HAL
open science

Homopolymérisation et copolymérisation des alcynes monosubstitués amorcées par les complexes de Ziegler-Natta : étude de réactions conduites en présence de catalyseurs solubles formés en associant un carboxylate de fer (III) et un alkylaminium , caractérisation des polyalcynes

Taïeb Aouak

To cite this version:

Taïeb Aouak. Homopolymérisation et copolymérisation des alcynes monosubstitués amorcées par les complexes de Ziegler-Natta : étude de réactions conduites en présence de catalyseurs solubles formés en associant un carboxylate de fer (III) et un alkylaminium , caractérisation des polyalcynes. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994. Français. NNT : 1994INPL068N . tel-01751274

HAL Id: tel-01751274

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751274

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

94 INPL 068N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
spécialité Génie des Procédés

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P.
54501 VANDOEUVRE CEDEX FRANCE

par
Taïeb AOUAK
Magister en chimie macromoléculaire

HOMOPOLYMERISATION ET COPOLYMERISATION DES ALCYNES MONOSUBSTITUES AMORCEES PAR LES COMPLEXES DE ZIEGLER - NATTA

Etude de réactions conduites en présence de catalyseurs solubles formés en associant un carboxylate de fer(III) et un alkylaluminium . Caractérisation des polyalcynes.

Soutenue publiquement le 13 juin 1994 devant la
Commission d'Examen

Membres du jury

Président :	M.	J. NEEL	
Examinateurs:	MM.	K. BUJADOUX	Rapporteur
		M. FONTANILLE	Rapporteur
		[illegible] LOCHON	
		[illegible] PLA	
		[illegible] ETIT	Directeur de Thèse
Invité :	M.	H. MENDJEL	

D 136 001338 3

1360013383

94 INPL 068N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

THESE

[M] 1994 AOUAK, T.

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
spécialité Génie des Procédés

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

par
Taïeb AOUAK
Magister en chimie macromoléculaire

HOMOPOLYMERISATION ET COPOLYMERISATION DES ALCYNES MONOSUBSTITUES AMORCEES PAR LES COMPLEXES DE ZIEGLER - NATTA

Etude de réactions conduites en présence de catalyseurs solubles formés en associant un carboxylate de fer(III) et un alkylaluminium . Caractérisation des polyalcynes.

Soutenue publiquement le 13 juin 1994 devant la Commission d'Examen

Membres du jury

Président :	M.	J. NEEL	
Examinateurs:	MM.	K. BUJADOUX	Rapporteur
		M. FONTANILLE	Rapporteur
		P. LOCHON	
		F. PLA	
		A. PETIT	Directeur de Thèse
Invité :	M.	H. MENDJEL	

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie -Physique Macromoléculaire (L.C.P.M, C.N.R.S. - U.R.A .- 494) de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy sous la direction de Monsieur A . PETIT, Maître de Conférences. Qu'il me soit permis de le remercier de l'intérêt constant qu'il m'a témoigné et de dire combien ses connaissances et son aide m'ont été précieuses tout au long de mon travail de recherche. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus vive reconnaissance pour la formation que je lui dois .

Ma reconnaissance va également à Monsieur M. MARRAUD, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire .

Monsieur le Professeur J. NEEL a bien voulu présider le jury de cette Thèse, je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Je suis également très sensible à l 'honneur que me font Monsieur M. FONTANILLE , Professeur à l'Université de Bordeaux I et Monsieur K. BUJADOUX, Ingénieur de Recherche, Chef du Service Catalyse ECP-EniChem Polymères France, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury de cette Thèse .

Monsieur F. PLA , Professeur à l'E.N.S.I.C., a bien voulu juger ce travail . Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements les plus vifs.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur P. LOCHON, Professeur et responsable de" l'Equipe Matériaux "dont je fais partie, qui a suivi avec intérêt l'avancement de mes recherches et dont les conseils m'ont été précieux , d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur H . MENDJEL, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d' Alger ,d'avoir accepté notre invitation à ce jury.

Je tiens à associer à mes remerciements Messieurs G. DELAVEAU et A. VICHERAT pour leur précieuse collaboration en matière de technique du verre et dans le domaine de la spectrométrie de RMN.

Je remercie bien cordialement, tous mes camarades de laboratoire anciens et actuels qui, à divers titres, ont contribué à la réalisation de ce mémoire dans une ambiance de bonne humeur et d'amitié .

TABLE DES MATIERES

pages

NOTATIONS UTILISEES 9

INTRODUCTION 13

PREMIERE PARTIE 17

BIBLIOGRAPHIE 17

GENERALITES SUR LA POLYMERISATION DES ALCYNES 17

I.1 - POLYMERISATION DE L'ACETYLENE 20
I.2 - POLYMERISATION DU PHENYLACETYLENE 26
I.3 - POLYMERISATION DES HEXYNES TERMINAUX 31
I.4 - POLYMERISATION DES ALCYNES MONOSUBSTITUES SILICIES 35
I.5 - COPOLYMERISATION DES ALCYNES MONOSUBSTITUES 41

REFERENCES 44

DEUXIEME PARTIE 55

TECHNIQUES EXPERIMENTALES 55

II.1 - PRODUITS UTILISES 56
II.1.1 - Solvants 56
II.1.2 - Monomeres 56
II.1.2.1 - Alcynes d'origine commerciale 56
II.2.2.2 - 3 -Triméthylsilylprop-1-yne 56
A - Préparation du dibromo-1,2-triméthylsilylpropyne 57
B - Préparation du 3-triméthylsilylprop-1-yne 57
II.1.3-Amorceurs et coamorceurs 58
II.1.3.1 - Réactifs d'origine commerciale 58

II.3.1.2 - Carboxylates de Fe(III) 59
A-Synthèse 59
B-Caractérisation 61
II.2 - POLYMERES ET COPOLYMERES 61
II.2.1 - Technique de synthèse 61
II.2.2 - Récupération et purification 63
II.2.3 - Caractérisation 64
II.2.3.1 - Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN) 64
A - RMN du proton (RMN^{1}H) 64
B - RMN du carbone 13 (RMN^{13}C) 65
C - Spectrométrie infrarouge (IR) 65
D - Spectrométrie d'absorption électronique 65
E - Viscosimétrie 65
F - Chromatographie par exclusion stérique (CES) 66
G - Analyse enthalpique différentielle (DSC) 68
REFERENCES

TROISIEME PARTIE 70

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET COMMENTAIRES 70

CHAPITRE I - SYNTHESE ET CARACTERISATION DE DIVERS CARBOXYLATES DE FER(III)
ETUDE DE l'EFFICACITE DES AMORCEURS FORMES PAR REACTION ENTRE UN CARBOXYLATE DE FER(III) ET UN DERIVE ORGANOALUMINIQUE : APPLICATION AU CAS DE LA POLYMERISATION DU HEX-1-YNE 71

I.1 - SYNTHESE DES CARBOXYLATES DE FER(III) 73
I.2 - CARACTERISATION DES CARBOXYLATES DE FER(III) 74
I.2.1 - Caractérisation du naphténate de fer : Fe(naph)$_3$ 74
I.2.2 - Caractérisation des cyclohexanecarboxylate et benzoate de fer : Fe(chc)$_3$ et Fe(bz)$_3$ 76
I.2.2.1 - Spectrométrie IR 76
I.2.2.2 - Analyse élémentaire 76
I.2.3 - Caractérisation des composés du type Fe[CH$_3$(CH$_2$)$_n$CO$_2$]$_3$ 77

I.2.3.1 - Spectrométrie IR 77
I.2.3.2 - Analyse élémentaire 78
I.3 - POLYMERISATION DU HEX-1-YNE : ETUDE DE L'EFFICACITE DES SYSTEMES MIXTES DU TYPE CARBOXYLATE DE FER(III)-ALKYLALUMINIUM 81

I.3.1 - Description des observations expérimentales 81
I.3.2 - Amorceurs mixtes $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$ et $Fe(naph)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$ 81
I.3.3 - Amorceurs mixtes $Fe(chc)_3$-$AlEt_3$ et $Fe(bz)_3$-$AlEt_3$ 83
I.3.4 - Amorceurs mixtes de formule générale $Fe[CH_3(CH_2)_nCO_2]_3$ 84
I.4 - CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DE POLY(HEX-1-YNE) 86
I.4.1 - Spectrométrie IR 88
I.4.2 - Spectrométrie de RMN^{1}H 88
I.4.3 - Spectrométrie de RMN^{13}C 92
I.4.4 - Spectrométrie UV 95
I.4.5 - Détermination des masses moléculaires moyennes et de la distribution des masses moléculaires 97
I.5 - ETUDE DE l'INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR LA POLYMERISATION DU HEX-1-YNE 100
I.5.1 - Influence du rapport des concontrations molaires [Al]/[Fe] des deux composés organométalliques 100
I.5.2 - Effet du temps de vieillissement du système amorceur 104
I.5.3 - Effet de la concentration en amorceur 112
I.5.4 - Influence de la température de polymérisation 115
I.5.5 - Influence de la durée de polymérisation : étude cinétique 118
I.6 - COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS 124
REFERENCES 128

CHAPITRE II- POLYMERISATION DES HEXYNES VRAIS RAMIFIES ET DU PHENYLACETYLENE EN PRESENCE D'UN SYSTEME BIMETALLIQUE ASSOCIANT UN CARBOXYLATE DE FER(III) ET LE TRIETHYLALUMINIUM 131

II-1-POLYMERISATION DES HEXYNES TERMINAUX RAMIFIES 132
II.1.1 - Synthèse des polymères 132
II.1.2 - Caractérisation des polyalcynes 134

II.1.2.1 - Spectrométrie d'absorption électronique 134
II.1.2.2 - Spectrométrie IR 136
II.1.2.3 - Spectrométrie de RMN^{1}H 136
II.1.2.4 - Spectrométrie de RMN^{13}C 140
II.1.2.5 - Détermination des masses moléculaires moyennes et de la distribution des masses moléculaires 143
II.1.2.6 - Analyse enthalpique différentielle (DSC) 145
II.2 - POLYMERISATION DU PHENYLACETYLENE 147
II.2.1 - Synthèse des échantillons 147
II.2.2 - Caractérisation du polyphénylacétylène (PPA) 149
II.2.2.1 - Spectrométrie d'absorption électronique 149
II.2.2.2 - Spectrométrie IR 151
II.2.2.3 - Spectrométrie RMN^{1}H 154
II.2.2.4 - Spectrométrie de RMN^{13}C 157
II.2.2.5 - Analyse enthalpique différentielle (DSC) 160
II.2.2.6 - Viscosimétrie 161
II.3 - COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS 164
REFERENCES 167

CHAPITRE III - POLYMERISATION D'ALCYNES MONOSUBSTITUES SILICIES EN PRESENCE DU SYSTEME BIMETALLIQUE ASSOCIANT LE PROPANOATE DE FER(III) ET LE TRIETHYLALUMINIUM 172

III.1 - PREAMBULE 173
III.2 - SYNTHESE ET CARACTERISATION DU 3-TRIMETHYL-SILYLPROP-1-YNE 176
III.2.1 - Spectrométrie IR 176
III.2.2 - Spectrométrie de RMN^{1}H 177
III.3 - POLYMERISATION DES ALCYNES TERMINAUX SILICIES 178
III.3.1 - Synthèse des polymères 178
III.3.2 - Caractérisation des polyalcynes siliciés 181
III.3.2.1 - Spectrométrie d'absorption électronique 181
III.3.2.2 - Spectrométrie IR 183
III.3.2.3 - Spectrométrie de RMN^{1}H 185
III.3.2.4 - Spectrométrie de RMN^{13}C 188
III.3.2.5 - Détermination des masses moléculaires moyennes et de la distribution des masses moléculaires 191

III.3.2.6 - Analyse enthalpique différentielle (DSC) 191
III.4 - COMMENTAIRES et CONCLUSIONS 194
REFERENCES 196

CHAPITRE IV - COPOLYMERISATION D'ALCYNES MONOSUBSTITUES AMORCEE PAR LE SYSTEME BIMETALLIQUE ASSOCIANT LE PROPANOATE DE FER(III) ET LE TRIETHYL-ALUMINIUM 199

IV.1 - SYNTHESE DES COPOLYMERES 201
IV.2 - CARACTERISATION DES COPOLYMERES 202
IV.2.1 - Mise en évidence de la formation des copolymères
IV.2.1.1.- Propriétés de solubilité 204
IV.2.1.2.- Analyse enthalpique différentielle 204

IV.2.2 - Détermination de la composition des copolymères 208
IV.2.2.1 - Spectrométrie de RMN^{1}H 208
A - Cas des copolymères impliquant le PA : PA-HX, PA-TMSOP,PA-TMSPD 213
B - Cas du copolymère HX-TMSOP 213
IV-2.2.2 - Spectrométrie de RMN^{13}C
A - Cas du copolymère PA-HX 213
B - Cas des copolymères PA-TMSOP et PA-TMSPD 214
C - Cas du copolymère HX-TMSOP 214
IV.2.3 - Rapports de réactivité 223
IV.2.3.1 - Considérations générales 223
IV.2.3.2 - Mesure experimentale 225
IV.3 - COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS 234
REFERENCES 235

CHAPITRE V - ETUDE DE LA STABILITE DES POLYMERES D'ALCYNES MONOSUBSTITUES PREPARES EN PRESENCE DU SYSTEME BIMETALLIQUE ASSOCIANT LE PROPANOATE DE FER(III) ET LE TRIETHYLALUMINIUM 238

V.1 - VISCOSIMETRIE 240
V.2 - SPECTROMETRIE IR 243
V.3 - SPECTROMETRIE DE RMN^{1}H 251
V.4 - COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS 255
REFERENCES 258

CONCLUSIONS GENERALES 260

NOTATIONS UTILISEES

Abréviations

Radicaux, ligands et anions

acac : acétylacétonate

bz : anion benzoate

chc : anion cyclohexanécarboxylate

COD : cycloocta-1,5-diène

dmg : diméthylglutamate

Et : groupe éthyle

i-Bu : groupe *iso*-butyle

Me : groupe méthyle

naph : anion naphténate

n - Bu : groupe butyle normal

P_{204} : bis(2-éthylhexyl)hydrogénophosphate

Ph : groupe phényle

Pr : groupe propyle

prp : anion propanoate

py : pyridine

sec- Bu : groupe butyle secondaire

tert- Bu : groupe tertiobutyle

Monomères

HX : hex-1-yne

3MP : 3-méthylpent-1-yne

4MP : 4-méthylpent-1-yne

PA : phénylacétylène

t-BuA : *tert*-butylacétylène

TMSA : triméthylsilylacétylène

TMSP : 3-triméthylsilylprop-1-yne

TMSOP : 3-triméthylsiloxyprop-1-yne

TMSPD : 1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne

Polymères et copolymères

HX-TMSOP copolymère (hex-1-yne - 3-triméthylsiloxyprop -1-yne)

PA-HX : copolymère (phénylacétylène- hex-1-yne)

PA-TMSOP copolymère (phénylacétylène - 3-triméthylsiloxyprop-1-yne)

PA-TMSPD copolymère (phénylacétylène - 1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne)

PHX : poly(hex-1-yne)

P3MP : poly(3-méthylpent-1-yne)

P4MP : poly(4-méthylpent-1-yne)

PPA : polyphénylacétylène

P*t*-BuA : poly(*tert*- butylacétylène)

PTMSA : polytriméthylsilylacétylène

PTMSP : poly(3-triméthylsilylprop-1-yne)

PTMSOP : poly(3-triméthylsiloxyprop-1-yne)

PTMSPD : poly(1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne)

Divers

CES : chromatographie par exclusion stérique

DO : densité optique

DSC : analyse enthalpique différentielle

IR : spectrométrie infrarouge

RMN^{1}H : spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du proton

RMN^{13}C : spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13

UV : spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet

Rdt : rendement (poids-%)

RET VOL : volume de rétention

THF : tétrahydrofurane

TMS : tétraméthylsilane

v : volume (ml)

Ve : volume d'élution (ml)

Symboles et unités physico-chimiques

$[C^*]$: concentration en centres actifs

$[C^*]_o$: concentration initiale en centres actifs

F_M : fraction molaire de monomère M dans le mélange initial

$P_1(M)$: fraction molaire de motifs monomères M incorporés dans le copolymère

hv : irradiation UV

k : constante de vitesse

k_{ap} : constante apparente de vitesse de propagation (s^{-1})

k_p : constante de e vitesse de propagation ($l.mol^{-1}.s^{-1}$)

M : masse moléculaire ($g.mol^{-1}$)

[M] : concentration en monomère ($mol.l^{-1}$)

$[M]_o$: concentration initiale en monomère ($mol.l^{-1}$)

$\overline{M}_n$: masse moléculaire moyenne en nombre ($g.mol^{-1}$)

$\overline{M}_w$: masse moléculaire moyenne en poids ($g.mol^{-1}$)

$[\eta]$:viscosité intrinsèque ou indice limite de viscosité ($ml.g^{-1}$)

I : indice de polymolécularité ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)

r_i : rapport de réactivité associé au monomère M_i

R_p : vitesse de propagation ($mol.l^{-1}.h^{-1}$)

T_d : température de dégradation (°C)

T_f : température de fusion (°C)

T_g : température de transition vitreuse (°C)

W_n : fraction en poids des macromolécules de masse moléculaire M

$W_n(LogM)$: produit de la fraction en poids des macromolécules de masse moléculaire M par le logarithme de la masse moléculaire

INTRODUCTION

Le présent travail s'inscrit dans le cadre plus général de recherches conduites au Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire sur les procédés de séparation par membrane, concernant plus spécialement la pervaporation.

Cette technique prend une importance croissante en raison des performances reconnues de la méthode pour réaliser des opérations de fractionnement de mélanges liquides qui sont particulièrement difficiles à traiter par les moyens conventionnels comme la distillation (azéotropes) ou l'extraction par solvant. Elle consiste à faire circuler la charge au contact d'un film organique permsélectif de type dense (non poreux) dont la face opposée est maintenue sous pression réduite par un pompage continu. La vapeur qui diffuse à travers la membrane est ultérieurement condensée sur une paroi froide.

Jusqu'à présent l'extraction de l'eau dans les azéotropes hydro-organiques, typiquement la déshydratation des alcools (éthanol, isopropanol, ...), constitue l'application essentielle de la pervaporation. Mais actuellement on envisage d'utiliser le procédé dans l'industrie pétrolière pour la séparation de binaires organiques du type alcane / alcool ou éther / alcool, notamment depuis le développement de la production d'éthers dans l'industrie du raffinage (les principaux étant le méthyl-*tert*-butyléther, l'éthyl-*tert*-butyléther et *tert*-amylméthyléther) en tant que substituts du plomb tétraéthyle comme additifs oxygénés pour carburants automobiles. D'autres applications envisagées concernent la réduction du degré alcoolique des boissons fermentées, la récupération de substances à haute valeur ajoutée (arômes) ou à l'inverse l'élimination de contaminants organiques dans les effluents industriels. Il semble raisonnable de prévoir que les problèmes concernant la protection de l'environnement inciteront dans l'avenir l'industrie à s'intéresser d'avantage à la technique de dépollution des eaux résiduaires par les procédés à membrane dont la "propreté" n'est plus à démontrer.

Pour tenter d'apporter une contribution à la résolution des questions qui se posent concernant l'extraction de solutés organiques volatils, il est nécessaire de mettre au point des barrières organiques spécifiques confectionnées à base de matériaux organophiles comme par exemple les silicones.

Parmi les nombreuses familles de polymères potentiellement intéressantes, dont certaines sont déjà l'objet d'études au laboratoire (polyphosphazènes, (co)-polydiènes et poly-diméthylsiloxane modifiés par greffage et / ou réticulation contrôlée), nous avons choisi de porter notre attention sur les polyacétyléniques dont les propriétés dans ce domaine pouvaient s'avérer intéressantes si l'on se réfère aux données publiées dans la littérature sur la question : l'exemple typique étant les films de poly(1-triméthylsilylprop-1-yne) doués d'aptitudes comparables à celles qui caractérisent les pellicules de polydiméthylsiloxane en matière d'extraction sélective de l'éthanol.

