

# SYNTHESES ET STRUCTURES NOUVELLES DE POLYMERES

PAUL REMPP

*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, France*

## I. INTRODUCTION

Les travaux de synthèse en chimie macromoléculaire ont eu longtemps pour objectif principal la préparation de composés homopolymères à chaîne linéaire, de structure bien établie et de faible polydispersité. Ces polymères, chimiquement bien définis et d'homogénéité satisfaisante ont servi à la mise au point de techniques de caractérisation moléculaire et structurale, et l'étude de leurs propriétés tant en solution diluée qu'à l'état solide a conduit à de nombreux résultats fondamentaux.

L'idée d'associer deux monomères dans une même macromolécule est cependant déjà ancienne. La copolymérisation, par voie radicalaire, de deux composés insaturés conduit à la formation d'un copolymère statistique; la composition instantanée de celui-ci dépend des proportions de chacun des constituants dans le mélange de monomères et des rapports de réactivité radicalaires bien connus<sup>1</sup>. Lorsqu'elles sont menées à des taux de conversion élevés, ces copolymérisations conduisent en général à des produits hétérogènes en composition<sup>2</sup> et polydispersés en masse, mais dont les propriétés ne diffèrent pas de façon déterminante de celles des homopolymères correspondants. Il faut souligner que dans un tel copolymère la probabilité de trouver des séquences homopolymères de quelque longueur est quasiment nulle.

Bien différent est le cas des copolymères constitués à dessein de séquences homopolymères relativement longues, reliées les unes aux autres par des liaisons homopolaires. Les propriétés de ces composés diffèrent sensiblement de celles des homopolymères parents, et c'est ce qui explique l'intérêt que manifestent en leur faveur les chercheurs de nombreux laboratoires universitaires et industriels. Notre propos sera de passer en revue les méthodes mises au point au cours de ces dernières années en vue la préparation de copolymères greffés et séquencés. Ces deux types de produits ne diffèrent que par la position relative des séquences homopolymères, les copolymères séquencés étant essentiellement linéaires, alors que les copolymères greffés sont ramifiés.

Les homopolymères à chaîne ramifiée suscitent depuis peu un regain d'intérêt, principalement comme terme de comparaison ou comme produits de référence; nous passerons également en revue les méthodes de préparation d'homopolymères ramifiés à structure définie, en "peigne" ou en "étoile". Remarquons dès à présent qu'un homopolymère en peigne n'est autre qu'un copolymère greffé dans lequel squelette et greffons sont de même nature chimique.

La préparation de copolymères contenant des séquences homopolymères ne peut s'effectuer que de deux manières simples :

- (1) On peut créer, sur une chaîne polymérique des sites promoteurs, susceptibles d'amorcer la polymérisation d'un deuxième monomère. Si ces sites sont situés aux extrémités de la chaîne, il y a formation de copolymères séquencés. S'ils sont formés en d'autres positions, le long de la chaîne, la réaction donnera lieu à la formation d'un copolymère greffé.
- (2) On peut également avoir recours à une réaction chimique entre fonctions portées par deux chaînes macromoléculaires différentes. Ici encore, si les fonctions réactives sont situées exclusivement en bout de chaîne, on obtient un copolymère séquencé et dans le cas contraire on assiste à un processus de greffage. Mais il convient de se rappeler que si des réactants macromoléculaires possèdent l'un et l'autre plus de deux sites réactifs, la réaction peut conduire à une gélification par formation d'un réseau tridimensionnel.

La polymérisation successive de deux monomères sous l'action d'un promoteur radicalaire conduit en général à un mélange d'homopolymères car la durée de vie d'un site radicalaire est extrêmement réduite<sup>3</sup>. Il en va tout autrement des polymérisations anioniques en phase homogène, selon la technique des "polymères vivants", qui sont caractérisées par l'absence de toute réaction de transfert et de terminaison spontanées<sup>4,5</sup>. La mise au point de ces méthodes de polymérisation a de ce fait constitué un progrès décisif pour la synthèse de copolymères séquencés et greffés. Cependant les polymérisations anioniques ne s'appliquent qu'à un nombre limité de monomères et de ce fait les autres méthodes demeurent utiles, et elles feront l'objet de la première partie de cet exposé. Nous indiquerons ensuite comment et à quels systèmes les techniques de polymérisation anioniques peuvent s'appliquer.

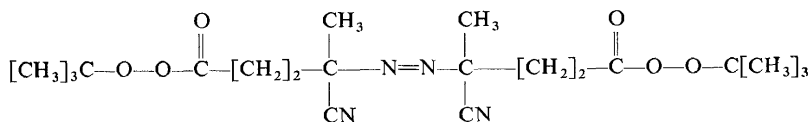
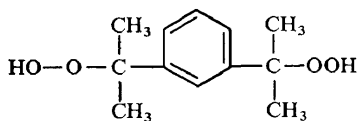
## II. METHODES DE SYNTHÈSE PROCÉDANT PAR VOIE RADICALAIRE

### A. Création de sites promoteurs sur une chaîne

Pour créer sur une chaîne polymérique des sites réactifs, susceptibles de servir par la suite de promoteurs radicalaires pour la polymérisation d'un deuxième monomère, on peut procéder de diverses manières. Une revue détaillée de ces méthodes de préparation a été publiée en 1960 par Smets et Hart<sup>6</sup>, et nous nous bornerons donc ici à les résumer, en donnant quelques exemples récents.

