195	0,061	-0,308	0,006

Nous avons rassemblé dans le tableau VII les valeurs des rapports de réactivité pour le vinyl-4 dithiobenzoate de méthyle et quelques monomères voisins : vinyl-4 benzophénone (24), méthoxy-4' et diméthoxy-2',4' vinyl-4 benzophénones (3) et vinyl-4 triphényl carbinol (24) afin de comparer les réactivités de ces différents monomères.

TABLEAU VII : rapports de réactivité en copolymérisation radicalaire des styrènes fonctionnels :

Monomère A (fonction Z)	Monomère B	r_A	r_B	référence
vinyl-4 dithio- benzoate de mé- thyle <u>3</u> (-CS-SCH ₃)	St	1,65±0,2	0,50±0,10	-
	MMA	1,20±0,2	0,40±0,10	-
vinyl-4 benzo- phénone (-CO-Ph)	St	3,0±0,3	0,18±0,08	24
vinyl-4 méthoxy-4' benzophénone (-CO-Ph-OCH ₃)	St	1,63±0,26	0,38±0,05	3
vinyl-4 dimétho- xy-2',4' benzophénone (-CO-Ph(OCH ₃) ₂)	St	2,12±0,17	0,41±0,02	3
vinyl-4phényl, diphénylcarbinol (-CHCHPh ₂)	St	1,60±0,15	0,47±0,10	24

Il ressort de l'examen du tableau précédent que le monomère 3 se rapproche plus dans sa copolymérisation avec le styrène du vinyl-4-phényl diphénylcarbinol que de la vinyl-4 benzophénone non substituée. Le produit $r_A \times r_B$ est caractéristique de la tendance d'un système de monomères à donner un copolymère alterné lorsque ce terme tend vers zéro; il est aussi lié à la différence de densité électronique sur la double liaison entre les monomères considérés. Si l'on classe les différents monomères opposés au styrène dans cette série selon les valeurs décroissantes de $r_A \times r_B$ on trouve :

Monomère	: Styrene	<u>3</u>	vinyl-4phényl diphénylcarbinol	vinyl-4benzophénone
Substituant (para)	: H	-CS-SCH ₃	-CHOH(Ph) ₂	-CO-Ph
$r_A \times r_B$: 1	0,87(±0,3)	0,75	0,54

La position para est connue pour transmettre les effets induits et mésomères à travers le noyau benzénique, il semble donc que le groupe dithioester soit celui dont l'influence totale est la plus faible puisque les effets stériques peuvent être négligés. Il faut rappeler à ce propos que la différence d'électronégativité entre le carbone et le soufre est faible, les calculs de répartition électronique pour la double liaison C=S ont abouti (25) à attribuer des charges partielles faibles aux atomes et une polarité inverse de celle du carbonyle :



Ceci explique que l'addition des organométalliques sur les thiocarbonyles ait lieu avec formation d'une liaison carbone-soufre aussi bien sur les thiocétone (26)

que sur les dithioesters (20), cette addition "thiophile" (19) est en accord avec les calculs théoriques. Les résultats de copolymérisation peuvent être considérés en appliquant le traitement de ALFREY-PRICE à nos résultats.

Ce traitement consiste à relier les rapports r_A et r_B à des paramètres semi-empiriques caractéristiques de chacun des monomères et non plus du couple de monomères particuliers étudiés (27) grâce aux relations suivantes :

$$r_A = \frac{Q_A}{Q_B} \exp -e_A (e_A - e_B) \quad r_B = \frac{Q_B}{Q_A} \exp -e_B (e_B - e_A)$$

où les paramètres "e" et "Q" de chaque monomère seraient représentatifs de la réactivité du monomère (Q) et de la polarisation de la double liaison (e). En effet, en donnant par convention des valeurs $e = -0,80$ et $Q = 1,00$ au styrène on trouve des valeurs de Q élevées pour les monomères diéniques, styréniques, acryliques qui sont très réactifs car ils conduisent à des radicaux stabilisés par mésomérie; au contraire les alcènes non conjugués ont des valeurs de Q faibles de l'ordre de 0,01. En ce qui concerne le paramètre de polarité de la double liaison "e", les substituants donneurs d'électrons abaissent sa valeur (-1,37 pour le p-diméthylamino-styrène), les substituants attracteurs amènent "e" à des valeurs élevées (+1,20 pour l'acrylonitrile).