Les polyalcynes formés par polymérisation de réactifs disubstitués ayant déjà fait l'objet de nombreuses investigations, nous avons délibérément axé nos propres recherches sur leurs homologues monosubstitués, généralement moins stables, mais que nous envisagions de soumettre ultérieurement à des traitements appropriés. Cependant pour atteindre notre objectif, nous avons été confrontés initialement à de multiples problèmes concernant la synthèse des matériaux recherchés qui ont finalement orienté et limité le travail entrepris à un aspect plus fondamental.

En nous référant à ce qui est déjà connu sur la question, nous ne pouvions espérer obtenir, au départ de ce type d'alcyne, des polymères de structure très régulière et de haute masse moléculaire leur conférant de bonnes propriétés physiques et mécaniques nécessaires à l'élaboration de films résistants, qu'en utilisant des amorceurs bien adaptés. Ce souci nous a conduit, parmi les diverses possibilités envisageables, vers les systèmes de Ziegler-Natta et notamment vers des complexes singuliers formés en associant un dérivé organique d'un élément appartenant à la famille des métaux des terres-rares(lanthanoïdes) et un alkylaluminium. Nous avons dû toutefois renoncer à employer ce procédé après de multiples tentatives de polymérisation restées infructueuses sans que nous puissions en déterminer la cause et ceci malgré l'utilisation de dérivés de lanthanoïdes, en l'occurrence les phosphate et naphténate de néodyme, dont la composition chimique correspondait très exactement à celle attendue.

Compte tenu de cette situation et en nous fondant sur des données trouvées dans la littérature, il nous a semblé qu'il pouvait alors être intéressant de reprendre plus en détail les travaux déjà anciens (1970) de Trepka et Sonnenfeld sur la polymérisation des alcynes vrais en présence d'un dérivé organique du fer trivalent combiné à un complexant aluminique. En effet la contribution de ces auteurs sur le sujet, bien qu'assez restreinte, apparaissait particulièrement séduisante car les résultats obtenus laissaient espérer la possibilité d'élaborer, avec un taux de conversion satisfaisant, des polymères d'alcyne vrai caractérisés par une masse molaire moyenne élevée si l'on en juge par les viscosités intrinsèques atteintes, comprises entre 2 et 6 dl. g^{-1} en fonction des conditions opératoires.

Nous avons donc dans un premier temps effectué plusieurs essais exploratoires, selon le protocole expérimental préconisé par Trepka et Sonnenfeld, en polymérisant le hex-1-yne, choisi comme monomère modèle des alcynes monosubstitués, sous l'action d'un système bimétallique Ziegler-Natta formé en associant le triéthyl- ou le triisobutylaluminium et le naphténate de fer (III). Nous avons abouti à des résultats encourageants qui nous ont incité à poursuivre dans cette voie. Toutefois les produits ainsi obtenus présentaient, en dépit de l'homogénéité du milieu réactionnel (système amorceur soluble) une polydispersité en masse molaire très marquée (voisine de 20) pouvant être éventuellement à l'origine de qualités physiques et mécaniques trop médiocres pour que les matériaux en question puissent convenir à des applications ultérieures. Cette polymolécularité importante caractéristique des processus Ziegler-Natta en phase hétérogène peut

être attribuée dans le cas présent au fait que le composé de métal de transition, en l'occurrence le naphténate de fer(III), est en réalité un mélange de divers carboxylates de type cycloparaffinique qui donnent naissance à des centres de propagation de réactivité variable. Afin de remédier à cet inconvénient, il nous fallait tenter de trouver des dérivés carboxyliques du fer (III) de haute efficacité et dont la structure chimique soit parfaitement définie.

Ainsi, après avoir choisi définitivement les conditions opératoires, en matière de système catalytique et de type d'alcyne, notre travail de recherche a été articulé autour des points suivants :

- la synthèse de différents carboxylates de Fe (III) et l'étude comparative de leur efficacité respective, en présence d'un complexant organoaluminique, pour polymériser les alcynes terminaux dont le hex-1-yne a été sélectionné comme monomère de référence.

- l'étude de l'activité de ces systèmes inédits vis-à-vis d'autres alcynes parmi lesquels les trois homologues ramifiés du hex-1-yne, le phénylacétylène et des molécules "réputées" difficiles à polymériser par voie Ziegler-Natta, contenant un hétéroatome et / ou un groupement triméthylsilyle dans le but d'élaborer des matériaux nouveaux appartenant à la catégorie des polyalcynes siliciés .

- l'examen du comportement en copolymérisation de quelques paires de monomères formées en associant deux alcynes choisis parmi les espèces étudiées en homopolymérisation.

- l'étude de la stabilité des différents matériaux polyacétyléniques que nous avons synthétisés.

Tels sont les principaux problèmes qui ont été l'objet de nos préoccupations et qui sont traités dans le mémoire qui suit où après avoir résumé dans la première partie les informations déjà publiées dans la littérature , nous avons décrit dans la deuxième section les procédés de synthèse et les méthodes d'analyse auxquels nous avons eu recours pour finalement exposer et commenter dans une troisième partie les résultats des expériences que nous avons réalisées.

PREMIERE PARTIE

BIBLIOGRAPHIE

GENERALITES SUR LA POLYMERISATION DES ALCYNES

Avant de décrire les résultats obtenus au cours du présent travail, nous nous sommes efforcés de présenter une synthèse aussi complète que possible, sans prétendre être exhaustifs, de l'état actuel des données relevées dans la littérature, qui sont en rapport direct avec les diverses questions que nous avons abordées et auxquelles nous nous sommes référés pour conduire nos expériences et commenter nos propres observations.

Les polyacétylèniques constituent une classe de polymères dont la connaissance est assez ancienne [1,2]. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la polymérisation des monomères acétyléniques et en particulier de l'acétylène, en raison de l'intérêt suscité par le polymère ainsi élaboré dans le domaine des matériaux organiques conducteurs.

Depuis que Natta et coll. [3] ont décrit pour la première fois en 1958 la synthèse du polyacétylène de structure stéréorégulière sous l'action d'un système bimétallique, en l'occurrence le couple associant le triéthylaluminium $AlEt_3$ et un dérivé de titane, le tétrabutoxyde de titane $Ti(O\text{-}n\text{-}Bu)_4$, de nombreuses études ont porté sur la polymérisation de ce monomère en présence d'amorceurs basés sur les métaux de transition appartenant aux groupes IV à VIII [4] et plus récemment sur la réaction déclenchée sous l'action de complexes des éléments des terres-rares [5,6]. Les investigations ont été ensuite étendues à d'autres alcynes monosubstitués ou disubstitués notamment le phénylacétylène et les isomères du hex-1-yne (famille des hexynes terminaux).

En fait des progrès particulièrement importants ont été réalisés dans la polymérisation des alcynes depuis que Masuda et coll. [7-11] ont mis en évidence la haute efficacité, en termes de rendement et de masse moléculaire moyenne, de certains complexes de métaux de transition notamment des dérivés du tungstène ou du molybdène bien connus pour provoquer la réaction de métathèse des oléfines et actifs pour la polymérisation des cyclooléfines.

Sur la base des données bibliographiques, il apparaît que l'on puisse distinguer essentiellement deux grand types de systèmes amorceurs organométalliques :

- Les complexes de Ziegler-Natta capables de polymériser selon un mécanisme stéréospécifique, l'acétylène et les alcynes monosubstitués porteurs d'un groupe peu encombrant.
- Les catalyseurs de métathèse des oléfines, complétés par les métaux-carbènes et carbynes [12-14] et les dérivés μ-alkylidéniques coordinés intramoléculaires [15,16], particulièrement efficaces lorsqu'il s'agit d'effectuer la polymérisation au départ d'un monomère acétylénique porteur d'un groupement latéral volumineux ou d'un monomère disubstitué.

Dans cette première partie de notre mémoire, nous rapportons les études qui ont été réalisées sur la polymérisation et la copolymérisation de divers types de monomères acétyléniques amorcés par les complexes des métaux de transition et citons les faits expérimentaux les plus significatifs qui ont déjà été observés concernant d'une part l'acétylène et quelques-uns de ses homologues supérieurs et d'autre part des dérivés acétyléniques particuliers contenant du silicium.

Ainsi nous allons successivement examiner les cinq questions suivantes :

- polymérisation de l'acétylène
- polymérisation du phénylacétylène
- polymérisation des hexynes terminaux
- polymérisation des alcynes monosubstitués siliciés
- copolymérisation des alcynes monosubstitués

I. 1 - POLYMERISATION DE L'ACETYLENE

La polymérisation de l'acétylène a été effectuée dès 1929 par Champetier et Job [2] qui ont obtenu du polyacétylène de structure linéaire à partir d'un système amorceur du type C_6H_5 MgBr-$FeCl_3$ qui n'avait suscité à l'époque aucun intérêt particulier.

Les premières tentatives d'explication du mécanisme de cette réaction n'ont été proposées ultérieurement qu'en 1961 par Champetier et Martynoff [17] qui ont montré que divers organomagnésiens étaient capables, lorsqu'ils étaient combinés avec des réactifs tels que $FeCl_3$ ou $TiCl_4$, de déclencher la polymérisation de l'acétylène.

Pous interpréter la réaction en question, ils avaient suggéré l'insertion du monomère dans la liaison carbone-métal de transition de l'organométallique constitué intermédiairement (schéma1)

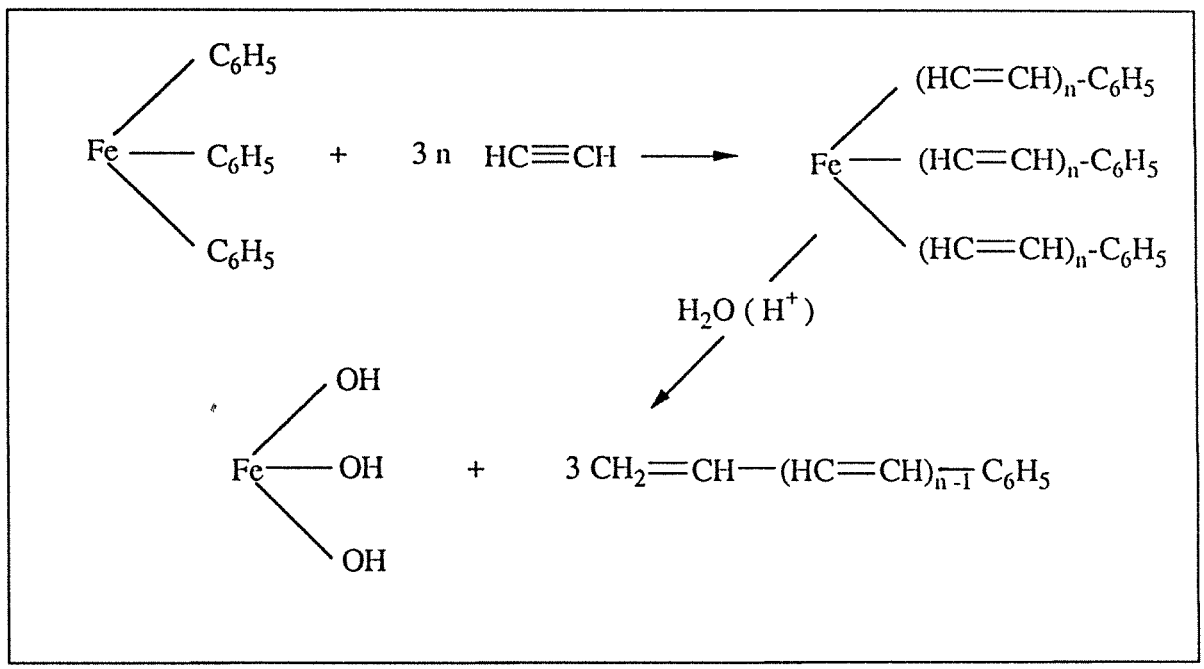


Schéma 1 - Mécanisme de la polymérisation de l'acétylène par le système $FeCl_3$ - C_6H_5MgBr selon Champetier et Martynoff [17] .

En 1958, Natta et coll. [3] et ultérieurement, en 1967, Little [18] ont décrit leurs travaux portant respectivement sur la synthèse et sur les propriétés physiques (électriques notamment) des polymères polyconjugués. A partir de cette période, de nombreux articles ont été publiés, dans ce domaine, notamment sur la polymérisation de l'acétylène par les complexes de Ziegler-Natta, en raison des applications potentielles du matériau élaboré par cette méthode.

Il convient de rappeler ici, que selon la définition la plus large, les systèmes amorceurs de type Ziegler-Natta résultent de la réaction d'un composé de métal de transition appartenant aux groupes IV à VIII de la classification périodique et plus particulièrement aux groupes IV et VI et d'un hydrure ou d'un dérivé organique d'un élément très électropositif choisi dans les colonnes

I à III. Bien que n'étant pas toujours absolument nécessaire, la présence de ce dernier constituant, souvent appelé cocatalyseur, est néanmoins indispensable dans la majorité des systèmes.

Parmi les principales combinaisons utilisées pour polymériser l'acétylène, on citera les couples : $Ti(O\text{-}n\text{-}Pr)_4\text{-}AlEt_3$, $Ti(O\text{-}n\text{-}Bu)_4\text{-}AlEt_3$, $TiCl_4\text{-}AlEt_3$, $VCl_3\text{-}AlEt_3$.

La polymérisation de l'acétylène réalisée par Ikeda et coll. [16], utilisant comme amorceur les systèmes $Ti(O\text{-}n\text{-}Bu)_4\text{-}AlEt_3$, $Ti(O\text{-}n\text{-}Bu)_4\text{-}AlEt_2(OEt)$ ou $Ti(acac)_3\text{-}AlEt_3$ dont les deux partenaires organométalliques étaient combinés dans des proportions optimales a conduit pour la première fois à l'élaboration, avec un bon rendement d'un polyacétylène linéaire.

Les études menées par Shirakawa et coll. [19] concernant l'influence exercée par la température sur la réaction de polymérisation de l'acétylène par les systèmes utilisés par Natta au cours de ses premiers travaux ont abouti aux résultats suivants : le polymère formé à -78°C est caractérisé par une configuration *cis*, alors que son homologue synthétisé à 150°C est de structure *trans*.

Il convient de souligner que la microstructure des chaînes polyacétyléniques détermine fortement les propriétés électriques du matériau.

La contribution importante apportée par ces auteurs sur la polymérisation de l'acétylène à révélé notamment qu'en milieu très concentré le produit obtenu peut se présenter sous deux aspects totalement différents selon la valeur du rapport des concentrations molaires, en l'occurrence [Al] / [Ti], des deux réactifs organominéraux impliqués :

- pour [Al] / [Ti] = 4 : le polymère est obtenu sous forme de film .
- pour [Al] / [Ti] < 4 : le polyacétylène est récupéré à l'état de solide pulvérulent.

Il semble que d'une façon générale, la morphologie et l'épaisseur du matériau formé, puissent être réglées en variant la concentration et le rapport [Al] / [Ti] des deux constituants organométalliques du système amorceur.

En dépit du volume très important des recherches conduites sur la préparation et l'analyse des propriétés du polyacétylène, ce n'est que depuis assez récemment que l'on trouve dans la littérature des études approfondies qui tentent d'interpréter le mécanisme de la polymérisation.

Les investigations en question sont dues à Schen et coll. [20] qui ont publié une étude cinétique détaillée de la réaction de polymérisation de l'acétylène et ont envisagé un mécanisme monométallique analogue à celui, bien connu, proposé par Cossee et Alrman pour la polymérisation Ziegler-Natta des oléfines [21] :

- première étape : coordination de l'acétylène sur la lacune portée par le métal de transition, le titane en l'occurrence.
- seconde étape : insertion du monomère dans une liaison Ti-CH = polarisée ; une lacune électronique étant reformée dans une position orthogonale à la précédente. (schéma 2,p.22).

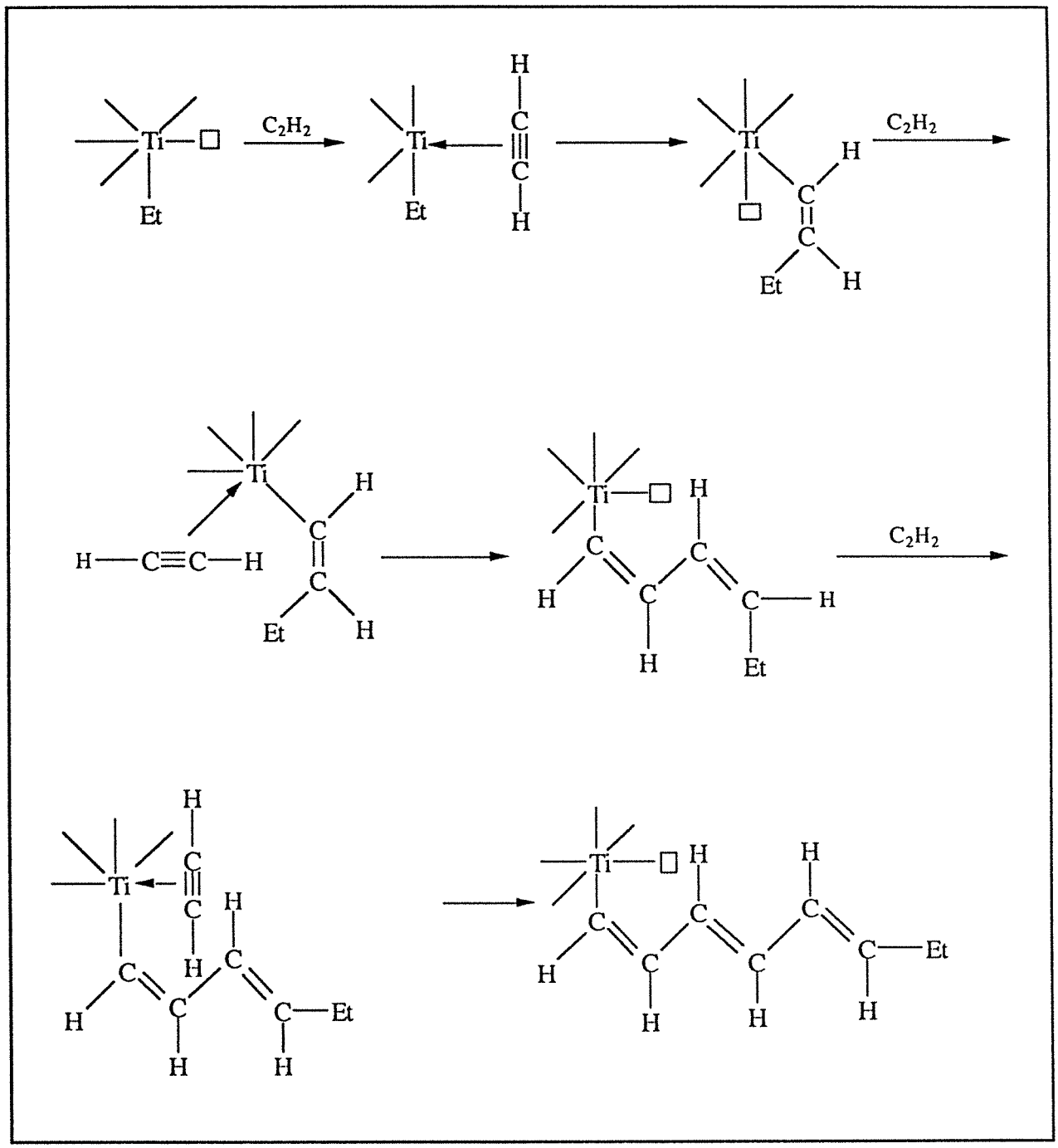


Schéma 2 - Mécanisme de la polymérisation de l'acétylène par le système amorceur $Ti(O\text{-}n\text{-}Bu)_4$ -$AlEt_3$ selon Schen et coll.[20]; □ : site vacant

Plus récemment, au cours de cette dernière décennie, Shen et coll. [5,6] ont développé une nouvelle famille d'amorceurs Ziegler-Natta très efficaces pour polymériser l'acétylène. Ceux-ci sont constitués de dérivés organiques (naphténate ou phosphate) de métaux appartenant à la famille des terres-rares (Lanthanoïdes : notés Ln), combinés avec un alkylaluminium. L'activité du système ainsi obtenu peut-être, dans certains cas, augmentée ou ajustée au niveau souhaité par addition d'une base de Lewis [22].