#### 1. Promoteur bifonctionnel

On peut avoir recours à promoteur bifonctionnel, susceptible d'amorcer la polymérisation d'un premier monomère dans des conditions bien déterminées. La chaîne macromoléculaire porte alors à son extrémité un site promoteur, qui peut servir ultérieurement à la polymérisation d'un 2<sup>e</sup>. monomère et conduire ainsi à la formation d'un copolymère séquencé. Cette méthode a été employée avec succès notamment par Molyneux<sup>7</sup> et par Burnett<sup>8</sup> (promoteur: dihydroperoxyde de *m*-di-*isopropyl*benzène) et par Van Beylen et Smets<sup>9</sup> (promoteur: azo-bis-cyanopervaleriate de *t*-butyle).



## 2. Méthodes chimiques

Divers auteurs ont mis au point des méthodes chimiques permettant de doter des chaînes macromoléculaires de fonctions perester<sup>10,11</sup> ou peranhydride<sup>12</sup>, et ont utilisé ces fonctions, dans une 2e. étape, comme promoteurs en vue de la préparation de copolymères greffés.

## 3. Colorants et photosensibilité

La photopolymérisation de monomères en présence d'un colorant agissant comme photosensibilisateur, étudiée par Oster<sup>13</sup> a également été appliquée par Smets<sup>14</sup> à la préparation de copolymères greffés: le colorant—l'éosine—est préalablement fixé sur une chaîne de polyvinylamine.

## 4. Fonctions peroxydiques ou hydroperoxydiques

L'utilisation de sites peroxydiques ou hydroperoxydiques est fort répandue. Nous avons déjà cité l'utilisation comme promoteur du dihydroperoxyde de *m*-di-*isopropyl*benzène<sup>7,8</sup> qui conduit à des chaînes dotées de fonctions hydroperoxyde terminales, utilisables par la suite pour la polymérisation redox d'un 2e. monomère. Des fonctions hydroperoxyde terminales ont été également obtenues par Riess et Banderet par dégradation peroxydante de polystyrène ou de polyisobutène et utilisées pour la préparation de copolymères séquencés<sup>15</sup>. La peroxydation de polypropylène atactique en solution conduit à des fonctions hydroperoxyde utilisables selon Wallace et Hadley<sup>16</sup> pour la préparation de copolymères greffés. Hulahan, Stivala et Levi<sup>17</sup> ont opéré de manière semblable pour réaliser le greffage de méthacrylate d'éthyle sur du poly-*p*-*isopropyl*styryène hydroperoxydé.

L'irradiation  $\gamma$ , en présence d'oxygène, conduit également à la formation de sites hydroperoxydes, répartis au hasard le long de la chaîne macromoléculaire. Cette méthode a été appliquée avec succès au greffage de polyacrylonitrile sur du polyéthylène et sur du chlorure de polyvinyle par Chapiro et ses collaborateurs<sup>18,19</sup>, et par Turska<sup>20</sup> au greffage de polyacétate de vinyle sur du polyméthacrylate de méthyle.

## 5. Irradiation $\gamma$

L'irradiation  $\gamma$  de polymères gonflés par un 2e. monomère peut également être réalisés en atmosphère inerte. L'irradiation a pour effet la création de sites radicalaires sur le polymère et le greffage peut s'effectuer par amorçage,

par transfert ou par recombinaison de radicaux. Le greffage de polystyrène sur du polytétrafluoroéthylène a été réalisé ainsi<sup>21</sup>.

Tous les exemples cités jusqu'ici comportent la formation de sites réactifs sur une chaîne macromoléculaire, sites qui amorcent ensuite la polymérisation d'un 2<sup>e</sup>. monomère.

## B. Réactions entre macromolécules

On peut également citer quelques cas de réaction entre macromolécules, conduisant à la formation de copolymères greffés ou séquencés.

### 1. Transfert

Le cas le plus évident est celui où le greffage résulte d'une réaction de transfert au polymère. Tel est le cas de la polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle, effectuée en présence de polyoxyéthylène, qui conduit selon Kahrs et Zimmermann<sup>22</sup> à un greffage partiel du polyacétate de vinyle sur la chaîne de polyoxyéthylène. D'autres systèmes ont été étudiés, notamment par Kobryner et Banderet<sup>23</sup>.

### 2. Transestérification

La synthèse de copolymères greffés par transestérification de polyméthacrylate de méthyle avec des polyesters, qui a été réalisée par Kolesnikov et Tsen Khan Ming<sup>24</sup> comporte également une réaction entre deux macromolécules.

Toutes ces méthodes de synthèse de copolymères greffés ou séquencés procédant par voie radicalaire conduisent à des produits polydispersés en masse et en composition et contenant en général une proportion importante d'homopolymères. Elles exigent donc des techniques de séparation, de purification, voire de fractionnement parfaitement au point, et un contrôle rigoureux de l'homogénéité du produit purifié. Ce sont par ailleurs des méthodes de laboratoire, et sauf rares exceptions, ces méthodes ne sont pas utilisables industriellement pour la préparation de copolymères à séquences.

## III. METHODES PROCEDANT PAR VOIE IONIQUE

L'avènement en 1956 des techniques de polymérisation anionique en milieu polaire et aprotique<sup>4</sup> a constitué un progrès décisif pour la préparation de copolymères séquencés, et ce pour deux raisons essentielles :

—l'absence de toute réaction de désactivation spontanée: les chaînes polymériques demeurent dotées d'extrémités organo-métalliques très faiblement ionisées, mais réactives<sup>25,26</sup>.

—la faible polydispersité des échantillons<sup>27,28</sup>, imputable à la simplicité du mécanisme réactionnel et à la rapidité de l'équilibre paire d'ion  $\rightleftharpoons$  ions libres.

Nous examinerons dans ce qui suit l'application des processus de polymérisation anionique à la préparation de copolymères séquencés et de copolymères greffés.