Nous avons calculé les paramètres "e" et "Q" pour le vinyl-4 dithiobenzoate de méthyle; les valeurs qui s'accordent le mieux avec les rapports de réactivité vis-à-vis du styrène et du méthacrylate sont :

$$e = -0,6 \quad Q = 1,6$$

L'erreur sur ces paramètres est encore importante mais nous pouvons déjà constater que le vinyl-dithiobenzoate est plus réactif que le styrène puisque "Q" est plus élevé et surtout que la polarité de la double liaison du monomère 3 est peu modifiée par le groupe dithioester en para. La variation a lieu dans le sens d'un effet attracteur très faible ce qui est vérifié par la valeur trouvée ($r_A \times r_B = 0,8$) pour la copolymérisation de 3 avec le styrène (ce produit est égal à $\exp -(e_A - e_B)^2$).

La valeur élevée de "Q" correspond à l'extension de la mésomérie pour le centre actif formé par addition d'un radical libre sur le monomère dithiocarboxylique.

Caractérisation des copolymères :

Les copolymères obtenus présentent des caractères spectroscopiques en accord avec la structure des différents types de motifs qu'ils contiennent. Les propriétés physiques sont proches de celles de l'homopolymère lorsqu'un des monomères est nettement majoritaire. Ainsi des copolymères avec le méthacrylate contenant de 1 à 5% de motifs 7 peuvent être mis sous forme de films transparents légèrement colorés en rose et présentant une densité optique élevée en-dessous de 350 nm, de tels films pourraient être déposés à la surface des revêtements que l'on souhaite protéger de l'action du rayonnement ultraviolet solaire.

Du point de vue des grandeurs moléculaires, le même phénomène que pour les homopolymères nous a empêché d'étudier les copolymères par GPC; les valeurs des masses molaires \bar{M}_n sont hors du domaine de la tonométrie puisque nous avons relevé des mesures indiquant 45 000 et plus. L'erreur sur ces mesures est du même ordre que la grandeur mesurée mais il est connu qu'on ne mesure alors que les molécules les plus petites; en conséquence les valeurs réelles de \bar{M}_n sont certainement supérieures à 50 000.

En ce qui concerne les vitesses de copolymérisation, elles sont faibles avec le styrène mais beaucoup plus grandes avec le méthacrylate sans atteindre la vitesse de polymérisation de ce dernier.

En conclusion, l'étude de la copolymérisation radicalaire du vinyl-4 dithiobenzoate de méthyle 3 a permis de constater une réactivité supérieure à celle du styrène par suite d'un léger effet attracteur du groupe dithioester et de la plus grande délocalisation de l'électron célibataire du radical dérivé de 3. Cette stabilisation du centre actif formé à partir de 3 justifie la faible vitesse d'homopolymérisation de ce monomère constatée auparavant. Les copolymères obtenus présentent en proche ultraviolet l'absorbance intense du groupe dithioester susceptible d'applications dans le domaine de la protection des macromolécules contre la dégradation photo-oxydante.

Enfin les réactions de greffage par des molécules aminées sont possibles dans les conditions mises au point pour l'homopolymère.

CONCLUSION -

Au cours de ce travail sur la synthèse et l'étude des conditions de polymérisation de monomères dithiocarboxyliques nous avons pu mettre au point la synthèse des vinyl-dithiocarboxylates de méthyle méta et para; l'isomère para est le plus facilement accessible en pratique et nous l'avons étudié de préférence.

La polymérisation radicalaire de ce dithioester est possible en solution avec conservation intégrale du groupe fonctionnel ainsi qu'il ressort de l'étude chimique et spectroscopique réalisée; cependant la sensibilité de ce groupe fonctionnel vis-à-vis de H_2O à chaud exclut la possibilité de réaliser la polymérisation en émulsion ou en suspension.

L'étude de la copolymérisation a permis d'établir les rapports de réactivité avec le styrène et le méthacrylate de méthyle. Le traitement de ces données dans le système ALFREY-PRICE indique que le radical dérivé du vinyl-4 dithiobenzoate est plus stabilisé que celui du styrène par suite de l'extension du système conjugué; il en résulte également que le groupe dithiocarboxylate aurait probablement un effet attracteur d'électrons faible mais mesurable.