Comparativement aux complexes Ziegler-Natta "classiques", cette famille d'amorceurs permet de synthétiser, à température voisine de l'ambiante et avec un haut rendement, un polyacétylène de microstructure essentiellement *cis* (> 90 %).

L'expérience a montré que l'activité catalytique du couple $Ln(naph)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$ décroît avec la nature du métal selon l'ordre suivant :

Y ≈ Ce > Nd > Pr >La > Gd > Tm ≈ Er >Ho ≈ Yb > Sr > Dy

Par ailleurs, les multiples travaux effectués par ces chercheurs chinois [23], sur la question, ont également mis en évidence que :

- l'activité catalytique dépend du rayon ionique de l'élément des terres-rares.
- le système ternaire formé par addition d'une quantité appropriée d'un troisième constituant, à caractère électrodonneur, présente généralement une efficacité catalytique supérieure à celle qui caractérise le système binaire avant modification. L'accroissement d'activité varie avec la base de Lewis selon l'ordre suivant :

P_{204} > dioxane > pyridine > tributylphosphate > *n*-octanol > triéthylamine > aniline > triphénylphosphine

L'examen de la littérature montre qu'à côté des complexes Ziegler-Natta "conventionnels", on connaît de nombreux autres exemples de systèmes à base de métaux de transition qui permettent de polymériser l'acétylène. Ainsi :

• les complexes de chlorure de nickel ou de nitrate de cobalt sont très actifs dans la polymérisation de l'acétylène lorsqu'ils sont combinés avec le borohydrure de sodium ou de potassium dans un solvant polaire [24-26].

• des amorceurs formés en associant un sel ou un complexe d'un métal du groupe VIII et un agent réducteur tel que $LiAlH_4$, $NaBH_4$ ou le diborane (B_2H_6) ont été utilisés par Luttinger [25,26] et Green et coll. [27] pour polymériser l'acétylène dans divers solvants. Ces systèmes catalytiques conduisent, à température ambiante, à des enchaînements de microstructure *trans*.

• la polymérisation de l'acétylène, en un matériau insoluble et de haut poids moléculaire, peut-être également effectuée sous l'action d'un complexe formé par réaction entre un halogénure de Ni et une phosphine tertiaire dissous dans un mélange constitué de 10 % de THF et 90 % d'éthanol [28]. Le polyacétylène obtenu dans ces conditions est, comme dans les exemples cités juste avant, caractérisé par une structure essentiellement *trans*.

• Tsumura et Hagihara [29] ont utilisé le dicyclopentadiénylvanadium en solution dans un hydrocarbure aromatique, toluène ou benzène. Ce composé s'est avéré moins actif que son homologue à base de Ti [30] qui polymérise l'acétylène en un matériau cristallin de microstructure trans.

Pour terminer, il convient de signaler le cas particulièrement important des dérivés des métaux de transition capables de déclencher la polymérisation par ouverture de cycle des cyclooléfines ou celle des alcynes. Parmi ceux-ci, les plus efficaces et couramment utilisés, connus sous le nom de catalyseurs de métathèse, sont dérivés du tungstène ou du molybdène, tels que les chlorures WCl_6 et $MoCl_5$, utilisés seuls ou combinés avec certains réactifs organométalliques [24] :

• le système WCl_6-tétraphénylétain (Ph_4Sn) fournit des films, tandis que l'association $MoCl_5$-Ph_4Sn conduit à des poudres. Les matériaux ainsi formés sont directement dopés durant la polymérisation par les résidus catalytiques [24,34].

• $MoCl_5$ associé au butyllithium (*n*-Buli) constitue aujourd'hui, semble-t-il, le système "du type métathèse" le plus actif pour polymériser l'acétylène sous forme d'un solide pulvérulent [24,32].

D'autres amorceurs de métathèse, les "métaux carbènes" : $(CO)_5W{=}C(C_6H_5)_2$, $(CO)_5W{=}C(C_6H_5)\ (OCH_3)$ et "métaux carbynes" : $C_6H_5C{\equiv}W(CO)_4Br$ ont été utilisés par Katz

et coll. [13,14] dans la polymérisation de l'acétylène. Bien que ces amorceurs présentent l'avantage d'être parfaitement solubles dans le milieu réactionnel, leur réactivité s'avère faible.

Dans ce qui précède nous avons délibérément limité notre propos aux travaux qui nous sont apparus parmi les plus importants. Néanmoins il convient de préciser qu'il existe de nombreuses autres études qui visent à l'optimisation des systèmes amorceurs en vue d'améliorer la productivité en polymérisation de l'acétylène.

I. 2 - POLYMERISATION DU PHENYLACETYLENE

L'examen de la littérature révèle de façon incontestable que la polymérisation du phénylacétylène (PA) sous l'action d'agents ioniques ou radicalaires n'a fait l'objet que d'un nombre assez restreint d'études [33-38], quand on compare la quantité de données disponibles sur cette question au volume considérable d'informations concernant la polymérisation de cet alcyne en présence de systèmes Ziegler-Natta ou de catalyseurs de métathèse (Tableau I, p.30). On peut concevoir que l'origine de cette situation se trouve principalement dans le fait que le procédé ionique ou radicalaire "classique" ne permet pas de transformer le phénylacétylène en un polymère de haute masse moléculaire et de structure suffisamment stéréoordonnée pour pouvoir être éventuellement utilisé comme matériau semiconducteur. En effet les produits d'origine ionique ou radicalaire sont généralement constitués d'enchaînements assez irréguliers où coexistent, en proportions variées selon les conditions de synthèse, les quatre types de séquences structurales possibles (schéma 3).

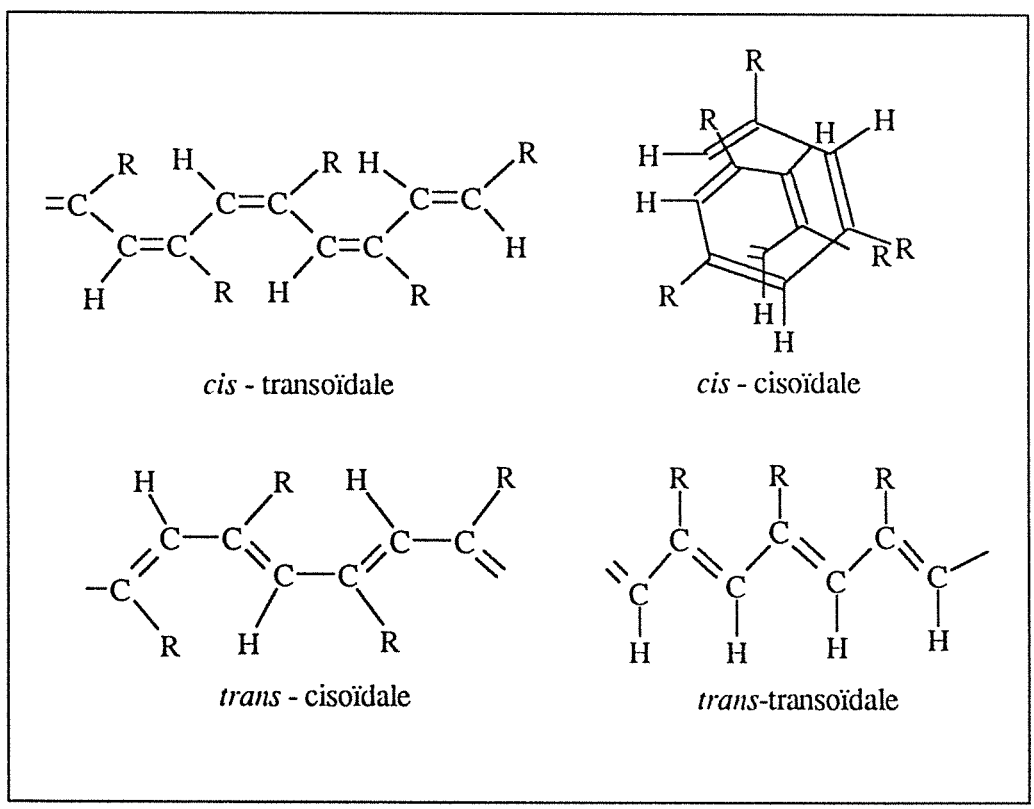


Schéma 3 - Microstructures adoptées par un polyalcyne monosubstitu $-(HC{=}CR)_n-$ où $R = C_6H_5$ dans le cas du polyphénylacétylène .

La grande majorité des travaux concernant ce sujet a été engagée à partir des années 60. Sur la base des données que nous avons trouvées dans la littérature, nous nous sommes efforcés de dégager un certain nombre de faits expérimentaux, parmi les plus marquants, qui caractérisent le comportement du PA en polymérisation Ziegler-Natta.

Les premières études sur la question ont été réalisées en 1955 par Natta et coll. [39] qui ont utilisé des systèmes amorceurs associant le $TiCl_4$ et un organoaluminique ou un organozincique. Ces auteurs ont obtenu des polymères (PPA) jaunes-orangés solubles.

En 1961, Champetier et Martynoff [17] ont polymérisé le phénylacétylène en présence de $FeCl_3$ ou $TiCl_4$ combiné à un organomagnésien du type C_6H_5MgBr ou $(C_2H_5)_2Mg$. Le PPA ainsi obtenu est , dans tous les cas, un mélange constitué d'un résidu orangé insoluble accompagné d'une fraction de polymères jaunes solubles dans les solvants organiques usuels (acétone, benzène, chloroforme). Le rendement global de la polymérisation est moyen (55 % en poids) et les masses moléculaires basses sont de l'ordre de 1400 g. mol^{-1}.

Noguchi et coll. [40], puis quelque temps après Kern [41], ont décrit la polymérisation du PA sous l'action du système $Fe(acac)_3$-$AlEt_3$ et ont rapporté que le PPA ainsi obtenu est cristallin et se distingue en outre des échantillons homologues préparés par voie radicalaire, cationique ou thermique par sa masse moléculaire dont la valeur est nettement plus élevée.

D'autres systèmes amorceurs du type Ziegler-Natta à base de cobalt ou de vanadium ont également été utilisés ultérieurement pour polymériser le PA, les résultats sont rassemblés pour information dans le Tableau I, (p.30).

Concernant le problème du PPA, plusieurs groupes de chercheurs, notamment Kern [41], Berlin et coll. [42] et Simionescu et coll. [43], ont décrit la synthèse stéréosélective des *cis* et *trans* polyphénylacétylènes en présence de systèmes du type $Fe(acac)_3$-$AlH(i\text{-}Bu)_2$, $TiCl_3$-$AlEt_3$ ou encore $Fe(dmg)_2.2$ py-$AlEt_3$. Leur contribution respective a permis de montrer que l'extraction au benzène des polymères bruts récupérés permettait d'en extraire deux fractions :

- l'une soluble constituée de macromolécules de microstructure *cis*-transoïdale
- l'autre insoluble et cristalline formée d'enchaînements polyéniques en disposition *cis*-cisoïdale.

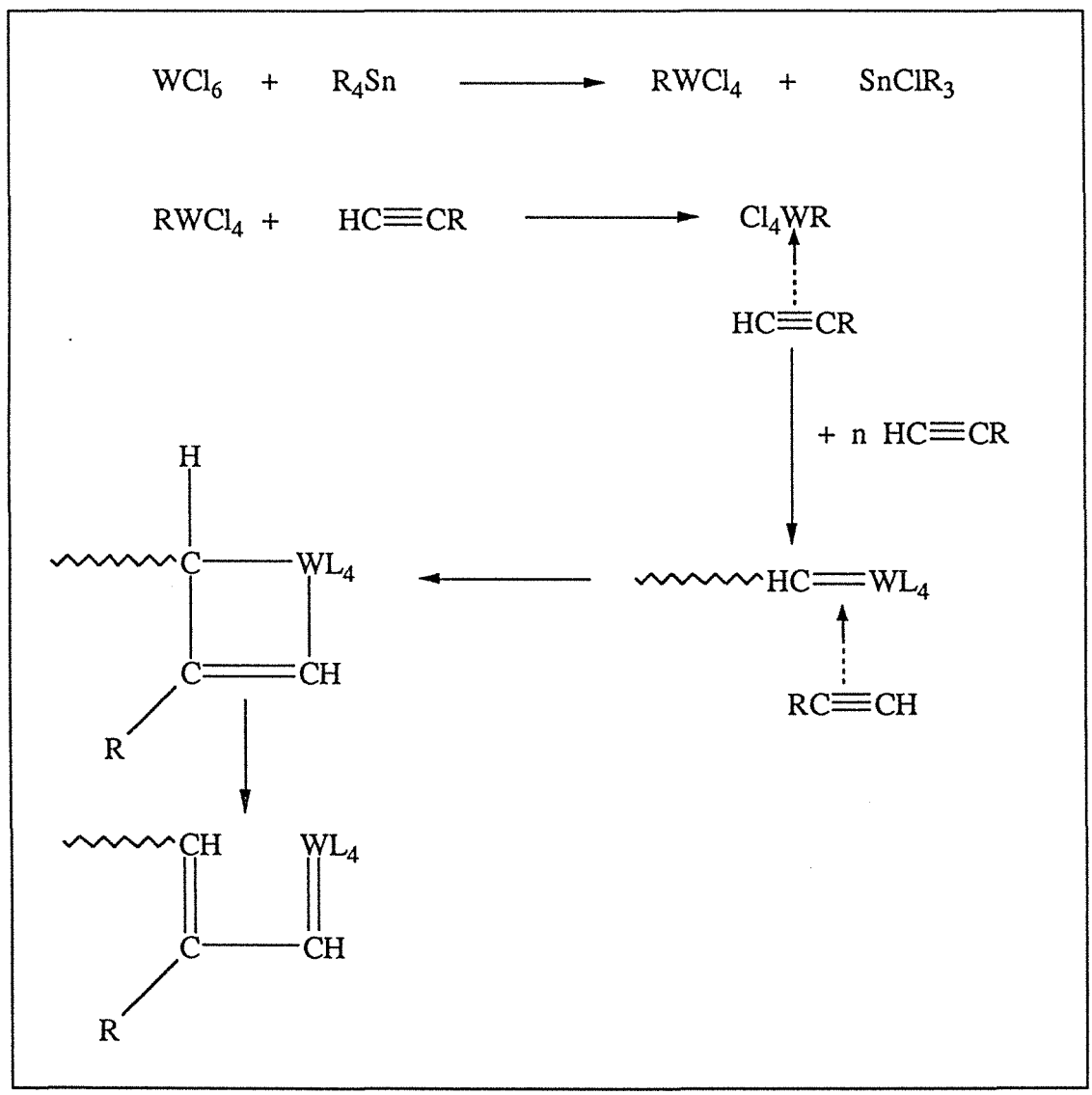
Plus récemment Shen et coll. [44] ont utilisé des catalyseurs bimétalliques du même type mais dont l'originalité réside dans le fait que le métal de transition appartient à la famille des métaux des terres-rares. Les produits qui se forment en présence de ces systèmes particuliers sont faiblement cristallins (degré de cristallinité égal à 28 %) et contiennent un taux de configuration *cis*-cisoïdale évalué à 45 %.

Masuda et coll. [8,19] et Hasegawa [45] se sont plus particulièrement intéressés aux amorceurs dits de métathèse, notamment ceux à base de WCl_6 et $MoCl_5$, pour polymériser le PA. Ces composés salins produisent, avec de bons rendements, des PPA linéaires de masse moléculaire élevée. Les auteurs japonais ont étudié très en détail l'influence respectivement

exercée par la nature du système catalytique et celle du solvant de polymérisation à la fois sur le rendement de la réaction et la structure du PPA obtenu, (Tab. I, p.30).

Parmi les conclusions auxquelles ils ont abouti, on retiendra notamment que :

- l'addition d'un cocatalyseur tel que $SnPh_4$, $SnMe_4$ et même H_2O accroît de façon considérable l'activité de WCl_6 et $MoCl_5$. L'augmentation très marquée de l'activité catalytique de WCl_6 en présence de $SnPh_4$ a été interprétée sur la base du pouvoir réducteur important de ce dernier [46]. Pour rendre compte des faits expérimentaux, les auteurs ont émis l'hypothèse d'un processus réactionnel, comparable à celui admis dans le cas des cyclooléfines, impliquant la formation initiale de sites actifs de type carbénique entre un dérivé de W(IV) ou Mo(V) résultant de la réduction par le cocatalyseur [45], suivie d'une complexation par le monomère acétylénique selon le schéma 4.



Shéma 4 - Mécanisme de la polymérisation des alcynes monosubstitués par métathèse selon Hasegawa [45] ; L = R ou Cl .

- les solvants à forte constante diélectrique favorisent la formation de la disposition *trans* et à l'opposé en milieu peu polaire la configuration *cis* est largement prédominante.

Finalement parmi les nombreux traveaux de Masuda et coll.[46], il convient de citer ceux concernant l'amorçage de la polymérisation du PA par divers métaux carbonyle, $Mt(CO)_6$ où Mt= Cr, W, Mo, particulièrement performants notamment en matière de masse moléculaire lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement UV en solution dans CCl_4 (Tab. I , p.30).

Comme le polyacétylène, le PPA peut subir un phénomène d'isomérisation *cis/trans* sous l'effet d'une élévation de la température. Cette transformation est accompagnée non seulement de ruptures homolytiques des chaînes mais également de la formation de séquences cyclohexadiène et le 1,3,5-triphénylbenzène libéré sous forme moléculaire [47,48].

Erhrlich et coll. [49,52] ont observé dans le cas du PPA cristallin d'origine Ziegler-Natta une transition du type "ordre-désordre" à environ 120°C. Ce phénomène est caractérisé par la diminution du degré de cristallinité et l'accroissement concomitant de la solubilité du polymère traité thermiquement. La nature de cette transition, qui n'a pas été définitivement élucidée, a toutefois été imputée par Simionescu et coll. [47,48,53] à une probable isomérisation *cis* $\rightarrow$ *trans* probable irréversible du squelette macromoléculaire.

L'évolution de la stéréostructure du *cis*-PPA sous l'effet de la température a été minutieusement analysée par Simionescu et coll. [47,48,53] au moyen de différentes techniques, notamment par spectroscopie IR et de RMN^{1}H, mais aussi par analyse enthalpique différentielle.

En ce qui concerne la stabilité du PPA, il est intéressant de signaler les observations de Masuda et coll. [8] qui ont mis en évidence la dégradation relativement rapide d'échantillons de ce type de polymère préparés en présence de $MoCl_5$ et WCl_6 dont la masse moléculaire initiale s'abaisse de moitié après une période de 2 à 6 mois, lorsqu'ils sont conservés, à température ambiante et exposés à l'air et à la lumière.

Les métaux carbènes $(CO)_5W{=}C(C_6H_5)_2$, $(CO)_5W{=}C(C_6H_5)(OCH_3)$ et carbynes $C_6H_5C{\equiv}W(CO)_4Br$ ont été également utilisés comme amorceurs dans la polymérisation du PA par Katz et coll. [13,14] (Tab. I, p.30). Ces catalyseurs se sont révélés doués d'une activité moyenne vis-à-vis de ce monomère.

Pour terminer il convient de citer les travaux récents de Méziane et coll. [16] qui ont polymérisé le PA en présence d'un complexe μ-alkylidénique du tungstène en solution dans l'hexane à 60°C. Ces expériences ont permis d'obtenir un PPA de masse moléculaire élevée ($\overline{M}_n$=87000 g.mol^{-1}), mais avec une productivité assez moyenne dont l'origine a été attribuée à l'existence de complexation entre les substituants phényle et les sites de propagation.