### 1. Copolymères séquencés

Dès ses premiers travaux Szwarc<sup>4</sup> avait montré que la polymérisation de monomères vinyliques comme le styrène est rapide en milieu THF et que l'addition d'une nouvelle quantité de monomère conduit à une augmentation proportionnelle de la masse du polymère. Il suffit donc, théoriquement, de choisir un promoteur actif, qui réagisse rapidement et complètement avec un premier monomère, en amorçant la polymérisation de celui-ci, et d'ajouter à la solution du "polymère vivant" obtenu un 2e. monomère pour obtenir un copolymère séquencé. En fait, c'est bien ainsi qu'ont été préparés des copolymères séquencés styrène-isoprène<sup>29</sup> et styrène-oxyde d'éthylène<sup>30</sup> par Szwarc et ses collaborateurs, et dans d'autres laboratoires<sup>31</sup>.

Mais cette méthode n'est cependant pas universelle, même parmi les monomères polymérisables par voie anionique. Il faut en effet que la réaction d'amorçage de la polymérisation du 2e. monomère soit non seulement possible, mais encore rapide par rapport à la réaction de propagation subséquente. Ceci implique que le 2e. monomère possède un caractère plus nettement électrophile que le premier<sup>32,33</sup>. C'est ainsi que le carbanion styryle peut amorcer la polymérisation du méthacrylate de méthyle, mais l'inverse n'est pas vrai<sup>34</sup>.

De très nombreux copolymères séquencés ont été préparés par voie anionique, soit en milieu tétrahydrofurane avec des promoteurs organo-métalliques variés, soit en solution dans le toluène ou le benzène, le promoteur étant alors en général le butyl-lithium. Nous citerons quelques exemples :

—La préparation de copolymères séquencés styrène-butadiène et styrène-isoprène a fait l'objet de nombreux travaux<sup>35-39</sup> et connaît dès à présent des développements industriels. C'est l'un des rares systèmes où les 2 monomères possèdent des électroaffinités comparables : chaque monomère réagit sur le carbanion de l'autre.

—Les copolymères séquencés styrène-méthacrylate de méthyle ont fait l'objet de recherches poussées. Le carbanion styryle peut réagir non seulement sur la double liaison du méthacrylate de méthyle, mais également sur sa fonction ester, ce qui entraîne des complications. Pour éliminer cette réaction parasite, il suffit de faire réagir d'abord du diphenyl-1,1 éthylène, ce qui donne naissance à un carbanion diphenyl-alkyle moins réactif ; ce dernier amorce cependant rapidement la polymérisation du méthacrylate de méthyle. On obtient ainsi des copolymères séquencés exempts d'homopolymères, homogènes en composition, et de faible polydispersité<sup>40,41</sup>.

—De nombreux autres copolymères séquencés ont pu être obtenus parmi lesquels nous citerons les systèmes polystyrène-polyvinyl-2 pyridine<sup>42</sup> ; polystyrène-poly-p-bromostyrène ; polystyrène-polyvinyl-naphtalène ; poly-méthacrylate de méthyle-polyacrylonitrile<sup>43</sup>.

—Dans le domaine des monomères cycliques, outre l'oxyde d'éthylène déjà mentionné, signalons les travaux de Sigwalt et Boileau<sup>44</sup> qui ont permis à ces auteurs de préparer des copolymères séquencés polystyrène-poly-sulfure de propylène et polysulfure de propylène-polysulfure d'éthylène<sup>45</sup>.

D'autres recherches portent sur la copolymérisation séquencée anionique de styrène et d'octaméthylcyclotérasiloxane, et ont conduit à des résultats prometteurs<sup>46</sup>.

Avant de clore cette énumération il convient de rendre compte brièvement d'une méthode originale de synthèse d'un copolymère séquencé, méthode basée sur la réaction de désactivation réciproque d'un polystyrène "vivant" préparé par voie anionique et d'un polytétrahydrofuranne "vivant" préparé par voie cationique. Les réactions de polymérisation cationique sont sujettes à des réactions d'arrêt par transfert ou par désactivation, ce qui explique qu'elles ne se prêtent pas, sauf exception<sup>47a</sup>, à la synthèse de copolymères séquencés ou greffés. Cependant, en utilisant le promoteur de Merwein dans le THF lui-même—car sa polymérisation n'affecte qu'une partie des molécules—M. Levy<sup>47</sup> a réussi une désactivation réciproque de polystyrène anionique et de poly THF cationique, et le produit de la réaction est effectivement un copolymère séquencé. Cette méthode originale de préparation pourrait être avantageusement étendue à d'autres systèmes dans lesquels une séquence polystyrène est associée à une séquence de motifs polymérisables par voie cationique seulement.

## 2. Procédés de greffage anionique

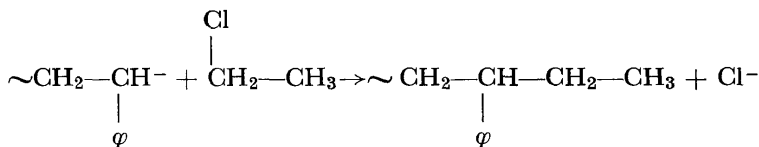
Tout comme dans le cas des méthodes procédant par voie radicalaire, le greffage anionique peut s'effectuer de deux manières différentes:

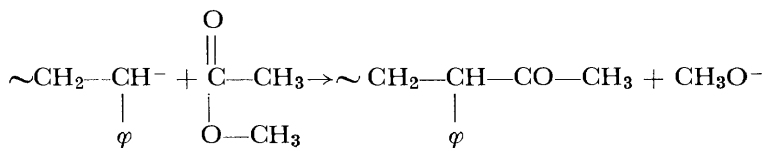
- par réaction d'une chaîne macromoléculaire  $\omega$ -fonctionnelle sur les fonctions électrophiles portées par une autre chaîne macromoléculaire: c'est le greffage par désactivation carbanionique.
- par création, sur une chaîne polymérique de sites organométalliques et utilisation de ces derniers comme promoteurs pour la polymérisation "latérale" d'un 2e. monomère: c'est le greffage par amorçage carbanionique.