Les copolymères préparés présentent deux propriétés susceptibles d'applications pratiques : une absorption intense dans le proche ultraviolet qui n'est accompagnée que d'une faible coloration dans le visible; la possibilité de greffer sur des macromolécules obtenues par polymérisation radicalaire des composés à fonction amine terminale.

Nous nous proposons de poursuivre l'étude de ce sujet dans ces directions ainsi que vers l'obtention de monomère porteur de la fonction dithioacide bloquée, ce qui permettra de préparer des polymères porteurs de cette fonction, dont nous avons déjà souligné l'intérêt potentiel.

PARTIE EXPERIMENTALE1 - Préparation du para-chloro styrène.11 - Para-chloro acétophénone.

Cette cétone est obtenue à partir du chlorobenzène d'après VOGEL (28).

12 - Para-chloro phényl méthyl carbinol.

Dans un ballon tricol sec, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on place 0,65 mole de Li AlH_4 dans 500 ml d'éther anhydre; l'addition de la p.-chloro acétophénone (1,0 mole dans 200 ml d'éther anhydre) est réalisée en une heure environ pendant que le ballon est refroidi vers 0°C . Après la fin de l'addition, l'agitation est maintenue deux heures puis on porte à reflux pendant trente minutes. Après refroidissement l'excès d'hydrure est détruit par du méthanol et le mélange traité par HCl à 20% jusqu'à dissolution totale. Après décantation, la phase aqueuse est extraite 3 fois par 200 ml d'éther, les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO_4 , le solvant est chassé et le résidu distillé sous pression réduite. On recueille la fraction $85-90^\circ \text{C}$ sous 2 mm Hg; rendement 70%.

13 - Para-chlorostyrène.

La déshydratation de l'alcool précédent est conduite d'après (15) en présence de KHSO_4 à 230°C . Le para chlorostyrène est conservé au froid en présence d'une trace d'hydroquinone. Le rendement atteint 60% en recyclant l'alcool non déshydraté récupéré.

2 - Préparation du para-bromo styrène.

21 - Para-bromo phényl méthyl carbinol.

Cet alcool est obtenu d'après (29) par réaction du bromure de p.-bromophényl magnésium sur l'éthanal. Rendement 40 à 50%.

22 - Para-bromo styrène.

La déshydratation est réalisée en phase vapeur sur alumine à 325 °C selon (16). Rendement 70%.

3 - Préparation du méta-bromostyrène.

31 - Méta-bromo acétophénone.

La bromation du complexe acétophénone-chlorure d'aluminium est conduite selon (30). Le rendement atteint 70%.

32 - Méta-bromophényl méthyl carbinol.

La réduction a lieu dans les mêmes conditions que pour l'isomère para (§ 12 ci-dessus).

33 - Méta-bromo styrène.

L'un des deux modes de déshydratation décrits ci-dessus conduit au méta-bromo styrène. Rendement 45%.

4 - Préparation des vinyl-4 dithiobenzoates de méthyle.

Les magnésiens dérivés des halogénostyrènes sont obtenus selon les méthodes décrites pour le dérivé chlore (17) ou bromé (18).

41 - A partir du chlorostyrène.

Dans un ballon tricol sec muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à robinet, purgé à l'azote et maintenu en légère surpression, on place 9,7 g de magnésium en tournures. On introduit d'abord le mélange de 3 ml de bromure d'éthyle et de 5 ml de tétrahydrofur anhydre sec, la réaction démarre rapidement et on ajoute, sans aucune interruption et de façon à maintenir le reflux, le mélange de 50 ml de THF et de 27,6 g de p.chlorostyrène. Après l'addition, on maintient à reflux pendant 15 minutes puis on laisse refroidir en continuant l'agitation. On refroidit à 0°C et on ajoute 15,6 g de CS₂. Le mélange est agité pendant une nuit en laissant la température remonter. On refroidit de nouveau et on ajoute 28,8 g d'iodure de méthyle, le mélange est agité pendant cinq heures entre 0 et 20 °C.

Le mélange réactionnel est repris par 300 ml d'eau et 300 ml d'éther; après décantation, la phase aqueuse est extraite à l'éther et les phases organiques réunies lavées à l'eau acidulée.