TABLEAU I - Polymérisation du phénylacétylène par les complexes des métaux de transition [a)]

Amorceur	T(°C)	Solvant	Polyphénylacétylène récupéré		Réf.
			$\overline{M}_n$ x10^{-3} ($g.mol^{-1}$)	Microstructure (*cis* -%)	
$TiCl_4$ - $AlEt_3$	70	toluène	1	-	[42 , 53]
$TiCl_3$ - $AlEt_3$	20	"	-	93	[54]
$Fe(acac)_3$ - $AlEt_3$	"	"	5 - 6	69 - 95	[41 , 42 , 56]
$Fe(acac)_3$ - $AlHEt_2$	25	benzène	4	-	[41]
$Fe(dmg)_2.2py$ - $AlEt_3$	"	toluène	4 - 5	91 - 95	[8, 52 , 53]
$Co(acac)_3$ - $AlEt_3$	20	"	5 - 6	-	[42 , 47 ,53]
$Co(acac)_3$ - $AlEt_3$	80	"	4	94 - 98	"
$Nd(naph)_3$ - $AlEt_3$	20	"	1 - 5	riche en *cis*	[44]
$Nd(naph)_3$ - $AlEt_3$ - EtOH	"	"	"	"	"
$MoCl_5$	25	"	10 - 15	-	[10 , 45 , 56 , 57]
WCl_6	30	polaire	15	riche en *trans*	[10 , 45]
"	"	non polaire	"	riche en *cis*	"
WCl_6 - $SnPh_4$	"	dioxane	10 - 15	-	[7 , 10 , 46]
$W(CO)_6$ - CCl_4 - hν	"	CCl_4	80 - 150	-	[7 , 9 ,10]
$Mo(CO)_6$ - CCl_4 - hν	"	"	"	-	[46]
$Rh[Cl(Ph)_3P]$	40 - 80	en masse	5	-	[41]
$PhC{\equiv}W(CO)_4Br$	22	"	55	-	[14]
$(CO)_5W{=}C(Ph)_2$	"	"	9	-	[13]
$HC{=}C(CH_3)_2$ / H_2C / $(CO)_5W{-}W(CO)_4$	60	hexane	87	30	[16]

a) Abréviations ou symboles, voir p.9.

I. 3.- POLYMERISATION DES HEXYNES TERMINAUX

La polymérisation d'un grand nombre d'alcynes monosubstitués, autres que le phénylacétylène, a été effectuée en présence des divers types de systèmes amorceurs utilisés dans le cas de ce dernier monomère : Ziegler-Natta [58-64], métathèse des oléfines à base de Mo ou de W [57,65-67], métaux carbènes ou carbynes [13,14], dérivés μ-alkylidéniques [16]. Ces procédés fournissent des produits dont le poids moléculaire peut varier dans un très large domaine selon la structure chimique du monomère impliqué (Tabl. II, p.32) et les conditions opératoires.

Comme il l'a déjà été mentionné précédemment dans le cas particulier du phénylacétylène, les polyalcynes monosubstitués, dont les polyhexynes objets de nos préoccupations, peuvent aussi être synthétisés par voie radicalaire ou ionique. Cependant, ces amorceurs ne conduisent qu'à des matériaux de faible masse moléculaire ($\overline{M}_n$ = 400 -3000 g.mol^{-1}) [35,68].

Au travers des études menées par différents groupes de chercheurs [14,45,69-72), il a été constaté que le choix d'un système amorceur ainsi que celui des conditions expérimentales (température, solvant, etc...) sont déterminés par la nature chimique et essentiellement par l'encombrement stérique du substituant porté par le monomère.

L'examen du Tableau III (p.34) est particulièrement révélateur de cette situation : on constate en effet que dans la famille des dérivés acétyléniques monosubstitués en C_6, c'est le hex-1-yne qui invariablement polymérise avec le taux de conversion le plus élevé. A l'opposé le *tert*-butylacétylène (monomère le plus encombré) ne peut être polymérisé en présence des complexes Ziegler-Natta.

Les amorceurs de métathèse employés pour la première fois par Woon et coll. [72] sous forme de métaux carbonyle comme le système $Mo(CO)_3$-$C_6H_5CH_3$, puis largement développés par Masuda et coll. [57,64-66,74] à partir de composés carbonyle ou de dérivés salins du Mo ou du W (Tab. III, p.34) sont caractérisés par un comportement, vis-à-vis des alcynes, tout à fait différent de celui des systèmes Ziegler-Natta. Ainsi, parmi les systèmes amorceurs de métathèse, il n'existe pas à notre connaissance d'exemples qui conduisent à la formation de polymères de hauts poids moléculaire au départ d'un alcyne monosubstitué porteur d'un groupe peu volumineux.

En revanche, les amorceurs appartenant à cette catégorie sont particulièrement actifs dans la polymérisation des alcynes encombrés. Ainsi, le procédé métathèse appliqué au *tert*-butylacétylène fournit, avec un excellent rendement, un produit de haute masse moléculaire (Tab. III, p.34).

D'une façon générale, les monomères acétyléniques monosubstitués, dont les hexynes, se comportent comme l'acétylène en présence des halogénures des métaux de transition du groupe V ($NbCl_5$ et $TaCl_5$). La réaction conduit uniquement à la formation d'espèces du type benzène trisubstitué et d'une fraction oligomère [64]. Cotton et coll. [73] ont reporté des résultats

comparables en utilisant des systèmes à base de Ta (III) ou Nb(III) de la forme $Mt_2Cl_6(SC_4H_8)$(Mt = Ta, Nb).

Afin d'en faciliter la comparaison, nous avons récapitulé brièvement dans le Tableau II les faits essentiels qui caractérisent le comportement des hydrocarbures acétyléniques monosubstitués lorsqu'ils sont mis en présence de dérivés ou de complexes des métaux de transition.

TABLEAU II - Polymérisation des monomères acétyléniques monosubstitués (RC≡CH) : influence du type du système amorceur et de la structure du monomère sur la nature des produits récupérés.

R	Type d'amorceur	Produit formé
Alkyle primaire ou secondaire	• Ziegler-Natta	Haut polymère
	• Métathèse : à base de Mo ou W	Oligomères et / ou trimères cycliques
	• Métathèse : à base de Nb ou Ta	Trimères cycliques
	• Métaux carbènes ou carbynes à base de W	Haut polymère
	• Dérivés μ-alkylideniques du W	Haut polymère
Alkyle tertiaire	• Ziegler-Natta	-
	• Métathèse à base de Mo ou W	Haut polymère
	• Métaux carbènes ou carbynes à base de W	"
	• Dérivés μ-alkylideniques du W	"

Les polymères formés au départ des hexynes vrais, à l'exception du poly(*tert*-butylacétylène), sont des matériaux solides de consistance caoutchouteuse et de couleur jaune qui sont sensibles à l'air, à la lumière et à la chaleur. Leur dégradation progressive au cours du temps peut-être détectée, en spectroscopie IR, par l'apparition d'une bande d'absorption à 1700 cm^{-1} caractéristique de la fonction carbonyle [59,71,74]. En revanche le poly(*tert*-butylacétylène), qui est un polymère solide de couleur blanche, est doué d'une bonne stabilité (plusieurs mois) à l'air, à la lumière et aux agents atmosphériques.

D'une façon générale, ces polymères sont très solubles dans les solvants usuels : hydrocarbures, dérivés chlorés, THF, etc...

Pour clore cette question consacrée plus particulièrement à la polymérisation des hexynes vrais il nous a semblé intéressant, pour le lecteur, de reproduire l'organigramme (Schéma 5) trouvé dans la littérature [57] qui, sans être exhaustif, rassemble un grand nombre d'informations concernant la polymérisation de l'acétylène et des monomères acétyléniques monosubstitués par les dérivés des métaux de transition et quelques caractéristiques des produits élaborés.

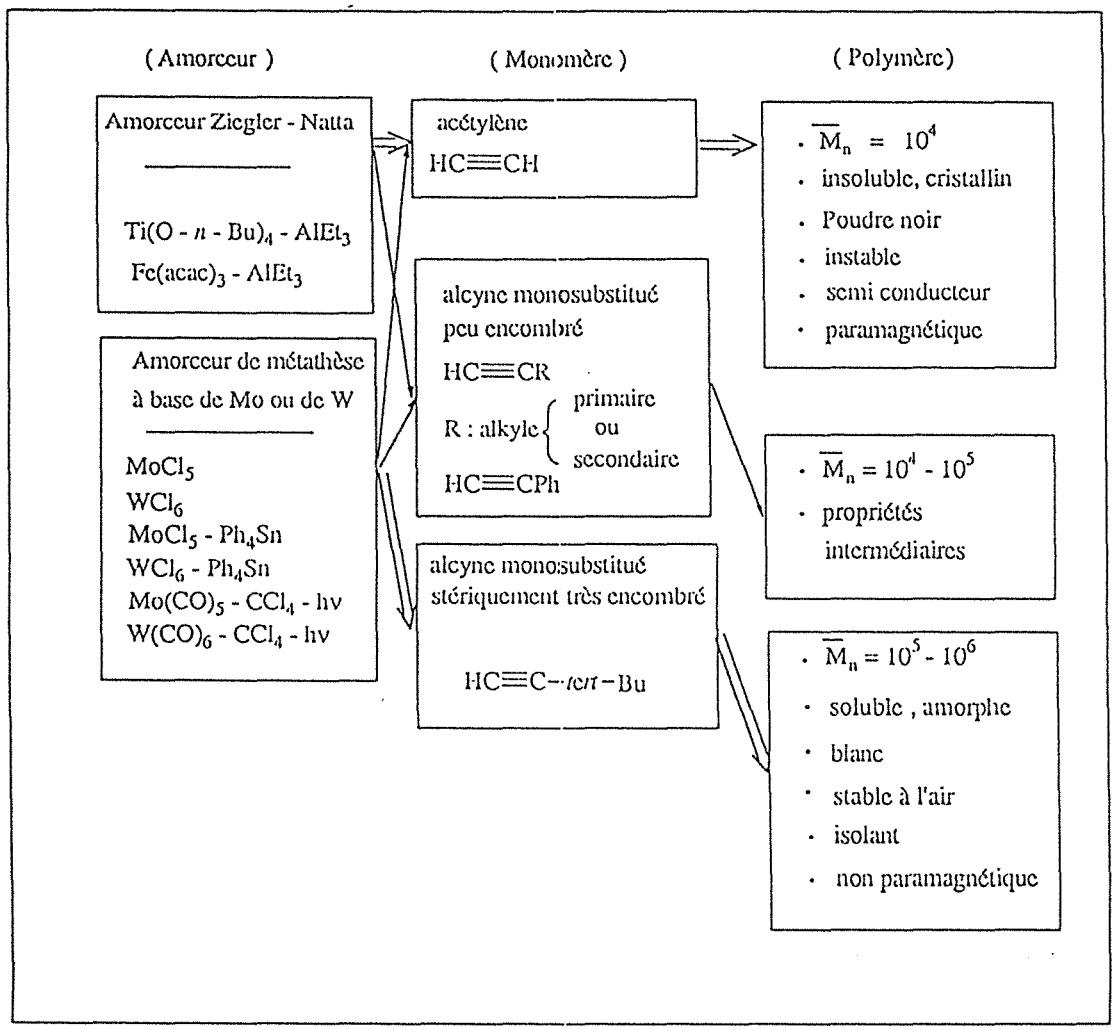


Schéma 5 - Polymérisation des alcynes monosubstitués par les dérivés des métaux de transition : organigramme rassemblant les différents types de systèmes amorceurs, les monomères polymérisés et les propriétés des polymères formés d'après la réf. [57][a)]

a) Abréviations ou symboles, voir p.9.

TABLEAU III-Polymérisation des hexynes terminaux sous l'action des dérivés des métaux de transition: systèmes Ziegler - Natta , amorceurs de métathèse , métaux - carbènes et complexes μ – alkylidéniques [a)]

Amorceur	Monomère															
	Hex-1-yne				3-Méthylpent-1-yne				4- Méthylpent-1-yne				*tert* -butylacétylène			
	T (°C)	Rdt [b)]	$\overline{M}_n$ (g.mol^{-1}) x10^{-3}	Réf.	T (°C)	Rdt [b)]	$\overline{M}_n$ (g.mol^{-1}) x10^{-3}	Réf.	T (°C)	Rdt [b)]	$\overline{M}_n$ (g.mol^{-1}) x10^{-3}	Réf	T (°C)	Rdt [b)]	$\overline{M}_n$ (g.mol^{-1}) x10^{-3}	réf.
$Fe(acac)_3$ - $AlEt_3$	30	85	6	[64,61]	30	96	27	[71,61]	30	33	4	[63,71,61]	30	0	-	[65]
$Fe(naph)_3$ - $AlEt_3$	50	90	h	[60]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Co(acac)_3$ - $AlEt_3$	30	19	11	[64]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$VO(acac)_3$ - $AlEt_3$	"	39	13	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Ti(O\text{-}n\text{-}Bu)_4$ - $AlEt_3$	-	-	-	-	30	14	-	[71]	30	38	8	71	30	0	-	[65]
$TiCl_3$ - $AlEt_3$	20	15	f	[75]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$TiCl_4$ - $AlEt_3$	"	48	f	[64]	-	-	-	-	-	-	-	-	30	0	-	[65]
$Sc(naph)_3$ - $AlEt_3$	"	35	72	[63]	20	8	7	[63]	20	41	29	[63]	-	-	-	-
$Sc(naph)_3$ - $Al(i\text{-}Bu)_3$	"	95	24	"	"	32	15	"	"	56	12	"	-	-	-	--
$Nd(naph)_3$ - $Al(i\text{-}Bu)_3$	"	100	35	"	"	38	30	"	"	63	26	"	-	-	-	-
$Nd(P_{204})_3$ - $AlEt_3$	"	30	6	"	"	30	6	"	"	21	3,8	"	-	-	-	-
$MoCl_5$	30	13	f	[64]	30	92	10	[71]	30	32	5	[71]	30	100	301	[57,65]
WCl_6	"	9	f	"	"	79	6	"	"	73	5	"	"	92	54	"
$MoCl_5$ - Ph_4Sn	"	8	f	"	"	92	13	"	"	22	5	"	"	h	400	"
WCl_6 - Ph_4Sn	"	62	4	"	"	85	5	"	"	77	5	"	"	h	400	"
$MoCl_6$ - CCl_4 - hv	"	12	-	[66]	"	22	3	"	"	5	-	"	"	97	292	[66]
$W(CO)_6$ - CCl_4 - hv	"	58	-	"	"	100	13	"	"	85	8	"	"	95	300	[30]
$MoCl_5$ - CH_3OH	"	38	3	[64]	-	-	-	-	-	-	-	-	"	100	190	[65]
WCl_6 - CH_3OH	"	51	4	"	-	-	-	-	-	-	-	-	22	39	70	[13,14]
$(CO)_5W{=}W(CO)_4$ (H,C=C(CH$_3$)$_2$, CH$_2$)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	50	120	[16]

a)Abréviations ou symboles, voir p.9.
b) Rendement en %

h : haute

f: faible

I.4 - POLYMERISATION DES ALCYNES MONOSUBSTITUES SILICIES

L'examen de la littérature montre qu'au cours de cette dernière décennie, un effort de recherche important a été consacré au développement des procédés de fractionnement par membrane, tels que la pervaporation ou la perméation gazeuse. Ces études ont induit un volume considérable d'études sur l'élaboration et l'optimisation des propriétés de polymères nouveaux afin de trouver des matériaux bien adaptés pour résoudre divers problèmes de séparation.

Il est clair d'après les données trouvées dans la littérature que les polymères du type polyacétylénique peuvent être utilisés dans ces techniques de séparation. Ce sont essentiellement Masuda et coll. qui ont étudié cette question et publié de nombreux articles démontrant que les polyacétyléniques siliciés, en particulier ceux obtenus au départ de monomères disubstitués, constituent une gamme de produits bien adaptés [76-81].

Parmi les alcynes contenant du silicium, les dérivés monosubstitués n'ont, au contraire des disubstitués, fait l'objet que d'un petit nombre d'investigations à l'exception du triméthylsilylacétylène (TMSA) dont la polymérisation et les propriétés sous forme de film ont été largement étudiées.

Okano et coll. [82] et peu de temps après Costa et coll. [83] ont polymérisé le TMSA au moyen de WCl_6 utilisé soit seul, soit en solution dans CCl_4 sous irradiation UV ou encore combiné avec des dérivés organiques de l'étain : n-Bu_4Sn, Me_4Sn et Ph_4Sn, du silicium : Et_3SiH, Ph_2SiH_2 ou du bismuth : Ph_3Bi. La solubilité des échantillons de polytriméthylsilylacétylène, d'origine diverse ainsi obtenus, n'est que partielle dans la plupart des solvants organiques et dépend principalement de la microstructure des enchaînements qui les constituent. La masse moléculaire ($\overline{M}_n$) de la fraction soluble est dans tous les cas usuellement voisine de 10^4 g.mol^{-1}. Les taux de conversion en oligomères et les rendements en polymères de ces diverses réactions sont reportés dans le Tableau IV (p.36) .

Par ailleurs, ces mêmes auteurs ont constaté que le dérivé salin $MoCl_5$ utilisé seul ou combiné avec n-Bu_4Sn, Ph_4Sn ou Et_3SnH est peu efficace, voir inactif, dans la polymérisation du TMSA, comme le montre la lecture du Tableau IV, (p.36). Les produits obtenus lors de ces réactions sont essentiellement constitués d' oligomères.

En outre il convient de signaler que, les systèmes Ziegler-Natta, comme les couples $Ti(O\text{-}n\text{-}Bu)_4$-$AlEt_3$ et $Fe(acac)_3$-$AlEt_3$ [82], ne conduisent qu'à la formation d'oligomères (Tab.IV, p.36).

D'autres complexes à base de W, tels que les dérivés μ-alkylidéniques [12] ou des combinaisons associant WCl_6 et le n-BuLi [84], ont également été testés dans la polymérisation du TMSA: les rendements sont élevés et les masses moléculaires sont de l'ordre de 10^4 g. mol^{-1}.

La présence d'un substituant très volumineux $Si(CH_3)_3$ situé en α des doubles liaisons caténaires empêche l'enchaînement d'adopter une configuration plane et supprime de ce fait tout phénomène de polyconjugaison. Ainsi contrairement au polyacétylène, le

TABLEAU IV- Polymérisation de monomères acétyléniques monosubstitués siliciées, de formule générale $HC{\equiv}CSiMe_2R$, contenant un atome de silicium directement lié au carbone hybridé sp [a)]

Amorceur	Monomère																	
	$HC{\equiv}CSiMe_3$ [c,e)]			$HC{\equiv}CSiMe_2\text{-}n\text{-}C_6H_{13}$ [b,d)]			$HC{\equiv}CSiMe_2\text{-tert-Bu}$ [b,d)]			$HC{\equiv}CSiMe_2Ph$ [b,d)]			$HC{\equiv}CSiMe_2CH_2Ph$ [b,d)]			$HC{\equiv}CSiMe_2(CH_2)_2Ph$ [b,d)]		
	Oligomère	Polymère		Oligomère	Polymère		Oligomère	Polymère		Oligomère	Polymère		Oligomère	Polymère		Oligomère	Polymère	
	Rdt	Rdt	$\overline{M}_n x10^{-3}$	Rdt	Rdt	$\overline{M}_n x10^{-3}$	Rdt	Rdt	$\overline{M}_n x10^{-3}$	Rdt	Rdt	$\overline{M}_n x10^{-3}$	Rdt	Rdt	$\overline{M}_n x10^{-3}$	Rdt	Rdt	$\overline{M}_n x10^{-3}$
WCl_6	33	47	-	66	21	10	3	87	-	56	44	87	42	38	7	55	33	9
$WCl_6 - Ph_4Sn$	37	57	-	49	17	13	13	87	-	19	71	-	38	41	9	38	33	9
$WCl_6 - Et_3SiH$	18	76	7	47	41	18	4	96	-	11	49	-	29	47	11	33	34	12
$WCl_6 - n - Bu_4Sn$	14	77	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$WCl_6 - BiPh_3$	8	58	-	-	-	-	-	-	-	18	59	-	33	41	12	34	24	8
$WCl_6 - SnMe_4$	32	65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$WCl_6 - SiH_2Ph_2$	37	54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$W(CO)_6 - CCl_4 - h\nu$	30	14	-	39	30	10	1	84	-	18	35	12	25	36	8	21	31	12
$MoCl_5$	50	0	-	85	6	-	11	89	-	85	7	-	86	4	-	88	2	-
$MoCl_5 - Ph_4Sn$	49	4	-	79	9	-	12	88	-	88	6	-	80	4	-	88	3	-
$MoCl_5 - n - Bu_4Sn$	49	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$MoCl_5 - Et_3SiH$	57	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Mo(CO)_6 - CCl_4 - h\nu$	20	0	-	52	0	-	5	90	-	85	9	-	87	3	-	85	2	-
$Ti(O - n - Bu)_4 - AlEt_3$	53	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Fe(acac)_3 - AlEt_3$	60	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$R_1R_2C{=}W(CO)_4$	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

a) Abréviation ou symboles, voir p.9.

b) Polymérisation effectuée dans le toluène à 80 °C pendant 24 h; [monomère] = 0,5 $mol.l^{-1}$; [amorceur] = [coamorceur] = 10 $mmol.l^{-1}$

c) Polymérisation effectuée dans le toluène à 30 °C pendant 24 h; [monomère] = 1,0 mol^{-1}; [amorceur] = [coamorceur] =20 $mmol.l^{-1}$

d) Réf. [85] ; e) [82]

poly(triméthylsilylacétylène) (PTMSA) est un isolant électrique, non paramagnétique qui est en outre beaucoup plus stable thermiquement et plus perméable aux gaz [82].