Nous examinerons successivement ces 2 procédés de greffage par voie anionique en phase homogène, qui exigent tous deux que le milieu réactionnel soit rigoureusement aprotique.

### A. Greffage par désactivation carbanionique

Il est établi depuis longtemps que les fonctions organo-métalliques terminales d'un polymère "vivant" peuvent réagir non seulement sur tout composé donneur de proton, mais encore avec divers composés à caractère électrophile<sup>25,26</sup>: halogénures d'alkyle, chlorures d'acides, anhydrides, esters, anhydride carbonique, etc. . . . Ces réactions conduisent à la formation de sites fonctionnels terminaux variés:





Si les fonctions halogénures, ou ester, ou anhydride sont elles-mêmes portées par une chaîne macromoléculaire, la réaction de désactivation doit conduire à la fixation d'une chaîne polymérique sur l'autre, c'est-à-dire au greffage.

Le greffage de polystyrène "vivant" sur le polyméthacrylate de méthyle a été étudié en détail par Gallot<sup>48-50</sup>, et les produits obtenus ont pu être caractérisés de façon satisfaisante, car on peut déterminer séparément les masses moléculaire du squelette, du greffon individuel et du copolymère greffé.

La proportion de fonctions ester affectées par la réaction de greffage est faible (<10%), ce qui n'empêche pas de préparer des produits de masse moléculaire élevée portant un grand nombre de greffons<sup>50</sup>. La séparation du polystyrène non greffé ne pose pas de problèmes particuliers.

Cette technique de greffage, si elle présente des avantages évidents—distribution statistique des greffons<sup>51</sup>, identité des greffons, possibilité de caractérisation complète des échantillons—n'est malheureusement applicable qu'à un nombre limité de systèmes, parmi lesquels nous citerons: le greffage de polystyrène sur chlorure de polyvinyle<sup>52</sup>; le greffage de polystyrène sur la polyvinylpyridine<sup>53</sup>, qui ne peut être réalisé qu'à basse température; le greffage de polystyrène sur des xylanes<sup>54,55</sup>, effectué après méthylation totale par O'Malley et Marchessault. Signalons d'autre part les travaux de Korotkov<sup>56</sup> et de ses collaborateurs, sur le système styrène-méthacrylate de méthyle, dont les résultats corroborent ceux obtenus à Strasbourg.

## B. Greffage par amorçage carbanionique

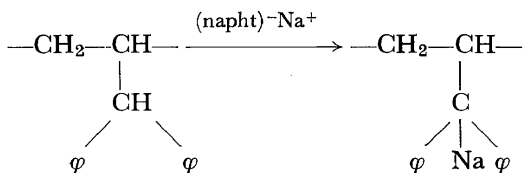
Pour créer des sites organo-métalliques sur une chaîne polymérique il faut que celle-ci soit dotée

- ou d'atomes d'hydrogène acides, aisément remplaçables par des atomes métalliques,
- ou de fonctions susceptibles de réagir avec un composé organométallique,
- ou de noyaux aromatiques pouvant donner naissance à des complexes radical-ioniques.

Mais il faut en outre que la chaîne polymérique ne contienne aucune fonction électrophile incompatible avec les sites organométalliques.

Nous donnerons des exemples de chacun des types de réactions de métallation et des réactions de greffage auxquels ces polymères métallés peuvent donner lieu, s'ils sont mis en présence d'un monomère adéquat.

**(a) Métallation par remplacement d'hydrogène.** Le polydiphénylpropène<sup>57</sup> et le polyvinylfluorène<sup>58</sup> peuvent tous deux être métallés selon la méthode de Normant et Angelo<sup>59</sup>; l'agent de métallation est le naphthalène-sodium, ce qui permet à la réaction de se dérouler en milieu homogène.



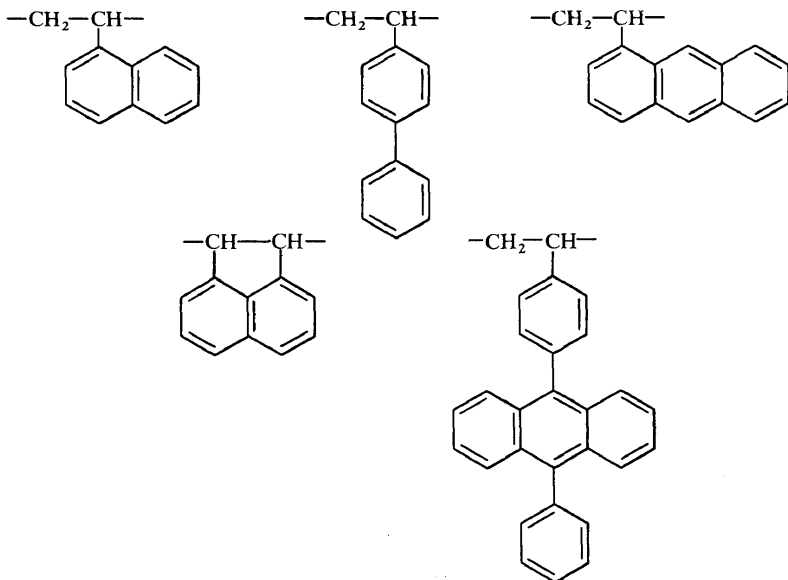
Les sites métallés ainsi formés peuvent amorcer la polymérisation de styrène, d'isoprène, de vinylpyridine, de méthacrylate de méthyle, d'acrylonitrile, d'oxyde d'éthylène et conduire ainsi à la formation de produits greffés. Toutefois l'amorçage de la polymérisation du styrène est lent et le nombre de greffons formés est inférieur à celui des sites métallés sur la chaîne.