La phase organique est séchée sur CaCl₂, les solvants évaporés et le produit brut chromatographié sur alumine dans l'éther de pétrole.

La fraction centrale fortement colorée en rouge est évaporée et donne une huile rouge qui cristallise vers -10°C; le dithioester est recristallisé plusieurs fois dans le pentane et fond à + 24°C.

Rendement atteint pour la meilleure opération : 50%.

42 - A partir du bromostyrène.

Dans un ballon tricol 3 g de magnésium en copeaux sont recouverts de quelques millilitres de tétrahydrofurane, puis de quelques gouttes d'une solution de 20 g de bromostyrène dans 150 ml de ce solvant.

L'ensemble est amené à ébullition, la réaction démarre alors, le reste de la solution du dérivé halogéné est additionné lentement pour conserver la température voisine du point d'ébullition.

Un léger reflux est ensuite maintenu pendant une heure jusqu'à disparition quasi totale du magnésium.

Après refroidissement, à 0°C on ajoute 8,3 g de CS₂.

Le mélange est agité pendant une nuit comme ci-dessus. On refroidit de nouveau et on ajoute 28,8 g d'iodure de méthyle et le mélange est agité pendant cinq heures.

Le mélange réactionnel est traité comme ci-dessus.

La fraction centrale fortement colorée en rouge est évaporée et donne une huile rouge qui est le vinyl dithiobenzoate. L'isomère para cristallise vers -10°C, et est purifié par plusieurs recristallisations dans le pentane. Rendement 70%.

L'isomère méta est chromatographié une seconde fois. La fraction centrale placée sous vide pendant plusieurs heures à température ambiante a été employée par la suite. Rendement 50%.

Si l'hydrolyse **acide** est conduite après l'addition de CS₂, on obtient en solution l'acide p.vinyl dithiobenzoïque 4 rouge-violet qui se transforme rapidement à 20°C en polymère 5.

5 - Polymérisation.51 - Homopolymérisation.

Dans un tube à sceller séché plusieurs heures l'écou-
tuve, on introduit 4,2 millimoles de vinyl-dithiobenzoate et
0,034 mM d'azobis-isobutyronitrile et un ml de benzène très
pur qui a été séché sur sodium.

Le tube est refroidi dans l'azote liquide puis scellé
sous vide.

Le tube est porté à 70°C pendant 5 heures; après re-
froidissement, il est ouvert et son contenu versé dans un be-
cher contenant 50 ml de méthanol ou d'éther de pétrole, le
précipité rouge pulvérulent est decanté, lave deux fois par
le précipitant et purifié par dissolution/précipitation dans
le couple chloroforme/méthanol. Le polymère est enfin séché
sous vide jusqu'à poids constant. Rendement 60% environ.

Ce polymère est bien soluble dans les solvants chlorés
et le benzène; par évaporation de ces solutions, il donne des
films cassants à température ambiante ce qui semble indiquer
un état vitreux.

52 - Copolymérisation.

Le mode opératoire ci-dessus a été reproduit avec
par exemple 5,06 mM de styrène, 3,3 mM de vinyl dithioester
et 0,17 mM d'AIBN et 1,7 ml de benzène pur.

Rendement 60% par rapport au dithioester.

5 - Polymerisation.

51 - Homopolymérisation.

Dans un tube à sceller séché plusieurs heures l'écou-
tuve, on introduit 4,2 millimoles de vinyl-dithiobenzoate et
0,034 mM d'azobis-isobutyronitrile et un ml de benzène très
pur qui a été séché sur sodium.

Le tube est refroidi dans l'azote liquide puis scel-
lé sous vide.

Le tube est porté à 70°C pendant 5 heures; après re-
froidissement, il est ouvert et son contenu versé dans un be-
cher contenant 50 ml de méthanol ou d'éther de pétrole, le
précipité rouge pulvérulent est décanté, lavé deux fois par
le précipitant et purifié par dissolution/précipitation dans
le couple chloroforme/méthanol. Le polymère est enfin séché
sous vide jusqu'à poids constant. Rendement 60% environ.

Ce polymère est bien soluble dans les solvants chlorés
et le benzène; par évaporation de ces solutions, il donne des
films cassants à température ambiante ce qui semble indiquer
un état vitreux.