L'analyse des spectres de RMN^{13}C de ce polymère indique que la configuration de la chaîne est particulièrement désordonnée : absence de longs segments de microstructure stéréorégulière *cis* ou *trans* [83]. Cette observation corrobore celle antérieurement rapportée concernant le poly(*tert*-butylacétylène) [84].

En ce qui concerne les homologues supérieurs du TMSA du type HC≡CSiMe$_2$R, les investigations menées par Tajima et coll. [85] sur l'influence exercée par l'encombrement stérique du groupe R sur la polymérisation par métathèse de ces monomères ainsi que sur les propriétés physiques des polyalcynes obtenus ont fait l'objet de plusieurs articles consacrés notamment aux *n*-hexyldiméthylsilylacétylène : HC≡CSiMe$_2$-*n*-C$_6$H$_{13}$, diméthyl-β-phénylsilylacétylène : HC≡CSiMe$_2$(CH$_2$)$_2$C$_6$H$_5$ et *tert*-butyl-diméthylsilylacétylène : HC≡CSiMe$_2$-*tert*-Bu.

A travers ces études il a été constaté que quel que soit l'amorceur utilisé il existe une relation très marquée entre l'encombrement stérique du substituant et la nature du produit récupéré à l'issue de la polymérisation comme le montrent les données rassemblées pour comparaison dans le Tableau IV(p.36) . La lecture de ce dernier indique que la polymérisation d'un alkylacétylène porteur d'un groupe R peu encombré (R= CH$_3$ ou *n*-C$_6$H$_{13}$) conduit à un mélange constitué de polymère et d'oligomères. En revanche, la même réaction impliquant le monomère HC≡CSiMe$_2$-*tert*-Bu, qui contient un substituant porteur d'un groupe R très volumineux (R =*tert*-Bu), fournit sélectivement le polymère.

Il convient de noter également que les polyalcynes siliciés (Tab. IV, p.36) qui contiennent un substituant flexible (R=*n*-C$_6$H$_{13}$, CH$_2$Ph et CH$_2$CH$_2$Ph) sont totalement solubles dans la plupart des solvants organiques. Les valeurs de $\overline{M}$n qui les caractérisent sont de l'ordre de 10^4. En revanche, la solubilité des polymères qui portent un substituant rigide (R=Me, Ph et *tert*-Bu) est fonction de leur microstructure.

La contribution de Masuda et coll. [86] s'est étendue à l'étude de la polymérisation de monomères monosubstitués de formule générale : HC≡CC(SiMe$_3$)HR où R désigne ici un groupement CH$_3$, *n*-C$_3$H$_7$, *n*-C$_5$H$_{11}$ et *n*-C$_7$H$_{15}$ et qui se distinguent par le fait que l'atome de Si n'est pas lié directement à l'atome de carbone dans l'état d'hybridation sp. Les travaux de ces auteurs (résumés dans le Tableau V, p.38), qui ont employé divers amorceurs du type métathèse des oléfines, ont révélé que d'une part le rendement des polymérisations est généralement très élevé et que d'autre part les polymères isolés sont de haute masse moléculaire.

On peut noter pour information que le poly(3-triméthylsilylbut-1-yne) et le poly(3-triméthylsilylhex-1-yne) ne sont que très peu solubles dans de nombreux solvants organiques contrairement aux poly(3-triméthylsilyloct-1-yne) et poly(3-triméthylsilyldéc-1-yne), synthétisés dans les mêmes conditions, dont la solubilité est totale. Par ailleurs en présence de NbCl$_5$, les monomères correspondant à ces deux derniers produits conduisent à la formation de hauts

TABLEAU V- Polymérisation des monomères acétyléniques monosubstitués siliciés, de formule générale $HC{\equiv}CC(SiMe_3)HR$, contenant un atome de silicium non lié directement au carbone hybridé sp d'après la réf. [86][a,b)]

Amorceur	Monomère											
	$HC{\equiv}CC(SiMe_3)HCH_3$			$HC{\equiv}CC(SiMe_3)H\text{-}n\text{-}C_3H_7$			$HC{\equiv}CC(SiMe_3)H\text{-}n\text{-}C_5H_{11}$			$HC{\equiv}CC(SiMe_3)H\text{-}n\text{-}C_7H_{15}$		
	Oligomère	Polymère		Oligomère	Polymère		Oligomère	Polymère		Oligomère	Polymère	
	Rdt[c)]	Rdt[c)]	$\overline{M}_n x10^{-3}$	Rdt[c)]	Rdt[c)]	$\overline{M}_n x10^{-3}$	Rdt[c)]	Rdt[c)]	$\overline{M}_n x10^{-3}$	Rdt[c)]	Rdt[c)]	$\overline{M}_n x10^{-3}$
$MoCl_5$	20	80	-	18	82	14	23	77	41	18	82	56
$MoCl_5$- Et_3SiH	-	-	-	19	81	87	10	90	94	13	87	79
$Mo(CO)_6$- CCl_4-hv	-	-	-	4	96	98	12	88	105	16	84	85
$MoCl_5$- $SiHPh_3$	-	-	-	11	89	120	10	90	104	15	85	80
$MoCl_5$- n-Bu_4Sn	-	-	-	22	78	100	15	85	70	13	87	50
$MoCl_5$- $BiPh_3$	-	-	-	7	93	200	20	80	59	-	-	-
$MoCl_5$- Ph_4Sn	-	-	-	8	92	150	20	80	34	-	-	-
WCl_6	30	70	-	44	56	18	28	72	15	20	80	19
WCl_6- Et_3SiH	-	-	-	19	81	23	25	75	26	15	85	5
$W(CO)_6$- CCl_4-hv	-	-	-	18	88	13	19	81	53	17	80	4
$NbCl_5$	-	-	-	44	56	12	20	80	39	19	60	23
$NbCl_5$- Et_3SiH	-	-	-	-	-	-	12	88	27	-	-	-
$NbCl_5$- Ph_4Sn	-	-	-	48	52	9	16	84	25	-	-	-
$NbCl_5$- Ph_3Bi	-	-	-	-	-	-	25	60	27	-	-	-
$TaCl_5$	-	-	-	86	0	-	73	3	-	72	0	-
$NbCl_5$- Ph_3Sb	-	-	-	7	93	200	-	-	-	-	-	-
$TaCl_5$- Ph_3Sb	-	-	-	32	0	-	-	-	-	-	-	-
$MoCl_5$- Ph_3Sb	-	-	-	7	93	200	-	-	-	-	-	-

a) Abréviation ou symboles, voir p.9.
b) Conditions expérimentales: Solvant: toluène; Polymérisation à 50°C pendant 24 h; [monomère] = 0,05 $mol.l^{-1}$; [amorceur] = [coamorceur] = 10 $mmol.l^{-1}$
c) Rendement en %

polymères, tandis que la polymérisation des 3-triméthylsilylbut-1-yne et 3-triméthylsilylhex-1-yne fournit une fraction importante d'oligomères (trimères cycliques) (Tabl. V, p.38).

D'autre études, axées sur la polymérisation de l'o-triméthylsilylphénylacétylène ont été réalisées séparément par Masuda et coll. [87] d'une part et Kunzler et coll. [38] d'autre part qui ont abouti à des résultats que nous avons regroupés dans le Tableau VI(p.40) et qu'il convient de compléter en énonçant les points essentiels suivants extraits de leurs publications respectives :

- les poly(o-triméthylsilylphénylacétylènes) dont les masses moléculaires sont élevées ($\overline{M}_n = 10^5 - 10^6$ g.mol^{-1}) sont caractérisés par un indice de polymolécularité variant entre 1,4 et 2,6.
- l'analyse par spectroscopie de RMN^{1}H indique que la microstructure de ces polymères est essentiellement du type *cis*.
- dans cette configuration, le matériau en question est aisément soluble dans les solvants aromatiques ou halogénés et présente d'excellentes propriétés filmogènes et une bonne stabilité thermique.

Masuda et coll. [87] ont également tenté de polymériser l'o-triméthylsilylphénylacétylène par des complexes Ziegler-Natta formés par réaction entre Ti(O-*n*-Bu)$_4$ ou Fe(acac)$_3$ et AlEt$_3$. Ces essais qui n'ont abouti qu'à l'obtention de traces d'oligomères (Tab.VI, p.40) constituent, avec les expériences conduites sur le triméthylsilylacétylène, les deux seuls exemples que nous ayons relevés dans la littérature concernant la polymérisation d'alcynes siliciés sous l'action de systèmes de Ziegler-Natta.

TABLEAU VI - Polymérisation de l'o - triméthylsilylphenylacétylène , HC≡C(o -$SiMe_3$)Ph , par des amorceurs à base de métaux de transition [87] [a, b)]

Amorceur	Produit récupéré		
	Oligomère	Polymère	
	Rdt (%)	Rdt (%)	$\overline{M}_n$ x 10-3 ($g.mol^{-1}$)
WCl_6	9	91	670
WCl_6 - Ph_4Sn	14	86	780
WCl_6 - $HSiEt_3$	0	100	670
WCl_6 - $BiPh_3$	0	100	710
WCl_6 - Ph_3SiH	9	91	720
WCl_6 - *n* - Bu_4Sn	0	100	640
WCl_6 - Ph_3Sb	0	100	510
$W(CO)_6$ - CCl_4 - hv	0	100	1200
$MoCl_5$	14	86	780
$MoCl_5$ - Ph_4Sn	24	76	740
$MoCl_5$ - $HSiEt_3$	0	100	470
$MoCl_5$ - $BiPh_3$	28	0	-
$MoCl_5$ - Ph_3SiH	0	100	1200
$MoCl_5$ -*n* - Bu_4Sn	0	100	220
$MoCl_5$ - Ph_3Sb	15	85	340
$Mo(CO)_6$ - CCl_4 - hv	6	0	–
$NbCl_5$	85	15	1100
$TaCl_5$	97	3	-
(COD)$RhCl_2$	0	0	-
$(Ph_3P)PdCl_2$	0	0	-
$Fe(acac)_3$ - $AlEt_3$	4	0	-
Ti(O - *n* -Bu)$_4$ - $AlEt_3$	3	0	-

a) Abréviations ou symboles , voir p. 9.
b) Conditions expérimentales : Solvant : toluène ; Polymérisation à 30°C pendant 24 h ; [monomère] = 1 $mol.l^{-1}$; [amorceur] = [coamorceur] = 10 $mmol.l^{-1}$

I.5 - COPOLYMERISATION DES ALCYNES MONOSUBSTITUES

Comme l'attestent les données publiées dans la littérature spécialisée la question concernant la copolymérisation des monomères acétyléniques monosubstitués n'a fait l'objet que d'un petit nombre d'investigations.

Nous exposons dans ce dernier chapitre de notre étude bibliographique l'essentiel des résultats publiés (Tab. VII, p.43) qui pourront être ultérieurement comparés avec nos propres données expérimentales .

En 1984 Masuda et coll. [88] ont étudié la copolymérisation dans le toluène, du phénylacétylène avec trois alcynes isomères, appartenant à la famille des hexynes terminaux, en présence d'un complexe organométallique formé par réaction entre WCl_6 et Ph_4Sn, combinés en proportion équimolaire .

Les observations de ces chercheurs japonais leur ont permis de formuler les conclusions suivantes :

- la réactivité des trois hexynes impliqués est influencée principalement par l'effet d'encombrement stérique, qui joue un rôle prépondérant dans le processus de copolymérisation. les réactivités relatives évoluent dans l'ordre suivant :

hex -1- yne > *sec* - butylacétylène ≈ phénylacétylène > *tert* - butylacétylène

- étant donné qu'un substituant phényle présente un encombrement stérique comparable à celui qui caractérise un groupement butyle secondaire et puisque le phénylacétylène et le sec-butylacétylène sont doués, de réactivités semblables, il est clair que l'effet de résonance du groupe phényle n'exerce aucune influence particulière sur la réactivité du phénylacétylène. Il convient de noter également que la vitesse de la réaction et la masse moléculaire des copolymères sont toutes deux généralement inférieures aux grandeurs homologues mesurées dans le cas des homopolymérisations conduites dans les mêmes conditions.

Par ailleurs, la copolymérisation du couple *tert*-butylacétylène /1- adamantylacétylène en présence d'un chlorure de Mo ou de W [89] conduit à des polymères de masse moléculaire élevée voisine de 10^5 g.mol^{-1}, similaire à celle du poly(*tert*-butylacétylène) synthétisé selon un procédé identique.

Les deux comonomères *tert*-butylacétylène et 1-adamantylacétylène, qui portent chacun un substituant dont l'encombrement stérique est voisin, présentent des comportements du même type caractérisés par des réactivités sensiblement comparables et un rythme d'incorporation dans l'enchaînement "quasi-idéal" ($r_1 r_2 \approx 1$). En revanche, la copolymérisation du 1-adamantylacétylène avec un alcyne vrai beaucoup moins encombré au voisinage de la liaison triple (le *n*-déc-1-yne) indique que ce dernier est beaucoup plus réactif que son partenaire (Tab. VII,p. 43) . Il en résulte que pour ces trois monomères les réactivités relatives sont dans l'ordre suivant :

***n* - decyne > 1 - adamantylacétylène ≈ *tert* - butylacétylène**

D'une façon générale, la solubilité des copolymères 1-adamantylacétylène / *tert*-butylacétylène dépend à la fois de leur composition chimique, de leur microstructure et de la masse moléculaire qui les caractérise.

L'étude publiée assez récemment par Abe et coll. [90] sur la copolymérisation de l'o-méthylphénylacétylène avec le phénylacétylène, en présence de WCl_6, a mis en évidence que si l'o-méthylphénylacétylène est légèrement moins réactif que le phénylacétylène, il l'est en revanche beaucoup plus que le *tert*-butylacétylène (Tab. VII, p.43).

En conclusion, cette étude bibliographique axée sur la copolymérisation des alcynes terminaux au moyen des catalyseurs basés sur les métaux de transition, en l'occurrence W et Mo, montre clairement que la réactivité d'un monomère dépend principalement de l'effet d'encombrement stérique que le substituant exerce immédiatement au voisinage du carbone hybridé sp.

Masuda et coll. [91] ont suggéré que les réactions de copolymérisation par le procédé-métathèse se déroulaient en deux étapes : coordination d'un monomère et réaction de ce dernier avec le métal-carbène. La réactivité relative des deux comonomères est déterminée par leur coordination compétitive.

Il convient de souligner qu'aucun des couples reportés dans le Tableau VII ne présente de composition azéotrope puisque les valeurs des deux constantes r_1 et r_2 qui les caractérisent encadrent l'unité.

Finalement il est important de noter qu'au cours de cette recherche bibliographique, nous n'avons pas trouvé d'article portant sur la copolymérisation d'alcynes monosubstitués par des systèmes amorceurs de Ziegler-Natta.

TABLEAU VII - Rapports de réactivité caractérisant quelques couples d'alcynes monosubstitués [a)]

M_1	M_2	Amorceur	r_1	r_2	r_1r_2	Réf.
Phénylacétylène	Hex- 1 -yne	WCl_6 - Ph_4Sn	0,28 ± 0,05	4,27 ± 0,27	1,19	[91]
"	3 -Méthylpent-1 -yne	"	0,59 ± 0,05	1,48 ± 0,08	0,87	"
"	*tert* - Butylacétylène	"	7,80 ± 1,03	0,38 ± 0,07	2,96	"
"	o - Méthylphénylacétylène	WCl_6	1,38 ± 0,09	0,48 ± 0,03	0,66	[90]
1-Adamantylacétylène	*tert* - Butylacétylène	$MoCl_5$	1,22	0,87	1,06	[89]
"	*n* - Déc - 1 -yne	"	0,22	3,88	0,85	"

a) Abréviations ou symboles, voir p.9 .

REFERENCES

[1] M. BERTHELOT
Action de la chaleur sur quelques carbures d'hydrogène
C. R. Acad. Sci. Paris **62**, 905- 913 (1866).

[2] G. CHAMPETIER, A. JOB
Fixation de C_2H_2 par PhMgBr en présence de $FeCl_3$
C. R. Acad. Sci. Paris **189**, 1089-1094 (1929).

[3] G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CORRADINI
Stereospecific Polymerization of Acetylene
Atti. Accad. Naz. Lincei. Rend. Class. Sci. Fis. met. e nat. **25**, 3-12 (1958).

[4] H. SHIRAKAWA
Synthesis of Polyacetylene
Kagaku Zokan, Kyoto, **87**, 15-22 (1980).

[5] Z. SHEN, M. YANG, M. SHI, Y. CAI
New Coordination Catalysts Based on Rare-Earth Compounds for the Stereospecific Polymerization of Acetylene
J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. **20**, 411-416 (1982).

[6] Z. SHEN, Z. WANG, Y. CAI
Synthesis of High cis-Polyacetylene with Coordination Catalysts Consisting of Rare-Earth Naphtenate
Inorg. Chim. Acta **110**, 55-58 (1985).

[7] T. MASUDA, K.I. HASEGAWA, T. HIGASHIMURA
Polymerization of Phenylacetylene . I. Polymerization of Phenylacetylene Catalyzed by Tungsten Hexachloride and Molybdenium Pentachloride
Macromolecules **6**, 728-742 (1974).

[8] T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Polymerization of Phenylacetylene. III. Structure and Properties of Poly(phenylacetylene) Obtained by Tungsten Hexachloride or Molybdenium Pentachloride
Macromolecules **8**, 717-721 (1975).

[9] T. MASUDA, K.Q. THIEU, N. SASAKI, T. HIGASHIMURA
Polymerization of Phenylacetylene. IV. Effects of Tetraphenyltin and Initiation Mecanism in the Tungsten Hexachloride-Catalyzed Polymerization
Macromolecules **9**, 661-668 (1976).

[10] N. SASAKI, T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Polymerization of Phenylacetylene. V. Polymerization of Phenylacetylene Catalyzed by Tungsten Hexachloride-Tetraphenyltin
Macromolecules **9**, 664-672 (1976).

[11] T. MASUDA, Y. OKANO, T. KUWANE
Polymerization of tert-Butylacetylene Catalyzed by Molybdenium Pentachloride and Tungsten Hexachloride
Polym. J. **12**, 907-914 (1980).

[12] D.J. LIAW, A. SOUM, M. FONTANILLE
New Metal Carbenes as Initiators of the Polymerization of Alkynes
Makromol. Chem. Rapid. Commun. **6**, 309-313 (1985).

[13] T.J. KATZ, S.J. LEE, M. NAIR, E.B. SAVAGE
Induction of Olefin Metathesis by Acetylenes
J. Am. Chem. Soc. **102**, 7940-7942 (1980).