**(b) La métallation d'une chaîne macromoléculaire par réaction de substitution ou d'addition avec un composé organométallique** a également été étudiée dans divers laboratoires. Plusieurs exemples de réaction de ce type ont été donnée par Greber et ses collaborateurs<sup>60,61</sup>, et des copolymères greffés ont été préparés à partir de polyvinylbenzophénone-sodium et à partir de polyacrylonitrile préalablement traité par du butyllithium.

La métallation de poly-*p*-bromostyrène a été réalisée par action de naphthalène-lithium—qui ne joue pas dans ce cas le rôle d'un réducteur<sup>62</sup>—et les motifs poly-*p*-lithiostyrène ainsi obtenus peuvent amorcer de nombreuses polymérisations vinyliques dans des conditions satisfaisantes<sup>63</sup>. La métallation et le greffage du poly-*p*-chlorostyrène ont été étudiés également<sup>64</sup>.

Dans la même catégorie on peut ranger également les travaux de Zilkha *et al.*<sup>65,66</sup> qui se sont attachés à métaller des dérivés de la cellulose, soit par Na en milieu ammoniac liquide, soit par la naphthalène-sodium en milieu dioxane. Les sites alcoolates qu'ils ont obtenus leur ont permis d'amorcer la polymérisation de certains monomères cycliques tels que les anhydrides de Leuchs, et de l'acrylonitrile, dont l'électroaffinité est telle qu'un alcoolate suffit à en faire démarrer la polymérisation.

**(c) La formation de complexes radical-ioniques** par action d'un métal alcalin sur un polymère dont le substituant est un hydrocarbure aromatique à noyau condensé: naphthalène, acénaphthylène, biphenyle, anthracène, et même diphenylantracène, a été réalisée dans divers laboratoires<sup>67-72</sup>, mais il a été établi que cette réaction s'accompagne assez fréquemment de ruptures parasites de la chaîne<sup>68,69</sup>. Toutefois il n'est pas possible d'utiliser les sites radical-ioniques formés pour la synthèse de copolymères greffés, car l'amorçage de la polymérisation des monomères vinyliques s'opère, dans ce cas, par transfert électronique et non par addition: la polymérisation s'effectue normalement mais il ne s'établit pas de liaison chimique entre le polymère formé et le squelette porteur des sites radical-ioniques<sup>70</sup>. Cependant la polymérisation de l'oxyde d'éthylène constitue une exception, car elle se produit par addition et des copolymères greffés polyvinyl-naphthalène-POE ont pu être obtenus<sup>69,71</sup>.



(d) **Formation de catalyseurs Zeigler-Natta**—Enfin, pour que l'énumération des méthodes de greffage soit complète, il convient de signaler les essais qui ont été réalisés en vue de doter des chaînes macromoléculaires de sites promoteurs de type Ziegler-Natta. On peut notamment chlorométhyliser du polystyrène et faire réagir le produit avec de l'hydruure de diéthylaluminium; l'addition de  $\text{TiCl}_4$  permet d'amorcer la polymérisation de l'éthylène ou du propylène avec semble-t-il un greffage partiel des chaînes formées sur le squelette de polystyrène. D'autres essais du même genre ont été effectués par Greber et ses collaborateurs<sup>73</sup> et ont également conduit à des résultats encourageants.

#### IV. HOMOPOLYMERES A RAMIFICATION CONTROLEE

Parmi les homopolymères préparés par voie radicalaire, certains sont plus ou moins ramifiés, les ramifications étant dues principalement à des réactions de transfert sur la chaîne macromoléculaire elle-même, au cours de la polymérisation. Cependant il est très difficile de préparer, par voie radicalaire, des homopolymères dont le degré de ramification soit connu avec précision. Dans ce domaine encore, les méthodes de polymérisation sans terminaison, par voie anionique, se sont révélées précieuses, car elles ont permis de préparer des polymères de structure bien définie, dont le nombre et la longueur des branches peuvent être déterminés avec une précision satisfaisante.

##### 1. Polymère à structure en "peigne"

La préparation de polymères en peigne, dont le squelette et les greffons sont de même nature chimique peut être réalisée selon les méthodes utilisées pour la préparation de copolymères greffés, à condition de remplacer le

squelette homopolymère par un copolymère statistique contenant une faible proportion du monomère électrophile, ou de sites promoteurs, respectivement.

### (a) Méthodes procédant par désactivation carbanionique

Des polystyrènes en peigne ont été préparés par réaction de polystyrène vivant sur les fonctions ester portées par un copolymère statistique styrène-méthacrylate de méthyle, contenant environ 10% de ce dernier monomère. Le greffage affecte de 60 à 80% des fonctions esters présentes et la teneur en fonction ester du produit brut est de l'ordre de 1 à 2%<sup>74</sup>. On peut donc considérer ce produit comme un homopolystyrène; mais il faut se rappeler que la jonction entre greffons et squelette est assurée par une fonction carbonyle, ce qui explique la photosensibilité de ces produits.

La chlorométhylation partielle de polystyrènes permet également de doter un squelette de groupes électrophiles, sur lesquels peuvent venir se greffer des polystyrènes "vivants"<sup>75</sup>. Dans les 2 cas les polymères "en peigne" obtenus sont souillés de polystyrène non fixé, de masse plus faible, et dont l'élimination quantitative ne pose pas de problème, et peut être contrôlée par GPC<sup>76</sup>. La détermination du nombre de greffons est possible car le polymère en peigne, le greffon et le squelette peuvent être caractérisés séparément. Notons d'autre part que les greffons sont tous de taille comparable.