52 - Copolymérisation.

Le mode opératoire ci-dessus a été reproduit avec
par exemple 5,06 mM de styrène, 3,3 mM de vinyl dithioester
et 0,17 mM d'AIBN et 1,7 ml de benzène pur.

Rendement 50% par rapport au dithioester.

53 - Influence des conditions de polymérisation.- Durée :

Dans un ballon bicol de 20 ml on place $1,03 \cdot 10^{-2}$ mole de dithiocester, $1,3 \cdot 10^{-4}$ mole d'amorceur AIBN et 2 ml de benzène pur.

Le ballon est mis sous azote pur (débarrassé de l'oxygène), est chauffé dans un bain marie thermostaté à 70°C pendant 24 heures.

On fait une prise d'essai toutes les heures jusqu'à 4 h. ensuite après 10 h. et 24 h.

On précipite dans de l'éther de pétrole, on lave, on sèche et on pèse le polymère obtenu.

- Résultats :

Durée (heures)	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	10 h.	24 h.
taux de conversion %	5,2%	6,2%	8 %	9%	16,1%	24,6%

- Concentration en monomère :

Dans une série de tubes à sceller nous avons mis du monomère à différentes concentrations dans le benzène avec une concentration en amorceur constante égale à $0,05$ mole/l. Nous avons chauffé à 70°C pendant 4 heures.

Le polymère obtenu est récupéré comme ci-dessus.

concentration monomère mole/l	0,45	1,25	2,6	5,7	9,95	
taux de conversion %	3,1%	7%	10,5%	15%	18,8%	

53 - Influence des conditions de polymérisation.- Durée :

Dans un ballon bicol de 20 ml on place $1,03 \cdot 10^{-2}$ mole de dithioester, $1,3 \cdot 10^{-4}$ mole d'amorceur AIBN et 2 ml de benzène pur.

Le ballon est mis sous azote pur (débarassé de l'oxygène), est chauffé dans un bain marie thermostaté à 70°C pendant 24 heures.

On fait une prise d'essai toutes les heures jusqu'à 4 h. ensuite après 10 h. et 24 h.

On précipite dans de l'éther de pétrole, on lave, on sèche et on pèse le polymère obtenu.

- Résultats :

Durée (heures)	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	10 h.	24 h.
taux de conversion %	5,2%	6,2%	8 %	9%	16,1%	24,6%

- Concentration en monomère :

Dans une série de tubes à sceller nous avons mis du monomère à différentes concentrations dans le benzène avec une concentration en amorceur constante égale à $0,05$ mole/l. Nous avons chauffé à 70°C pendant 4 heures.

Le polymère obtenu est récupéré comme ci-dessus.

concentration monomère mole/l	0,45	1,25	2,6	5,7	9,96	
taux de conversion %	3,1%	7%	10,5%	15%	18,8%	

- Concentration en amorceur :

Même mode opératoire que ci-dessus.

La concentration en amorceur est variable, la concentration en monomère constante et égale à 2,6 mole/l

Chauffage: 3 heures à 70°C.

Concentration amorceur mole/l	0,013	0,037	0,05	0,075	0,1
Taux de conversion	20%	25%	27%	29%	31%

- Température :

Même mode opératoire que ci-dessus.

M_1 = mole/l solvant

$[AIBN] = 0,1$ mole/l

Chauffage de deux heures à différentes températures.

température	50°	60°	70°	80°
taux de conversion	--	4%	8,7%	17,2%

6 - Réaction du polymère 7 avec les amines.

Dans un ballon de 100 ml équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on dissout 200 mg de polymère 7 dans 50 ml de DMF; on ajoute 300 mg de cyclohexyl amine et 60 mg de soude en pastilles.

On porte à reflux pendant une heure environ, sous agitation, lorsque la solution de coloration initiale rouge est devenue jaune (signe de la fin de la réaction), on précipite le contenu du ballon par du méthanol contenant de l'acide acétique.

Après décantation, lavage et séchage.

Le rendement en polymère transformé est quantitatif. Il est purifié par dissolution dans la pyridine suivie de précipitation au méthanol, lavage et séchage.

on porte à reflux pendant une heure environ, sous agitation, lorsque la solution de coloration initiale rouge est devenue jaune (signe de la fin de la réaction), on précipite le contenu du ballon par du méthanol contenant de l'acide acétique.