[14] T.J. KATZ, T.H. HO, N.Y. SHIH, Y.C. YING, V.I.W. STUART
Polymerizations of Acetylenes and Cyclic Olefins Induced by Metal Carbynes
J. Am. Chem. Soc. **106**, 2659-2668 (1984).

[15] D. MEZIANE, A. SOUM, M. FONTANILLE
Polymerization of 1-Alkynes Initiated by μ-Alkylidene Complexes of Tungsten. Kinetic and Mechanism of the Initiation Reaction
Makromol. Chem. **186**, 367-377 (1985).

[16] D. MEZIANE
Etude de la polymérisation des alcynes amorcée par un dérivé μ-alkylidénique du tungstène
Thèse, Université de Paris XIII, France, 1986.

[17] G. CHAMPETIER, M. MARTYNOFF
Polymérisation de l'acétylène et du phénylacétylène sous l'influence des catalyseurs complexes à base d'organomagnésiens et d'halogénures métalliques.
Bull. Soc. Chim. France, 2083-2087 (1961).

[18] W.A. LITTLE
Superconductivity of Organic Polymers
J. Polym. Sci. Part C **17**, 3-12 (1967).

[19] H. SHIRAKAWA, S. IKEDA
Infrared Spectra of Polyacetylene
Polym. J. **2**, 231-244 (1971).

[20] M.A. SCHEN, F.E. KARASZ, J.C.W. CHIEN
Kinetics and Mecanism of Acetylene Polymerization
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **21**, 2787-2812 (1983).

[21] P. COSSEE, E.J. ARLMAN
Mecanism of Polymerization of α-Olefins with Ziegler-Natta Catalysts
J. Catalysis **3**, 80-88 (1984).

[22] Z. SHEN, M. YANG, Y. CAI, M. SHI
Stereospecific Polymerization of Acetylene by Rare-Earth Coordination Catalysts
Sci. Sin., Ser. B **8**, 786-798 (1983).

[23] L. YU, Z. SHEN, M. YANG
The kinetics and Mechanism of Polymerization of Acetylene by Rare-Earth Coordination Catalysts
Synt. Met. **11**, 53-60 (1985).

[24] A. BOLOGNESI, M. CATELLANI, S. DESTRI
Polymerization of Acetylene,
The Synthesis, Charactérization, Reactions and Applications of Polymers, Comprehensive Polymer Science, G.C Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P.Sigwalt,
Eds., Pergamon, New york ,vol.**4**, 1987,pp. 143 -153 .

[25] L.B. LUTTINGER
Catalyst System for the Polymerization of Acetylenic Compounds
Chem. Ind. (London), 1135-1142 (1960).

[26] L.B. LUTTINGER
Hydridic Reducing Agent-Group VIII Metal Compound. New Catalyst System for the Polymerization of Acetylene and Related Compouds
J. Org. Chem. **27**, 1591-1595 (1962).

[27] M.L.H. GREEN, N. HEHME, G. WILKINSON
Catalytic System for the Stereoscopie Polymerization of C_2H_2
Chem. Ind. (London), 1136-1142 (1960).

[28] W.E. DANIELS
The Polymerization of Acetylene by Nickel Halide-Tertiaryphosphine Complexes
J. Org. Chem. **29**, 2936-2945 (1964).

[29] R. TSUMURA, H. HAGIHARA
Polymerization of Acetylene with Dicyclopentadienylvanadium
Bull. Chem. Soc. (Jpn.) **37**, 1889-1895 (1984).

[30] Y. YAKOHAMA, K. AZUMA
The Polymerization of Acetylene with Dicyclopentdienyltitanium
Bull. Chem. Soc. (Jpn.) **38**, 859-860 (1965).

[31] M. ALDISSI, C. LINAYA, J. SLEDZ, F. SCHUE, L. GIRAL, J.M. FABRE, M. ROLAND
New Catalyst Systems for the Polymerization of Acetylene
Polymer **23**, 243-245 (1982).

[32] N. THEOPHILDU, A. MUNARDI, R. AZNAR, G. SLEDZ, F. SCHUE, H. NAARMANN
Polymerization of Acetylene in the Presence of a Tungsten-Based Catalyst and Geometric Structure, Electrical Properties and Morphology of the Polymer
Eur. Polym. J. **23**, 15-20 (1987).

[33] S. KAMBARA, H. NOGUCHI
Cationic Polymerization of Phenylacetylene
Makromol. Chem. **73**, 244-246 (1964).

[34] BE. LEE, A.M. NORTH
Polymerization of Substituted Acetylene. (I). Cationic Polymerization of Phenylacetylene
Makromol. Chem. **79**, 135-148 (1964).

[35] M.G. CHAUSER, Y.M. RODIONOV, M.I. CHERKASHIN
Study of Radical Polymerization of Arylacetylenes, Composition, Structures, and Some Properties of the Generated Products
J. Macromol. Sci. Chem. **A111**, 1113-1135 (1977).

[36] A. NATANSHON, V. PERCEC, C.I. SIMIONESCU
Phenylacetylene-Methyl Methacrylate Radical Copolymers
J. Macromol. Sci. Chem. **A15**, 643-657 (1981).

[37] S. AMDUR, A.T.Y. CHENG, C.J. WONG, P. EHRLICH, R.D. ALLENDOERFER
Free Radical Polymerization of Phenylacetylene
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **16**, 407-414 (1978).

[38] J. KUNZLER, V. PERCEC
Living Polymerization of Aryl Substituted Acetylenes by $MoCl_5$ and WCl_6 Based Initiators : the ortho-Phenylsubstituent Effect
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem. **28**, 1221-1236 (1990).

[39] G. NATTA, P. PINO, G. MASSANTI
Brevet Italien, 530.753, 15 juillet 1955.

[40] H. NOGUCHI, S. KAMBARA
New Catalysts Systems and their Application to the Polymerization of Phenylacetylene
J. Polym. Sci. **B1**, 553-559 (1963).

[41] R.J. KERN
Preparation and Properties of Isomeric Polyphenylacetylenes
J. Polym. Sci. Part A-1, **7**, 621-631 (1969).

[42] A.A. BERLIN, M.C. CHERKASHIN, I.P. CHERNISHEVA, E.I. ASEV, E.I. BORKAN, P.P. KISILITZO
Structure of Phenoxy-and Phenylacetylene Polymers
Vysokomol. Soedin. Ser. A, **9**, 1840-1846 (1967).

[43] C.I. SIMIONESCU, Sv. DUMITRESCU
Polymerization of Acetylene Derivatives. VI. Electrophysical and Structural Characteristics of Polyphenylacetylenes
Eur. Polym. J. **6**, 635-654 (1970).

[44] Z. SHEN, M. F. FARONA
Polymerization of Phenylacetylene by Rare Earth Compound / Trialkylaluminum Catalysts
Polym. Bull. **10**, 8-13 (1983).

[45] K. HASEGAWA
Solvent and Additive Effects on the Polymerization of Phenylacetylene
Eur. Polym. J. **13**, 315-323 (1977).

[46] T. MASUDA, T. TAKAHASHI, K. YAMAMOTO, T. HIGASHIMURA
Polymerization of Phenylacetylene by WCl_6-Ph_4Sn : Synthesis of High Polymers Achieved by Selection of Solvents
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **20**, 2603-2610 (1982).

[47] C.I. SIMIONESCU, V. PERCEC, Sv. DUMITRESCU
Polymerization of Acetylenic Derivatives. XXX. Isomers of Polyphenylacetylene
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **15**, 2497-2509 (1977).

[48] C.I. SIMIONESCU, V. PERCEC
Polyarylacetylenes : Structure and Properties
J. Polym. Sci. Polym. Symp. **67**, 43-71 (1980).

[49] P. EHRLICH, R.J. KERN, E.D. PIERRON, T. PROVDER
Structure, Crystallinity and Paramagnetism of Polyphenylacetylene
J. Polym. Sci. Part.B, **5**, 911-915 (1967).

[50] P. EHRLICH
Electron Spin Resonance in Polyphenylacetylene
J. Macromol. Sci. B2, **2**, 153-162 (1968).

[51] G.M. HOLOB, P. EHRLICH, R.D. ALLENDOERFER
Electron Spin Resonance in Cristallizable High Molecular Weight Polyphenylacetylene
Macromolecules **5**, 569-573 (1972).

[52] S.H.C. CHANG, E.C. MERTZLUFFT, P. EHRLICH, R.D. ALLENDOERFER
Crystallizable Polyphenylacetylene . Electron Spin Resonance of its Solutions
Macromolecules **8**, 642-644 (1975).

[53] C.I. SIMIONESCU, Sv. DUMITRESCU, V. PERCEC
Isomeric Copolymers of Acetylenes
J. Polym. Sci. Polym. Symp. **64**, 209-227 (1978).

[54] M.I. KUSHNEREV, G.I. BANTZIEV, M.T. CERKASHIN, A.A. BERLIN
X-ray Diffraction Studies of Polyphenylacetylene Prepared in the α-Titanium Trichloride-Triethylaluminum Catalytic System
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **10**, 2291-2322 (1971).

[55] A.A. BERLIN, M.I. CHERKASHIN
Effectif Conjugaison and Macromolecules Polyconjugated Structures
Vysokomol. Soedin. Ser A, **13**, 2298-2302 (1971).

[56] C.I. SIMIONESCU, Sv. DUMITRESCU, I. NEGULESCU, V. PERCEC, M. GRIGORAS, T. DIAGONU, M. LEANCA, L. GORAS
Polymers from Aromatic Derivatives of Acetylene
Vysokomol. Soedin. Ser. A, **16**, 791-800 (1974).

[57] T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Synthesis of High Polymers from Substituted Acetylenes : Exploitation of Molybdenium- and Tungsten-Based Catalysts
J. Am. Chem. Soc. **17**, 51-56 (1984).

[58] G. NATTA, G. MAZZANTI, G. PREGAGLIA, M. PERALDO
Preparation and Structure of Linear High Polymers of 1-Hexyne
Gazy. Chem. Ital. **89**, 465-494 (1959).

[59] A.A. BERLIN, E.F. VAINSHTEIN, M.I. CHERKASIN, YU.SH. MOSHKOVSKU
Polymers with Conjugated Bond System in the Macromolecules Chains (XXXII) Preparation and Properties of Poly(1-hexyne)
Vysokomol. Soedin. Ser. **5**, 1354-1359 (1963).

[60] W.J. TREPKA, R.J. SONNENFELD
Polymerization of Terminal Acetylenes by the Ferric Naphtenate -Triisobutylaluminum Initiator System
J. Polym. Sci. Part A-1, **8**, 2721-2724 (1970).

[61] F. CIARDELLI, E. BENEDETTI, O. PIERONI
Polymerization of Racemic and Optically Active 4-Methyl-1-Hexyne
Makromol. Chem. **103**, 1-18 (1967).

[62] Z. SHEN, M.F. FARONA
Polymerization of Terminal Alkynes by Rare-Earth Compound/Trialkylaluminum Catalysts
Polym. Bull. **10**, 298-302 (1983).

[63] Z. SHEN, M.F. FARONA
Polymerization of Terminal Alkynes by a New Ziegler-Natta Catalyst System : Scandium Naphtenate-Trialkylaluminum
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **22**, 1009-1015 (1984).

[64] T. MASUDA, Y.X. DENZ, T. HIGASHIMURA
Cyclotrimerization and Polymerization of 1-Hexyne Catalyzed by Group 5 , 6 Transition Metal Chlorides
Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, 2798-2801 (1983).

[65] T. MASUDA, Y. OKANO, Y. KUWANE, T. HIGASHIMURA
Polymerization of t-Butylacetylene Catalyzed by $MoCl_5$ and WCl_6
Polym. J. **12**, 907-913 (1980).

[66] T. MASUDA, Y. KUWANE, K. YAMAMOTO, T. HIGASHIMURA
Polymerization of Acetylenes Derivatives. Induct by irradiation by UV via Metal Carbonyls
Polym. Bull. **2**, 823-827 (1980).

[67] C.I. SIMIONESCU, V. PERCEC
Progress in Polyacetylene Chemistry

Prog. Polym. Sci. **8**, 133-214 (1982).

[68] L.S. MERWETHER, E.C. COLTHUP, G.W. KENNERLY, R.N. REUSCH
The Polymerization of Acetylenics by the complexes Nickel-Carbonyl-Phosphine
J. Org. Chem. **26**, 5155-5175 (1961).

[69] T. MASUDA, Y. OKANO, K. TAMURA, T. HIGASIMURA
Polymerization of 1-Butyne and Isopropylacetylene by Transition Metal Catalysts and Geometric Structure of polymers
Polymer **26**, 793-797 (1985).

[70] Y. OKANO, T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Polymerization of tert-Butylacetylene by Group 6 Transition Metal Catalysts : Geometric Structure Control by Reaction Conditions
Polym. J. **14**, 477-483 (1982).

[71] T. MASUDA, M. KAWASAKI, Y. OKANO, T. HIGASHIMURA
Polymerization of Methylpentynes by Initiators Transition Metals Catalysts : Monomers Structures, Reactivity and Polymers Properties
Polym. J. , **5**, 371-377 (1982).

[72] P.S. WOON, M.F. FARONA
Polymerization of Acetylenes Catalyzed by Arene-Group VIB tricarbonyls
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **12**, 1749-1751 (1974).

[73] F.A. COTTON, W.T. HALL, K.J. CANN, F.J. KAROL
Reactions of the Tantal III and Niobium III with the Alkyls-and Alcynes-Cyanid
Macromolecules **14**, 233-242 (1981).

[74] T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Polyacetylenes with Substituents : Their Synthesis and Properties
Adv. Polym. Sci. **81**, 121-165 (1987).

[75] G. NATTA, G. MAZZANTI, G. PREGAGLIA, M. PERALDO
Preparazione e struttura di alti polimeri lineari dell'esino-1
Rend. Accad. Lincei. **8**, 465-494 (1958).

[76] H.K. LONDSDALE
The Growth of Membrane Technology

J. Membrane Sci. **10**, 81-181 (1982).

[77] T. HIGASHIMURA, T. MASUDA, M. OKADA
Gaz Permeability of Polyacetylenes with Bulky Substituents
Polym. Bull. **10**, 114-117 (1983).

[78] K. TAKADA, H. MATSUDA
Gaz Permeability of Polyacetylenes Carrying Substituents
J. Appl. Polym. Sci. **30**, 1605-1616 (1985).

[79] T. HAMANO, T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Copolymerization of 1-(Trimethylsilyl)-1-Propyne with Disubstituted Hydrocarbon Acetylenes
J. Polym. Sci.: Part A : Polym. Chem. **26**, 2603-2612 (1988).

[80] B.Z. TONG, T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Permeation of Oxygen Dissolved in Water through Substituted Polyacetylene Membrane
J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys. **27**, 1261-1272 (1989).

[81] Y. NAGASE, K. ISHIHARA, K. MATSUI
Chemical Modification of Poly(substituted-acetylene) : II. Pervaporation of Ethanol / Water Mixture through Poly(1-trimethyl-Silyl-1-propyne) / Poly (dimethylsiloxane) Graft-Copolymer Membrane
J. Polym. Sci. Part B : Polym. Physics **28**, 377-386 (1990).

[82] Y. OKANO, T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Polymerization of Trimethylsilylacetylene by WCl_6-Based Catalysts
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **22**, 1603-1610 (1984).

[83] G. COSTA, A. GROSSO, M.C. SACCHI, P.C. STEIN, L. ZETTA
A Study by Solid-State and Solution ^{13}C NMR on Silicon-Containing Polyacetylenes
Macromolecules **24**, 2858-2861 (1991).

[84] J.M. ZIEGLER
Poly(trimethylsilylacetylene)-A. Tractable, Synthetically Manipulable Polyacetylene Derivative
Polym. Prepr. **25**, 223-224 (1984).

[85] H. TAJIMA, T. MASUDA, T. HIGASHIMURA

Polymerization of Silylacetylenes by W and Mo Catalysts
J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem. **25**, 2033-2042 (1987).

[86] T. MASUDA, K. TSUCHIHARA, K. OHMAMEUDA, T. HIGASHIMURA
Polymerization of 3-Silyl-1-Hexynes and Polymer Properties
Macromolecules **22**, 1036-1041 (1989).

[87] T. MASUDA, T. HAMANO, K. TSUCHIHARA, T. HIGASHIMURA
Synthesis and Characterization of Poly([o-(Trimethylsilyl)phenyl] acetylene)
Macromolecules **23**, 1374-1380 (1990).

[88] T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Copolymerisation of Phenylacetylene with differents Alkylacetylenes by W- and Mo-Based Catalysts
Acc. Chem. Res. **17**, 51-54 (1984).

[89] Y. OKANO, T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Polymerization of tert-Alkylacetylenes by Mo-and W-Based Catalysts
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **23**, 2527-2537 (1985).

[90] Y. ABE, T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Polymerization of (o-Methylphenyl) acetylene and Polymer Characterization
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem. **27**, 4267-4279 (1989).

[91] T. MASUDA, T. YOSHIZAWA, T. OKANO, T. HIGASHIMURA
Polymerization of Phenylacetylenes. 15. Copolymerization of Phenylacetylene with Various Acetylenes by Tungsten-and Molybdenium-Based Catalysts
Polymer **25**, 503-506 (1984).

DEUXIEME PARTIE

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II . 1- PRODUITS UTILISES

II.1.1- Solvants

Les solvants de polymérisation, le cyclohexane et le toluène, sont des produits commerciaux (Fluka, pureté > 99 %) qui ont été distillés sous atmosphère d'argon en présence d'hydrure de calcium et recueillis sur tamis moléculaire 4 Å dans des récipients étanches équipés de bouchons type "Subaseal" [1,2] et préalablement dégagés et purgés avec de l'azote purifié.

Les autres solvants utilisés lors de la synthèse des carboxylates de fer, l'hexane et l'éthanol, sont des produits Prolabo de pureté 99,5 % qui n'ont subi aucun traitement préalable.

II. 1.2 - Monomères

II. 1.2.1.- Alcynes d'origine commerciale

Le hex-1-yne, le phénylacétylène et le *tert*-butylacétylène (Aldrich, pureté respective : 97 %, 98 % et 98 %); le 4-méthylpent-1-yne (Heraeus et GmbH, pureté 98 %), le 3-méthylpent-1-yne et les deux alcynes siliciés, en l'occurrence le 3-triméthylsiloxylprop-1-yne et le triméthylsilylpenta-1,4-diyne (ABC GmbH and Co, pureté supérieure à 98 %) ont été purifiés par distillation sur paroi froide après séchage prolongé sur CaH_2, puis stockés sous atmosphère inerte à -20°C dans des recettes identiques à celles utilisées dans le cas des solvants.

Il convient de signaler que le phénylacétylène a été conservé dans une recette dépourvue de tamis moléculaires au contact duquel il subit une transformation qui se manifeste par l'apparition d'une coloration jaune.

II. 1.2.2- 3-Triméthylsilylprop -1- yne

Ce réactif a été synthétisé en deux étapes à partir de son homologue éthylénique selon la méthode que nous détaillons ci-après, puis traité de façon similaire aux monomères commercialisés.

A - Préparation du dibromo-1,2-triméthylsilylpropane [3].

$$(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[0\,°C]{Br_2\,/\,CHCl_3} (CH_3)_3SiCH_2CHBr{-}CH_2Br$$

Dans un ballon tricol de 500 ml, on introduit 36 g (0,315 mole) d'allyltriméthylsilane (Aldrich, pureté 99 %) et 100 ml de $CHCl_3$. Le mélange est maintenu à 0°C sous agitation énergique. Le tricol est équipé d'un condenseur parcouru par un courant d'éthanol thermostaté à 0°C et d'une ampoule de coulée par laquelle on introduit goutte à goutte dans le milieu réactionnel, une solution contenant 0,315 mole (50,3 g) de Br_2 dans 50 ml de $CHCl_3$. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition d'une légère coloration jaune persistante du mélange réactionnel. Le faible excès de brome est ensuite neutralisé par une solution aqueuse saturée de $Na_2S_2O_3$. Le dérivé dibromé est lavé plusieurs fois à l'eau, décanté puis séché sur $CaCl_2$ avant d'être isolé et finalement purifié par distillation (T_{eb}=149°C) sous pression atmosphérique. Le rendement de la réaction est de 97 %.