### (b) Méthodes procédant par amorçage carbanionique

Si on traite un copolymère statistique styrène-*p*-bromostyrène contenant environ 10% de ce monomère par du naphthalène-lithium, à basse température, la métallation s'effectue sans pontages<sup>62</sup>, et les sites métallés ainsi créés peuvent servir à l'amorçage de la polymérisation de styrène. Cependant le processus d'amorçage étant lent dans ce cas, on ne peut considérer les greffons comme identiques entre eux, et il n'est même pas assuré que tous les sites promoteurs aient rempli leur mission<sup>74</sup>. Ainsi, bien que chimiquement pur, le polystyrène en "peigne" préparé selon cette méthode ne peut être caractérisé intégralement.

De la polyvinyl-2 pyridine à structure en "peigne" a été préparée de façon analogue, par action de butyl-lithium sur une chaîne de polyvinylpyridine, suivie de l'addition de vinylpyridine monomère. La polymérisation se déroule rapidement et les produits obtenus présentent la structure hautement ramifiée attendue<sup>77</sup>.

## 2. Polymères en étoile

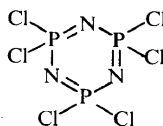
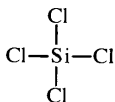
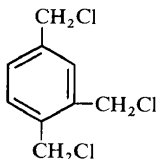
Pour la préparation, par voie anionique, de polymères en étoile on peut a priori envisager plusieurs voies:

- L'utilisation d'un promoteur organo-métallique polyfonctionnel
- La réaction de plusieurs chaînes macromoléculaires  $\omega$ -carbanioniques sur les fonctions électrophiles d'un composé "désactivateur" polyfonctionnel.
- La copolymérisation séquencée anionique d'un monomère vinylique avec un 2e. monomère possédant 2 fonctions insaturées.

Bien qu'envisagée par divers auteurs, la première de ces méthodes n'a jamais été utilisée: outre la difficulté de préparer un initiateur poly-

fonctionnel adéquat, les branches des polymères en étoile ainsi préparées ne seraient pas forcément identiques.

La 2e. méthode a été appliquée avec succès par divers auteurs<sup>78-80</sup> au cas du polystyrène, le promoteur utilisé étant en général le cumyl-potassium ou le butyl-lithium, de sorte que les chaînes élémentaires de polystyrène vivant peuvent être considérées en première approximation comme identiques entre elles. Parmi les composés électrophiles polyfonctionnels qui ont été utilisés citons le trichlorométhylbenzène, le tétrachlorure de silicium, ainsi que



le trimère du chlorure de phosphonitrile. Ces réactions sont loin d'être quantitatives et le produit brut de la réaction est constitué d'un mélange de produits linéaires et de polymères en étoile, le nombre maximum de branches étant égal à la fonctionnalité du désactivateur. Les opérations de fractionnement sont délicates, mais les polymères en étoile ont pu être caractérisés comme tels.

La préparation de polymères en étoile par copolymérisation séquencée anionique de styrène avec du divinylbenzène repose sur le principe suivant<sup>81,82</sup>; les chaînes de polystyrène  $\omega$ -carbanioniques préparées dans la première étape sont utilisées comme macropromoteurs pour l'amorçage d'une petite quantité de divinylbenzène. La polymérisation de ce 2e. monomère conduit à la formation de nodules réticulés qui sont reliés chacun à  $n$  chaînes linéaires solvatées de polystyrène qui les protègent. L'efficacité de cette protection est démontrée par le fait que le milieu réactionnel demeure parfaitement homogène même si la proportion de divinylbenzène atteint 30%. Le nombre de branches fixées à un même nodule de DVB peut atteindre 20 ou 30. Ici encore, les branches peuvent être considérées comme identiques entre elles, mais les échantillons obtenus sont très fortement polydispersés, car le nombre de branches varie considérablement d'une molécule à l'autre. Ici encore le fractionnement se révèle délicat, et les fractions obtenues sont elles-mêmes très polydispersées. Néanmoins des études en solution, conduites sur ces échantillons se révèlent fructueuses<sup>83</sup>.

Des polyméthacrylates de méthyle à structure en étoile<sup>83</sup> ont pu être obtenus par le même procédé, le promoteur étant ici le diphenylméthylsodium, et l'agent de réticulation le diméthacrylate de glycol.

## CONCLUSION

De cette longue énumération des méthodes qui ont été mises au point—ou simplement essayées—en vue de la préparation de copolymères greffés et séquencés ou d'homopolymères ramifiés, il ressort que ce domaine de la Science macromoléculaire est en plein essor. Ces synthèses ont été abordées de multiples façons, et le souci de préparer des échantillons caractérisables, homogènes en masse et en composition, est de plus en plus évident.

Les méthodes de polymérisation anionique sans terminaison, en milieu solvant aprotique ont ouvert de nouvelles voies en cette matière, et ont permis la synthèse de copolymères effectivement homogènes en masse et en composition, et de structures ramifiées caractérisables. Malheureusement les problèmes liés à ces synthèses ne sont pas pour autant tous résolus, ne serait-ce que parce que les polymérisations anioniques sans terminaison ne s'appliquent qu'à certains monomères. D'autres monomères ne se polymérisent que par voie cationique, tels les éthers vinyliques, l'isobutène, le vinylcarbazole, de nombreux monomères cycliques oxygénés, tels que les dérivés de l'oxéthane, du tétrahydrofurane, le trioxane, etc. . . . Il serait donc d'un grand intérêt si l'on pouvait préparer à volonté des polymères cationiques vivants, et utiliser les sites carbonium ou oxonium terminaux en vue de réactions ultérieures, soit sur des fonctions adéquates, soit sur des sites anioniques comme cela a déjà été fait. C'est dans cette direction que devront porter de nouveaux efforts, car les polymérisations cationiques sont souvent affectées par des réactions de transfert ou d'arrêt qui rendent impossible toute synthèse ultérieure. Mais il est permis de penser que l'on trouvera des systèmes permettant la préparation de polymères "cationiques authentiquement "vivants".