Après décantation, lavage et séchage.

Le rendement en polymère transformé est quantitatif. Il est purifié par dissolution dans la pyridine suivie de précipitation au méthanol, lavage et séchage.

REFERENCES

- 1 - W.L. HAWKINS, "Polymer Stabilization", Wiley-Interscience
New York, 159 (1972).
- 2 - G.S. HAMMOND, N.J. TURRO et P.A. LEERMAKERS, J.Phys.
Chem., 66, 1144 (1962).
A.HELLER, Mol. Photochem., 1, 257 (1969)
t.J O'CONNELL, J.Amer Chem.Soc., 90, 6550 (1968)
- 3 - C.P.PINAZZI et A. FERNANDEZ, Makromol. Chem., 167, 147
(1973) et 168, 191 (1973).
- 4 - A. KJAER, Acta Chem. Scand., 4, 1347 (1950) et 6, 327
(1952).
- 5 - N.H. LEON et R.S. ASQUITH, Tetrahedron, 26, 1719 (1970)
- 6 - S. OAE, T. YAGIHARA et T. OKABE, Tetrahedron, 28 3203
(1972).
- 7 - G. LEVESQUE et J.C. GRESSIER, travaux en cours.
- 8 - Gh.TABAK, Thèse de troisième cycle, ALGER, 1975.
G. LEVESQUE, GH. TABAK et F.CUTURQUIN, C.R.Acad. sc.,
à paraître.
- 9 - J.M. BEINER et A. THUILLIER, C. R. Acad., Sc., 274 C
642 (1972).
- 10 - R. MEIJER, P. VERMEER et L.BRANDSMA, Rec. Trav. Chem.
Pays-Bas, 92, 601 (1973).

- 11 - D. MULLER, communication personnelle.
- 12 - A. ARAB, These de docteur-ingénieur, Caen, 1975.
A. ARAB, E. QUEMENEUR et G. LEVESQUE, travaux en cours.
- 13 - J.C. GRESSIER et G. LEVESQUE, Makromol. Chem., à paraître
- 14 - J. HOUBEN et L. KESSELKAUL, Ber., 35, 3695 (1902).
J. HOUBEN et K.L.M. SCHULZE, Ber., 43, 2481 (1910)
- 15 - C.G. OVERBERGER et J.H. SAUNDERS, Org. Synth., Coll.
Vol.III, p.204 (1965)
- 16 - EMERSON et LUCAS, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1180 (1948)
- 17 - J.R. LEEBRICK et H.E. RAMSDEN, J. Org. Chem., 23, 935
(1958).
- 18 - J. CAZAS, C.R. Acad. Sc., 247, 21, 1874 (1959)
- 19 - P. BEAK et J.W. WORLEY, J. Amer. Chem. soc., 92, 4142
(1970) et 94, 597 (1972).
- 20 - L. LEGER et J. MARQUET, C.R. Acad. Sc., 279 C, 597
(1974).
- 21 - L.J. BELLAMY, " Infra-red spectra of complex Molecules",
Methuen and Co, London (1960)
- 22 - Y. DAOUDI, J.C. GRESSIER et G. LEVESQUE, travaux en
cours.
- 23 - M. FINEMAN et S.D. ROSS, J. Polymer Sc., 5, 259 (1950)

- 24 - D. BRAUN, W. NEUMANN et J. FAUST, Makromol. Chem., 35, 143 (1965).
- 25 - A. JULG, M. BONNET et Y. OZIAS, Theoret. Chim. Acta, 17, 49 (1970).
- 26 - M. DAGONNEAU et J. VIALLE, Tetrahedron, 30, 3119 (1974).
- 27 - G.E. HAM, "Copolymerization", Interscience, New York, Chap. II (1964)
T. ALFREY Jr. et C.C. PRICE, J. Polymer Sc., 2, 101 (1947)
- 28 - A.I. VOGEL, "Practical Methods of organic chemistry" Longmans, London, 733 (1961)
- 29 - E. QUELET, B. Soc. Chim. P., 45, 86 (1929)
- 30 - D.E. PEARSON, H.W. POPE et W.W. HARGROVE, Org. Synth., Coll. Vol. V., p.117 (1973).