B - Préparation du 3-triméthylsilylprop-1-yne

$$(CH_3)_3SiCH_2CHBr{-}CH_2Br \xrightarrow[25\,°C]{\textit{tert}\text{ - BuOH / }NaNH_2} (CH_3)_3SiCH_2C{\equiv}CH$$

Dans un dispositif identique à celui précédemment décrit, soigneusement désoxygéné et parcouru par un courant d'argon, on introduit 41 g (1 mole) d'amidure de sodium (pureté 95 %) en suspension dans 100 ml de THF. Le mélange étant maintenu sous agitation à 45°C, 37 g (0,5 mole) de *tert*-butanol sont additionnés goutte à goutte pendant deux heures. La formation de la base complexe [4] de couleur beige est accompagnée d'un important dégagement de chaleur. La température étant abaissée et maintenue à 25°C, on introduit ensuite goutte à goutte, 70 g (0,25 mole) du dihalogénure, préparé dans l'étape précédente, dilué dans un volume équivalent de THF.

L'avancement de la réaction, qui est très exothermique, est suivi par chromatographie sur couche mince. Après deux heures, l'agitation est stoppée et la solution contenant le monomère recherché est séparée du solide résiduel (mélange : $NaNH_2$ / base complexe) par distillation sous pression réduite. Le THF est ensuite éliminé sélectivement par distillation sous pression atmosphérique, puis finalement le 3-triméthylsilylprop-1-yne est récupéré et purifié par distillation sous pression réduite de trompe à eau (Teb=91°C).

La structure et la pureté de l'alcyne ont été contrôlées par les méthodes spectroscopiques usuelles IR et RMN^{1}H dont les résultats sont reportés ultérieurement (Troisième Partie ,ChapIII

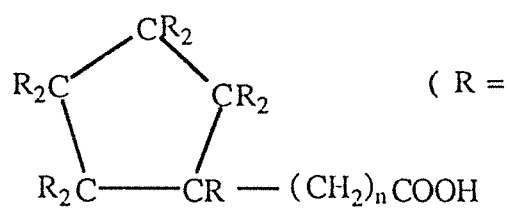
p.176) et par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement global de la réaction par rapport à l'alcène de départ s'élève à 65 %.

II. 1.3 - Amorceurs et co-amorceurs

II. 1.3.1 - Réactifs d'origine commerciale

• Le chlorure ferrique anhydre ($FeCl_3$: Aldrich, pureté 98 %), les acides carboxyliques aliphatiques contenant de 3 à 20 atomes de carbone ainsi que les acides carboxyliques alicycliques, en l'occurrence les acides cyclohexanecarboxylique et benzoïque, (Fluka, pureté comprise entre 95-98 %) ont été utilisés directement sans traitement préalable.

• Il en a été de même pour l'acide naphténique, fourni par Fluka, qui est un mélange complexe d'acides carboxyliques dont la formule générale peut s'écrire [5] :



(R = H, ou groupe alkyle)

(n = 1 à 5)

Sur la base de la normalité de ce réactif, déterminée par dosage colorimétrique, nous avons déduit la masse moléculaire moyenne : $\overline{M}$ = 267 g. mol^{-1}.

• Dérivés organoaluminiques

Le triéthylaluminium ($AlEt_3$: Merck, pureté 96 %) et le triisobutylaluminium [Al(*i*-Bu)$_3$ Merck, pureté 96 %] ont été utilisés sans traitement préalable, après dilution dans du cyclohexane anhydre.

Les solutions ont été stockées, sous argon, dans des récipients identiques à ceux utilisés pour conserver les monomères et les solvants.

II. 1.3. 2 - Carboxylates de Fe (III)

A - Synthèse

La synthèse des différents sels ferriques que nous avons utilisés a été effectuée d'après le mode opératoire décrit par Shen et coll. [6] dans le cas particulier de la préparation du naphténate de scandium.

D'une façon générale les carboxylates de fer (III) de formule $Fe(RCOO)_3$ ont été préparés au départ de l'acide carboxylique RCOOH correspondant et de $FeCl_3$ selon le processus réactionnel :

$$FeCl_3 + 3RCOOH \xrightarrow[40\ °C]{OH^-} Fe(RCOO)_3$$

En fonction de la solubilité des acides impliqués, les réactions ont été conduites (Tab. I, p.60) soit en milieu homogène (eau ou mélange eau / éthanol), soit en milieu hétérogène (eau / hexane) selon le protocole suivant :

Dans un réacteur contenant 200 ml du solvant approprié, on introduit 0,1 mole de $FeCl_3$ et 0,3 mole d'acide carboxylique. A ce mélange maintenu sous vive agitation à 40°C, une solution 3M (100 ml) de NaOH dans le même solvant est ajoutée goutte à goutte pendant 30 minutes. La fin de la réaction est atteinte en ajustant la valeur du pH de la phase aqueuse entre 4 et 5 (un pH supérieur est accompagné de la formation indésirable d'hydroxyde de fer).

Dans les cas où l'acide de départ contient de 3 à 10 atomes de carbone, on observe la formation d'un précité brun ou orange qui est récupéré par filtration puis lavé plusieurs fois à l'eau afin d'éliminer toute trace de NaCl et autres réactifs n'ayant pas été consommés. Les carboxylates de fer bruts ainsi obtenus sont ensuite immergés dans l'éthanol absolu où ils sont conservés pendant environ 24 h avant d'êtres filtrés puis séchés à 40°C sous vide jusqu'à poids constant.

Dans les trois cas où la molécule d'acide carboxylique de départ contenait plus de 10 atomes de carbone, le sel formé, soluble dans l'hexane a été récupéré par précipitation dans un excès d'éthanol absolu dans lequel il est resté également immergé environ 24 h avant d'être isolé et séché d'une façon identique à celle décrite précédemment.

TABLEAU I - Synthèse des différents carboxylates de fer [a,b)]

Carboxylate de Fe (III)	Milieu réactionnel [c)]
$Fe\ (CH_3CH_2CO_2)_3$	eau
$Fe\ [CH_3(CH_2)_2CO_2]_3$	"
$Fe\ [CH_3(CH_2)_3CO_2]_3$	"
$Fe\ [CH_3(CH_2)_5CO_2]_3$	"
$Fe\ [CH_3(CH_2)_8CO_2]_3$	eau : EtOH 1 : 2 (v : v)
$Fe\ [CH_3(CH_2)_{12}CO_2]_3$	eau : hexane 1 : 2 (v : v)
$Fe\ [CH_3(CH_2)_{18}CO_2]_3$	"
$Fe\ (chc)_3$	eau
$Fe\ (bz)_3$	"
$Fe\ (naph)_3$	eau : hexane 1 : 2 (v : v)

a) Abréviations ou symboles , voir p.9.

b) RCOOH : 0,3 mole ; $FeCl_3$: 0,1 mole; solution de NaOH 3M : 100 ml

c) volume de solvant ou mélange de solvants : 200 ml ; température de la réaction : 40°C

B - Caractérisation

La pureté des carboxylates de Fe (III) que nous avons synthétisés a été vérifiée par microanalyse élémentaire et spectroscopie IR.

• *Analyse élémentaire*

Le dosage chimique des carboxylates de fer a été effectué par le "Service Central de Microanalyse du CNRS". Cette méthode a permis de contrôler la composition des divers sels que nous avons synthétisés sur la base des taux de fer, de carbone et d'hydrogène qu'ils contiennent.

• *Spectroscopie IR*

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 580. Les échantillons, en solution dans $CHCl_3$, ont été déposés sur un disque de KBr et examinés, sous forme de couche mince, après évaporation du solvant.

Dans le cas particulier du naphténate de fer, nous avons effectué le dosage des fonctions carbonyle. Cette opération a été conduite en solution dans l'hexane dans une cellule d'épaisseur 0,45 mm et les résultats recherchés ont été obtenus en se référant à une courbe d'étalonnage préalablement tracée à partir d'une série de solutions d'acide naphténique de titre connu .

II. 2 - POLYMERES ET COPOLYMERES

II. 2.1 - Technique de synthèse

Le fait que les centres actifs organométalliques sur lesquels croissent les macromolécules soient particulièrement réactifs vis-à-vis notamment de l'oxygène, du gaz carbonique et des composés protiques (eau, acide, alcool, etc...) implique que les réactions de polymérisation correspondantes sont excessivement sensibles aux impuretés.

En effet ces dernières, même présentes à l'état de traces, peuvent notamment agir soit en détruisant l'amorceur soit en modifiant le mode d'action du système utilisé pour déclencher la réaction et par voie de conséquence la microstructure du polymère formé.

Il apparaît donc parfaitement clair que pour aboutir à des résultats fiables et reproductibles, il est indispensable de conduire les expériences dans des conditions opératoires très strictes parfaitement contrôlées afin d'éviter au maximum toutes les réactions secondaires pouvant provenir d'une part des réactifs impliqués (solvant, monomère, amorceur, etc...) et d'autre part de substances étrangères au milieu, douées d'un pouvoir inhibiteur élevé telles que les impuretés atmosphériques : humidité et oxygène en particulier.

Aussi il découle des considérations précédentes que les différents composés utilisés, qui doivent être très soigneusement traités avant leur emploi, soient ensuite stockés puis manipulés sous atmosphère inerte. Ces deux dernières opérations particulièrement délicates ont pu être réalisées avec succès grâce à l'utilisation de récipients clos par des capuchons en caoutchouc à "jupe rabattable" du type "Subaseal", au travers desquels on peut prélever ou ajouter les réactifs à l'aide de seringues hypodermiques sans introduire d'impuretés dans le milieu réactionnel. Avant utilisation les récipients en question garnis ou non, selon les produits à stocker, de billes de tamis moléculaires (porosité 4 A°) fraîchement régénéré, sont maintenus sous pression réduite inférieure à 10^{-4} mm de mercure, pour être finalement remplis, après plusieurs purges périodiques, avec de l'azote U desséché et désoxygéné de façon ultime par passage à travers une première colonne de perchlorate de magnésium puis d'une seconde contenant une solution d'un complexe benzophénone-sodium dans la décaline.

Les expériences d'homopolymérisation et de copolymérisation ont été réalisées dans des réacteurs en pyrex (volume : 100 ml, diamètre interne : 60 mm) équipés d'une double enveloppe et munis de dispositifs permettant d'introduire les réactifs liquides sous atmosphère inerte [1,2].

Ces réacteurs dans lesquels étaient placée initialement une quantité connue d'amorceur [sel de Fe (III)] étaient ensuite fixés à une rampe à vide. Après avoir procédé au dégazage ($<10^{-4}$ mm mercure) de l'installation, les réacteurs de polymérisation étaient remplis d'Azote U, purifié comme il l'a été décrit précédemment, dont on maintenait une faible surpression.

Les volumes convenables de réactifs étaient ensuite ajoutés, sous azote, à l'aide de seringues hypodermiques selon un protocole opératoire déjà décrit et bien maîtrisé depuis longtemps au laboratoire [1]. La séquence d'introduction des divers constituants du mélange réactionnel (paramètre généralement capital en polymérisation Ziegler-Natta) a été choisie à l'issue d'études systématiques concernant son influence sur le déroulement de la réaction étudiée.

Dans le cas des copolymérisations, les mélanges de comonomères étaient préparés séparément dans un tube gradué, soigneusement désoxygéné et purgé avec de l'azote U, avant d'être introduits dans les réacteurs.

Au cours de la réaction, l'homogénéisation du milieu réactionnel était assurée par une agitation magnétique et à l'issue du temps désiré la polymérisation était stoppée par addition d'une petite quantité de méthanol pur ou de méthanol contenant 5 % en poids d'acide chlorhydrique selon les sensibilités respectives à l'eau et aux acides des matériaux synthétisés.

II. 2.2 - Récupération et purification

(i) *Dans le cas des polyalcynes et copolyalcynes suivants* :

- poly(hex-1-yne)
- poly(3-méthylpent-1-yne)
- poly(4-méthylpent-1-yne)
- polyphénylacétylène
- poly(3-triméthylsilylprop-1-yne)
- poly(hex-1-yne-*co*-phénylacétylène)

La réaction a été stoppée, selon le mode opératoire décrit dans les références [7,8], en ajoutant sous agitation au mélange polymérisant une petite quantité de méthanol acidifié jusqu'à disparition totale du gel formé au cours de la réaction et changement de la coloration du milieu réactionnel passant du noir au jaune, à l'orangé ou au rouge selon la couleur du produit formé. Les mélanges ainsi obtenus étaient ensuite neutralisés par une solution saturée de $NaHCO_3$ puis lavés plusieurs fois à l'eau.

(ii) *Dans le cas des polyalcynes et copolyalcynes suivants:*

- poly(3-triméthylsiloxyprop-1-yne)
- poly(1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne)
- poly(hex-1-yne-*co*-3-triméthylsiloxyprop-1-yne)
- poly(phénylacétylène-*co*-3-triméthylsiloxyprop-1-yne)
- poly(phénylacétylène-*co*-1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne)

Les polymérisations ont été stoppées par addition de méthanol pur .Quel que soit le procédé employé (i) ou (ii), le polymère ou le copolymère recherché était isolé par précipitation au méthanol puis finalement séché, à 50°C, sous vide jusqu'à poids constant.

Afin de les purifier, les échantillons bruts étaient redissous dans l'heptane ou le toluène et les solutions ainsi obtenues étaient filtrées à travers une membrane microporeuse (Sartorius, porosité 0,2 µm) pour éliminer les résidus solides provenant du système amorceur et toute fraction de type microgel.

Une nouvelle précipitation au méthanol suivi d'un séchage reproduit dans les conditions déjà décrites permettait de récupérer les (co)polyalcynes purifiés qui allaient ensuite être caractérisés.

II. 2.3 - Caractérisation

Dans le but de caractériser au mieux les divers échantillons de polymère et copolymères synthétisés, nous avons plus particulièrement porté notre attention sur les points suivants :

- la structure chimique des polymères
- la stéréochimie des unités monomères dans l'enchaînement :proportions respectives des configurations *cis* ou *trans*
- la composition des copolymères : fraction molaire de chacune des deux entités monomères qui les constituent.
- la détermination des viscosités intrinsèques et des masses molaires moyennes
- la distribution des masses moléculaires
- le comportement thermique : évolution de la configuration du squelette macromoléculaire, températures de transition vitreuse, de fusion et de décomposition.
- la stabilité et les phénomènes de dégradation en fonction du temps

II. 2.3.1 - Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

A - RMN du proton (RMN^{1}H)

Les analyses ont été réalisées à température ambiante, à l'aide d'un spectromètre Brüker AC 2008 travaillant en mode TF à 200,13 MHz, à partir de solutions dans le deutérochloroforme ($CDCl_3$) ou le tétrachlorure de carbone (CCl_4) dans le cas des polymères contenant des noyaux phényle (polyphénylacétylène et copolymères à base de phénylacétylène). La concentration des solutions était ajustée à environ 0.05 g. ml^{-1}. Les déplacements chimiques, ont été repérés par rapport à la raie du tétraméthylsilane (TMS).

B - RMN du carbone 13 (RMN^{13}C)

Les mesures ont été effectuées à 50,327 MHz avec le même appareil que celui indiqué précédemment, mais sur des solutions de polymère dans $CDCl_3$(référence interne TMS) dont la concentration était voisine de 0,1 g. ml^{-1}. Les spectres ont été enregistrés, à température ambiante, en découplage protonique "large bande" avec suppression de l'effet Overhauser. Les valeurs typiques d'acquisition ont été fixées comme suit : séquence auto : INVGATE ; intervalle de temps entre deux impulsions : 15s ; largeur spectrale 12500 Hz.

Dans les deux techniques de RMN (^{1}H et ^{13}C), l'exploitation quantitative des spectres a été faite par intégration des pics de résonance. La résolution de certains groupes de signaux étant particulièrement médiocre a nécessité une déconvolution préalable afin d'aboutir, avec suffisamment de précision, aux informations recherchées.

C - Spectrométrie infrarouge (IR)

Les spectres IR ont été tracés sur un appareil à transformée de Fourier Brüker modèle IFS 25. Tous les échantillons ont été examinés sous forme de film déposé sur un disque de KBr par évaporation d'une solution chloroformique suivi d'un séchage à 60°C sous vide.

D- Spectrométrie d'absorption électronique

Les analyses d'absorption UV-visible ont été réalisées avec un appareil monofaisceau Philips modèle PU 8730 UV/VIS dans des cellules en quartz de 0,5 cm de trajet optique. Les échantillons de polymère ont été examinés en solution dans le *n*-heptane.

Il convient de préciser ici que cette technique n'a été utilisée qu'à titre qualitatif pour estimer l'amplitude du phénomène de polyconjugaison lié à la délocalisation des électrons π le long de l'enchaînement.

E - Viscosimétrie

Les viscosités intrinsèques ou indices limites de viscosité [η] ont été déterminées à 30°C sur des échantillons de polymère dissous dans le cylclohexane à l'aide d'un viscosimètre à dilution directe du type Ubbelohde.

F - Chromatographie par exclusion stérique (CES)

Les masses moléculaires moyennes en poids et en nombre ($\overline{M}_w$ et $\overline{M}_n$ respectivement) ainsi que la distribution des masses moléculaires ont été évaluées au moyen de la technique de chromatographie par exclusion par taille couplée en ligne avec un photodiffusiomètre laser aux petits angles et un réfractomètre différentiel.

Le principe de l'installation utilisée pour effectuer les mesures est représenté dans le schéma 1(p.67). Cette instrumentation est constituée de trois éléments essentiels :

- Un dispositif de CES millipore S.A.-Waters qui comprend :

un système de pompage HPLC Waters 510 ; un atténuateur de pulsations ; un injecteur U6K à volume variable ; un four permettant de régler la température des colonnes ; deux colonnes de fractionnement montées en série garnies d'un gel poreux de poly(styrène-divinylbenzène)(µ-styragel linéaire).

- un réfractomètre différentiel, Millipore SA-Waters R410, équipé d'un four régulé en température et d'une cellule de mesure de volume 10µl.

- un photodiffusiomètre Chromatix KMX6 constitué d'une source laser He-Ne (λ= 633 nm) de puissance 2 mW ; d'un atténuateur de pulsations (Chopper) calibré ; d'une cellule de mesure de volume 15 µl avec filtre et d'un photomultiplicateur.

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

- température des colonnes : 40°C
- température du réfractomètre différentiel : 35°C
- solvant : THF, filtré sur membrane en téflon millipore (porosité : 0,22 µm)
- volume de solution injecté : 25 µl
- concentration des solutions injectées comprises entre 10 et 25 mg. ml^{-1}

Le système est automatisé et raccordé à un ordinateur qui permet l'acquisition des données puis leur traitement. Les résultats sont enregistrés simultanément en double voie donnant les courbes du photodiffusiomètre et du réfractomètre (Fig. 1, p.67). La discrétisation de ces tracés permet de déterminer la courbe de distribution.