Il ne nous appartient pas de discuter ici de l'application des méthodes anioniques que nous avons décrites à la préparation industrielle de copolymères séquencés ou greffés. Cependant l'utilisation de réactifs et de solvants d'un haut degré de pureté constitue une condition impérative, et toutes les opérations doivent être effectuées sous vide ou sous atmosphère inerte; cela constitue certes un handicap, mais non pas un obstacle majeur au développement industriel de ces méthodes.

## Bibliographie

- <sup>1</sup> T. Alfrey, J. J. Bohrer, et H. Mark. *Copolymerization*, New York, Interscience (1952).
- <sup>2</sup> I. Skeist. *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 1781 (1946).
- <sup>3</sup> J. A. Hicks et H. W. Melville. *Nature, Lond.* **171**, 300 (1953) et *J. Polymer Sci.* **12**, 461 (1954).
- <sup>4</sup> M. Szwarc. *Nature, Lond.* **178**, 1168 (1956).
- <sup>5</sup> M. Szwarc. *Makromol. Chem.* **35**, 132 (1960).
- <sup>6</sup> G. Smets et G. Hart. *Adv. Polymer Sci.* **2**, 173 (1960).
- <sup>7</sup> P. Molyneux. *Makromol. Chem.* **37**, 160 (1960); **43**, 31 (1961).
- <sup>8</sup> G. M. Burnett, P. Meares, et C. Paton. *Trans. Faraday Soc.* **58**, 723 (1962).
- <sup>9</sup> M. Van Beylen et G. Smets. *Makromol. Chem.* **69**, 140 (1963).
- <sup>10</sup> J. Vuillemot, B. Babier, G. Riess, et A. Banderet. *J. Polymer Sci.* **A-3**, 1969 (1965).
- <sup>11</sup> G. Smets, A. Poot, et G. L. Duncan. *J. Polymer Sci.* **54**, 65 (1961).
- <sup>12</sup> G. Smets et W. Van Rillaer. *J. Polymer Sci.* **A-2**, 2417, 2423 (1964).
- <sup>13</sup> G. Oster, G. Oster, et K. Prati. *Nature, Lond.* **173**, 300 (1954) et *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 595 (1957).
- <sup>14</sup> G. Smets, W. De Winter, et G. Del Zenne. *J. Polymer Sci.* **55**, 767 (1961).
- <sup>15</sup> G. Riess et A. Banderet. *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1959) 51; (1959) 733; (1960) 1625.
- <sup>16</sup> R. A. Wallace et K. L. Hadley. *J. Polymer Sci.* **A-1**, **4**, 71 (1966).
- <sup>17</sup> F. S. Holahan, S. Stivala, et D. Levi. *J. Polymer Sci.* **A-3**, 3993 (1965).
- <sup>18</sup> A. Chapiro. *J. Polymer Sci.* **48**, 109 (1960).
- <sup>19</sup> A. Chapiro et Z. Mankovski. *Europ. Polymer J.* **2**, 163 (1960).
- <sup>20</sup> E. Turska et S. Polowinsky. *J. Polymer Sci.* **A-1**, 2085 (1963).
- <sup>21</sup> A. Chapiro et A. Matsumoto. *J. Polymer Sci.* **57**, 743 (1962).
- <sup>22</sup> K. H. Kahrs et J. W. Zimmermann. *Makromol. Chem.* **58**, 75 (1962).
- <sup>23</sup> W. Kobryner et A. Banderet. *J. Polymer Sci.* **34**, 381 (1959).
- <sup>24</sup> H. S. Kolesnikov et Tsen Khan Ming. *J. Polymer Sci.* **61** 497 (1962).
- <sup>25</sup> M. Szwarc. *Adv. Polymer Sci.* **2**, 275 (1960).
- <sup>26</sup> M. H. Loucheux et P. Rempp. *Bull. Soc. Chim.* 1497 (1958).
- <sup>27</sup> L. Gold. *J. Chem. Phys.* **28**, 91 (1958).
- B. D. Coleman et T. G. Fox. *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1241 (1963).

## SYNTHESES ET STRUCTURES NOUVELLES DE POLYMERES

- 28 F. M. Brower et H. W. McCormick. *J. Polymer Sci. A-1*, 1749 (1963).
- 29 M. Levy, M. Szwarc, et R. Milkovitch. *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 2656 (1956).
- 30 D. H. Richards et M. Szwarc. *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1644 (1959).
- 31 G. Finaz, P. Rempp, et J. Parrod. *Bull. Soc. Chim.* 262 (1962).
- 32 E. Franta et P. Rempp. *C.R. Acad. Sci.* **254**, 674 (1962).
- 33 M. Shima, D. W. Battacharyya, J. Smid, et M. Szwarc. *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1306 (1963).
- 34 C. G. Overberger et N. Yamamoto. *Polymer Letters* **3**, 569 (1965).
- 35 S. Schlick et M. Levy. *J. Phys. Chem.* **64**, 883 (1960).
- 36 S. E. Bresler, L. M. Pyrkov, S. Ya Frenkel, L. Laius, et S. I. Klenin. *Vysokomol. Soed.* **4**, 250 (1962).
- 37 A. F. Johnson et D. J. Worsfold. *Makromol. Chem.* **85**, 273 (1965).
- 38 D. N. Cramond, P. S. Lawry, et J. R. Urwin. *Europ. Polymer J.* **2**, 107 (1966).
- 39 M. Morton. ACS Rubber Div. Meeting (Montréal, 1967).
- 40 D. Freyss, M. Leng, et P. Rempp. *Bull. Soc. Chim.* 221 (1964).
- 41 D. Freyss, P. Rempp, et H. Benoit. *Polymer Letters* **2**, 217 (1964).
- 42 P. Sigwalt et M. Fontanille. *C.R. Acad. Sci.* **251**, 2947 (1960).
- 43 R. Graham, O. Panchak, et M. Kampf. *J. Polymer Sci.* **44**, 411 (1960).
- 44 S. Boileau et P. Sigwalt. *C.R. Acad. Sci.* **261**, 132 (1965).
- 45 S. Boileau, G. Champetier, et P. Sigwalt. *Makromol. Chem.* **69**, 180 (1963).
- 46 M. Morton, A. Rembaum, et E. E. Bostick. *J. Appl. Polymer Sci.* **8**, 2707 (1964).
- 47 G. Berger, M. Levy, et D. Vofsi. *Polymer Letters* **4**, 183 (1966).
- 47<sup>a</sup> M. P. Dreyfuss et P. Dreyfuss. *Polymer* **6**, 93 (1965).
- 48 Y. Gallot, H. Benoit, et P. Rempp. *C.R. Acad. Sci.* **253**, 989 (1961).
- 49 Y. Gallot, P. Rempp, et J. Parrod. *Polymer Letters* **1**, 329 (1963).
- 50 Y. Gallot, Z. Grubisic, P. Rempp, et H. Benoit. Communication au Colloque IUPAC (Bruxelles, 1967).
- 51 Y. Gallot. Thèse, Strasbourg (1964).
- 52 P. Rempp, J. Parrod, G. Laurent, et Y. Gallot. *C.R. Acad. Sci.* **260**, 903 (1965).
- 53 A. Dondos et P. Rempp. *C.R. Acad. Sci.* **264**, 869 (1967).
- 54 J. J. O'Malley et R. H. Marchessault. *Polymer Letters* **3**, 685 (1965).
- 55 J. J. O'Malley et R. H. Marchessault. *J. Phys. Chem.* **70**, 3235 (1966).
- 56 S. P. Mitzenhendler, G. A. Andreeva, K. I. Sokolova, et A. A. Korotkov. *Vysokomol. Soed.* **4**, 1366 (1962).
- 57 A. Dondos. *Bull. Soc. Chim.* 2762 (1963).
- 58 G. Goutière et J. Gole. *C.R. Acad. Sci.* **257**, 674 (1963).  
*Bull. Soc. Chim.* 153 (1965).
- 59 H. Normant et G. Angelo. *Bull. Soc. Chim.* 354 (1960).
- 60 G. Greber et G. Egle. *Makromol. Chem.* **54**, 136 (1962); **59**, 174, (1963); **62**, 196 (1963).
- 61 G. Greber et G. Egle. *Makromol. chem.* **64**, 68, 207 (1963).
- 62 A. Dondos et P. Rempp. *C.R. Acad. Sci.* **258**, 4045 (1964).
- 63 M. B. Huglin. *Polymer* **5**, 135 (1964).
- 64 G. Greber, J. Tölle, et W. Burchard. *Makromol. Chem.* **71**, 47 (1964).
- 65 B. A. Feit, A. Bar Nun, M. Lahav, et A. Zilkha. *J. Appl. Polymer Sci.* **8**, 1869 (1964).
- 66 Y. Avny, S. Migdal, et A. Zilkha. *Europ. Polymer J.* **2**, 355, 367 (1966).
- 67 A. Rembaum et J. Moacanin. *Polymer Letters* **1**, 41 (1963); **2**, 117 (1964).
- 68 E. Cuddihy, J. Moacanin, et A. Rembaum. *J. Appl. Polymer Sci.* **9**, 1385 (1965).
- 69 A. Rembaum, J. Moacanin, et R. Haack. *J. Macromol. Chem.* **1**, 657, 673 (1966).
- 70 J. Gole, G. Goutière, et P. Rempp. *C.R. Acad. Sci.* **254**, 3867 (1962).
- 71 J. E. Herz. Résultats non publiés.
- 72 J. Parrod et G. Meyer. *C.R. Acad. Sci.* **262**, 1244 (1966).
- 73 G. Greber et G. Egle. *Makromol. Chem.* **53**, 206, 208 (1962).
- 74 D. Decker et P. Rempp. *Polymer Symposia*.
- 75 T. G. Fox. Résultats non publiés.
- 76 H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, et J. G. Zilliox. *J. Chim. Phys.* **63**, 1507 (1966).
- 77 A. Dondos. *Bull. soc. Chim.* 910 (1967).
- 78 S. P. S. Yen. *Makromol. Chem.* **81**, 152 (1965).
- 79 J. A. Gervasi et A. B. Gosnell. *J. Polymer Sci. A-1*, **4**, 1391, 1400 (1966).
- 80 T. A. Orofino et F. Wenger. *J. Phys. Chem.* **67**, 566 (1963); M. Morton, T. E. Helminiak, S. D. Gadkary, et F. Bueche. *J. Polymer Sci.* **57**, 471 (1962).
- 81 D. Decker et P. Rempp. *C.R. Acad. Sci.* **261**, 1977 (1965).
- 82 J. G. Zilliox, D. Decker, et P. Rempp. *C.R. Acad. Sci.* **262**, 726 (1966).
- 83 J. G. Zilliox, P. Rempp, et J. Parrod. Communication au Colloque IUPAC Bruxelles, (1967).