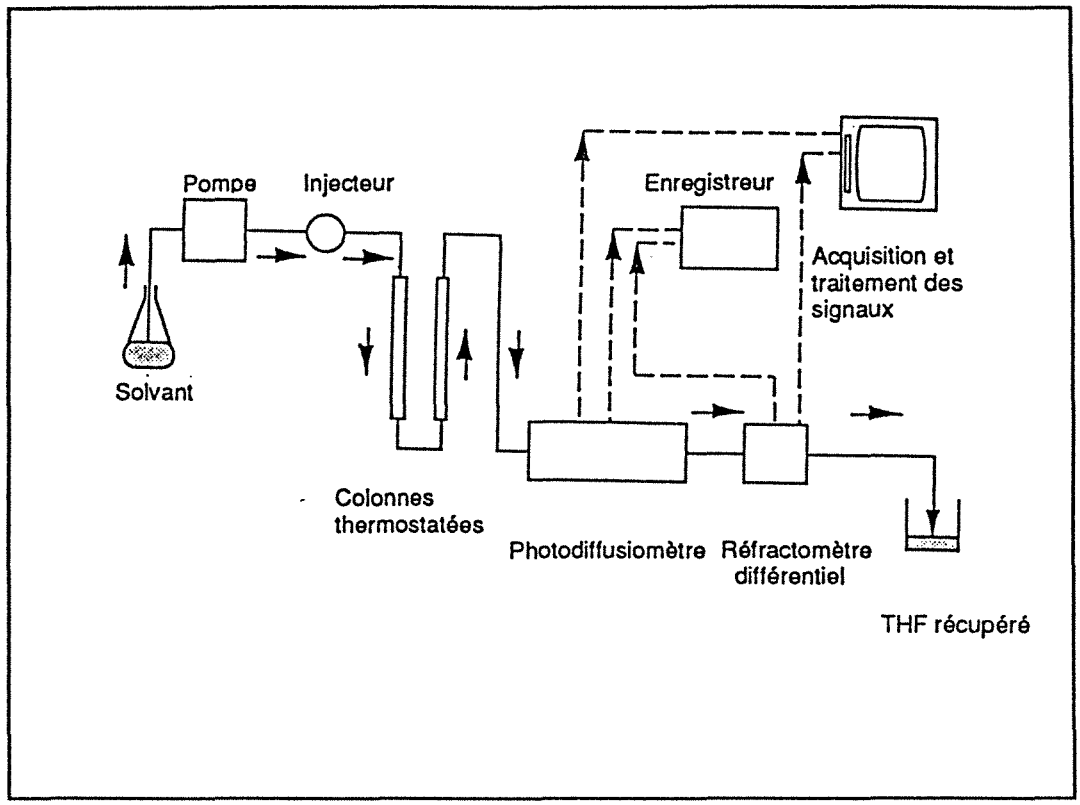


Schéma 1 - Principe du dispositif d'analyse en ligne des masses moléculaires moyennes et de la distribution des masses moléculaires .

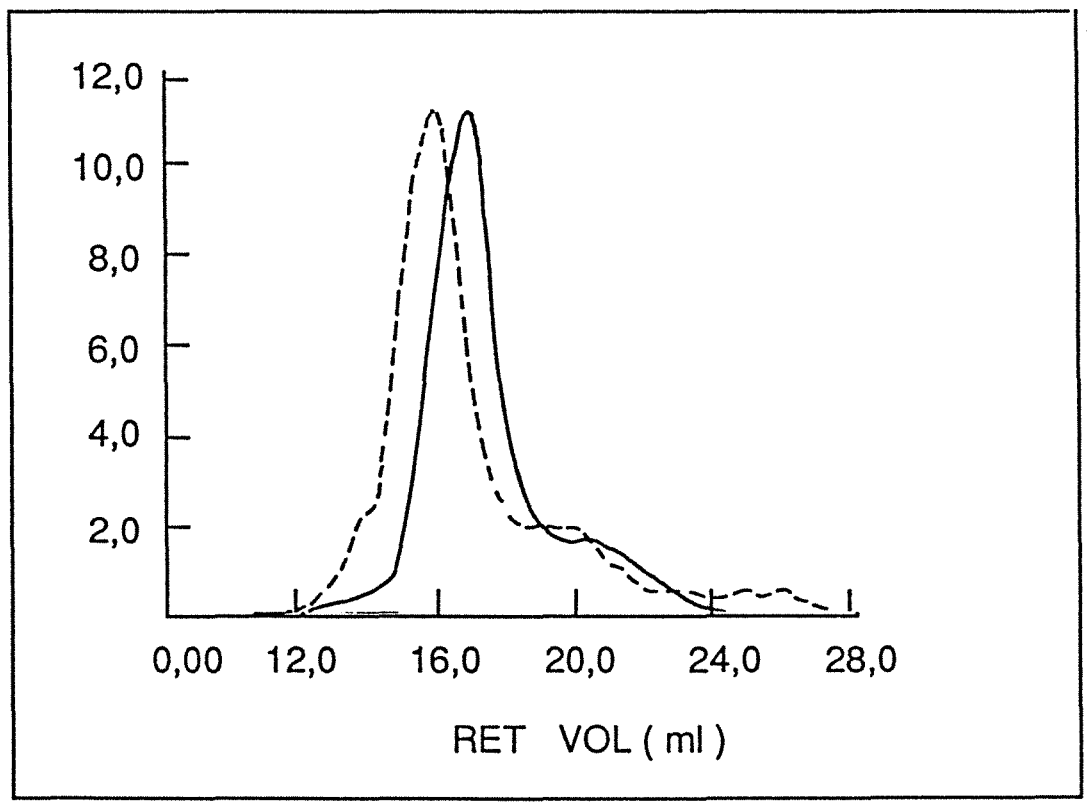


Figure 1 - Exemples d'enregistrements fournis par le réfractomètre (——) et le photodiffusiomètre (- - - -) : échantillon de poly(hex - 1 - yne) ($\overline{M}_n$ = 27000 $gmol^{-1}$, $\overline{M}_w$= 40700 $g.mol^{-1}$) .

G - Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les expériences de DSC ont été conduites selon le mode opératoire suivant : 1 mg de polymère ou de copolymère est introduit dans une capsule en aluminium percée de petits trous destinés à laisser échapper les gaz ou vapeurs provenant des traces de solvant et / ou de substances volatiles libérées au cours de la dégradation de l'échantillon lorsque celui-ci est porté à haute température.

Les thermogrammes ont été tracés, dans la plupart des cas, entre -30°C et 250°C à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer modèle DSC 7.

Nous avons employé cette technique d'analyse afin d'une part d'examiner le comportement (transition et stabilité thermique) des polymères en fonction de la température et d'autre part de tenter de mettre en évidence, par ce biais, la formation des copolyalcynes en comparant, sur les thermogrammes, les températures de transition spécifiques des homopolymères et celles qui caractérisent les copolymères correspondants.

REFERENCES

[1] K. BUJADOUX
Polymérisation des pentadiènes -1,3 cis et trans initiée par un catalyseur mixte soluble associant le triéthylaluminium et l'orthotitanate de n-butyle.
Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Nancy, France, 1970.

[2] R. CLEMENT
Etude du mécanisme de la polymérisation du trans pentadiène-1,3 initiée par un amorceur soluble formé par réaction entre le triéthylaluminium et l'orthotitanate de n-butyle
Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 1979.

[3] L. LARDICCI, C. BOTTEGHI, E. BENEDETTI
Synthesis of Some 1-Alkynes Containing an Optically Active sec-Butyl Group
J. Org. Chem. **31**, 1534-1538 (1966).

[4] P. CAUBERE, J. MOREAU
Les bases complexes $NaNH_2$-RONa . Action sur quelques dérivés halogénés dans le tétrahydrofuranne (THF)
Tetrahedron **26**, 2637-2647 (1970).

[5] M. YANG, C. CHA, Z. SHEN
Polymerization of Styrene by Rare Earth Coordination Catalysts
Polym. J. **22**, 919-923 (1990).

[6] Z. SHEN, M. F. FARONA
Polymerization of Terminal Alkynes by a New Ziegler-Natta Catalyst System : Scandium Naphtenate / Trialkylaluminum
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **22**, 1009-1015 (1984).

[7] H. NOGUCHI, S. KAMBARA
New Catalyst Systems and their Application to the Polymerization of Phenylacetylene
J. Polym. Sci. **B1**, 553-559 (1963).

[8] F. CIARDELLI, E. BENEDETTI, O. PIERONI
Polymerization of Racemic and Optically Active 4-Methyl-1-Hexyne
Makromol. Chem. **103**, 1-18 (1967).

TROISIEME PARTIE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

ET

COMMENTAIRES

- CHAPITRE I -

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE DIVERS CARBOXYLATES DE FER (III)

ETUDE DE L'EFFICACITE DES AMORCEURS FORMES PAR REACTION ENTRE UN CARBOXYLATE DE FER (III) ET UN DERIVE ORGANOALUMINIQUE : APPLICATION AU CAS DE LA POLYMERISATION DU HEX-1-YNE

En préambule il convient de préciser que l'ensemble de nos données expérimentales est présenté en cinq sections que nous avons traitées successivement selon la démarche suivante :

Dans le premier chapitre, nous rapportons les résultats obtenus sur la synthèse et la caractérisation des carboxylates de fer (III) et décrivons de façon détaillée leur efficacité respective, exprimée en termes de rendement, de microstructure et de masse moléculaire, lorsqu'ils sont combinés avec un alkylaluminium pour polymériser les alcynes monosubstituées dont le hex-1-yne a été choisi comme monomère modèle.

Puis après avoir sélectionné parmi les systèmes amorceurs étudiés ceux qui conduisaient aux résultats les plus satisfaisants, nous nous sommes attachés à examiner successivement :

- d'une part l'effet des paramètres fondamentaux, directement liés à la composition du mélange polymérisant : concentration en monomère, nature du solvant et du complexant aluminique, titre du milieu réactionnel en dérivé de fer (III), valeur du rapport [Al] / [Fe] des fractions molaires des deux constituants organométalliques du système amorceur.

- d'autre part les influences respectivement exercées par les facteurs externes comme l'ordre d'addition des divers réactifs impliqués ("temps de vieillissement" du complexe catalytique avant introduction du monomère), le temps (cinétique de la réaction de propagation) et la température.

Après avoir ainsi tenter d'optimiser au mieux les paramètres de la polymérisation, dans le cas particulier du hex-1-yne, nous avons étendu nos investigations, rapportées dans les 2ème et 3ème chapitres, à d'autres alcynes hydrocarbonés et organosiliciés que nous avons complétés, dans une 4ème section, par des études concernant le comportement en copolymérisation de quelques couples de monomères formés en associant deux alcynes choisis parmi ceux examinés dans le chapitre II.

Finalement nous avons entrepris aussi d'examiner la stabilité (chapitre V) des matériaux que nous avons synthétisés dont les enchaînements polyconjugués leurs confèrent un comportement et des caractéristiques spécifiques qui les distinguent des polyoléfines ou des polydiènes.

I. 1 - SYNTHESE DES CARBOXYLATES DE FER (III)

Les résultats obtenus concernant la préparation des carboxylates de Fe (III) sont présentés dans le Tableau I.

L'examen de ces données met en évidence une diminution significative du rendement de la réaction qui décroît de 80 à 35 % lorsque l'on passe d'un anion volumineux (alkyle : n = 18 ou alicyclique) à un anion de petite taille (propanoate n = 1). Ce fait peut-être attribué à la différence de solubilité dans l'éthanol absolu des sels de fer correspondants .

Tous ces sels sont hygroscopiques et cette caractéristique est fonction de la taille de l'anion : ainsi, le propanoate de fer est le composé le plus hygroscopique de toute la série des carboxylates synthétisés et à l'opposé, le naphténate est le dérivé le plus hydrophobe.

TABLEAU I - Synthèse et aspect des différents carboxylates de fer (III)

Carboxylate de fer (III)	Rendement (poids - %)	Aspect
$Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$	35	poudre brune
$F\ [CH_3(CH_2)_2CO_2]_3$	45	"
$Fe[CH_3(CH_2)_3CO_2]_3$	57	"
$Fe[CH_3(CH_2)_5CO_2]_3$	68	poudre ocre
$Fe[CH_3(CH_2)_8CO_2]_3$	72	"
$Fe[CH_3(CH_2)_{12}CO_2]_3$	80	"
$Fe[CH_3(CH_2)_{18}CO_2]_3$	80	"
$Fe(naph)_3$ a)	75	poudre brune
$Fe(chc)_3$ a)	79	poudre ocre
Fe(bz) a)	-	"

a) Abréviations ou symboles, voir p.9.

I. 2 - CARACTERISATION DES CARBOXYLATES DE Fe (III)

I. 2.1 - Caractérisation du naphténate de fer : $Fe(naph)_3$

Comme nous l'avons souligné précédemment, le naphténate de fer est un mélange complexe composé de plusieurs carboxylates dont les anions sont du même type mais de taille variable. De ce fait la caractérisation précise de ce produit, impossible à réaliser par analyse chimique, s'avère assez délicate. Pour y parvenir, nous avons utilisé, dans notre travail, la spectroscopie IR qui nous a permis notamment au plan qualitatif de confirmer l'absence de toute absorption dans la région située vers 3500 cm^{-1} correspondant à des groupes hydroxyle pouvant appartenir à de l'eau ou de l'acide résiduel (Fig. 1, p.75).

Au plan quantitatif, nous avons dosé les groupements carboxylates en déplaçant l'acide naphténique de son sel de fer par action de HCl concentré. Puis en nous référant à une droite d'étalonnage, (Fig. 2, p.75), d'équation :

$$DO_{C=O} = 0{,}438\ [naphH]$$

avec :

$DO_{C=O}$: densité optique de la bande d'absorption de la fonction carbonyle (1710 cm^{-1})

[naph H] : concentration molaire en acide naphténique de la solution examinée

déterminée préalablement à partir de solutions d'acide naphténique de concentration connue, nous avons pu montrer que le naphténate synthétisé correspondait bien à la formulation recherchée à savoir $Fe(naph)_3$. En effet, au départ d'une solution dans l'hexane contenant 0,063 mol. l^{-1} de sel, nous avons récupéré, après traitement par un excès de HCl, une solution d'acide naphténique titrant 0,180 mol. l^{-1}, d'après la densité optique de la bande d'absorption C=O dont la valeur évaluée sur le spectre IR était égale à 0,79 (Fig. 2, p.75).

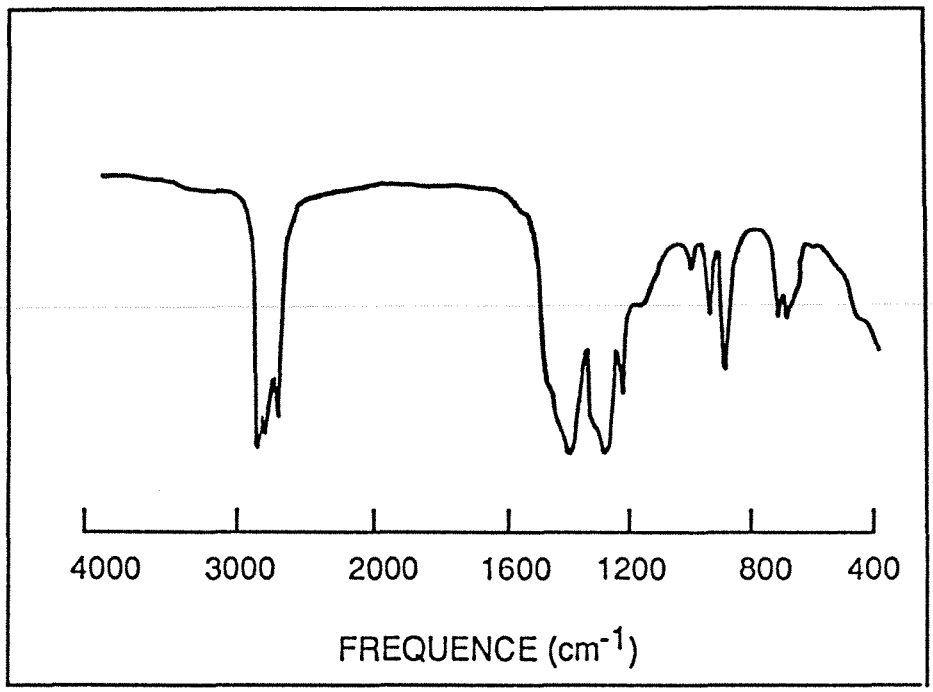


Figure 1 - Spectre IR du $Fe(naph)_3$ précipité par EtOH absolu et immergé durant 24 h avant récupération et séchage .

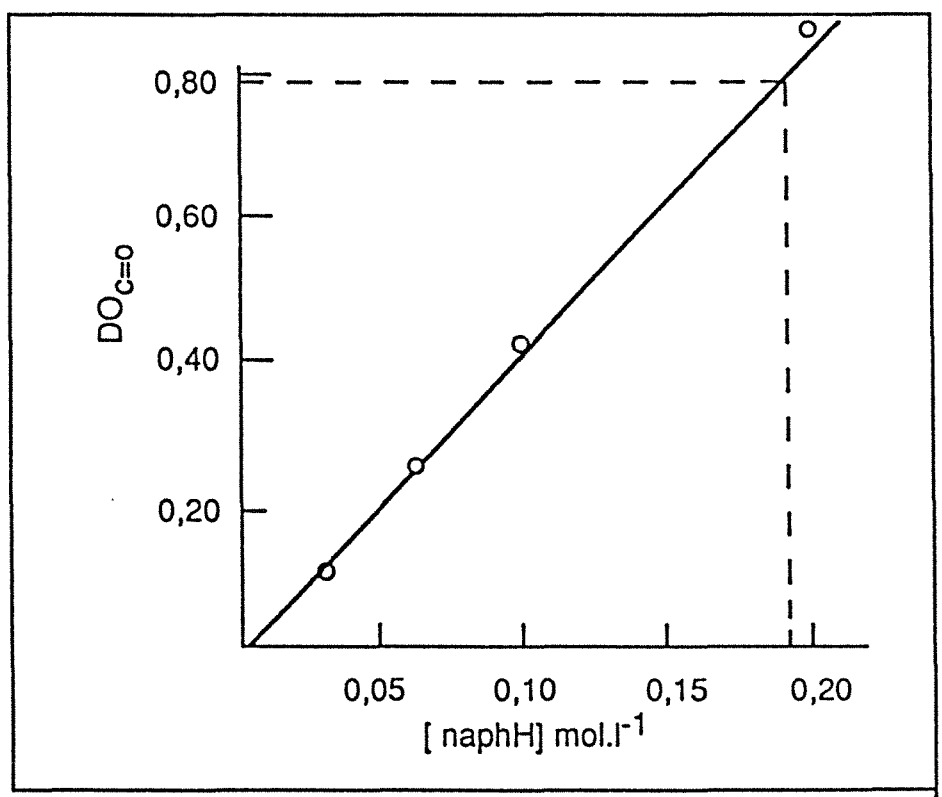


Figure 2 - Variation de la densité optique DO c=o de la bande d'absorption IR associée à la vibration C=O en fonction de la concentration en acide naphténique [naphH]. Mesures réalisées dans l'hexane .

I. 2.2 - Caractérisation des cyclohexanecarboxylate et benzoate de fer : $Fe(chc)_3$ et $Fe(bz)_3$

Les composés $Fe(chc)_3$ et $Fe(bz)_3$ ont été synthétisés et traités comme il l'a été indiqué dans la 2ème partie de ce mémoire (cf. Techniques Expérimentales, p.59), pour être ensuite analysés :

- d'une part qualitativement par spectroscopie IR, afin de s'assurer de leur déshydratation totale et de l'absence de tout résidu porteur de fonction hydroxyle.

- d'autre part quantitativement pour déterminer leur constitution chimique respective et leur degré de pureté.

I.2.2.1 - Spectroscopie IR

De même que dans le cas du $Fe(naph)_3$ évoqué précédemment, les deux tracés IR reproduits dans la figure 3 (p.79), qui ne contiennent pas de bande d'absorption à 3500 cm^{-1}, sont révélateurs de la complète déshydratation des sels $Fe(chc)_3$ et $Fe(bz)_3$ que nous avons préparés.

I.2.2.2- Analyse élémentaire

Les résultats que nous avons obtenus concernant le dosage des éléments (Fe, H et C) contenus dans les deux dérivés $Fe(chc)_3$ et $Fe(bz)_3$ sont reportés dans le Tableau II (p.77). Si pour le premier on constate que les données analytiques coïncident parfaitement bien avec les valeurs calculées, en revanche en ce qui concerne le second, on observe un écart notable dont nous n'avons pas pu interpréter l'origine, si ce n'est en supposant une contamination par des dérivés de fer de type "hydrate ou hydroxyde".

TABLEAU II - Analyse élémentaire des sels $Fe(chc)_3$ et $Fe(bz)_3$ [a)]

Composés	Elément (poids -%)					
	C		H		Fe	
	calc. [b)]	exp [c)]	calc. [b)]	exp. [c)]	calc. [b)]	exp. [c)]
$Fe(chc)_3$	57,42	57,45	7,52	7,42	12,72	12,72
$Fe(bz)_3$	60,16	54,48	3,58	3,78	13,33	15,99

a) Abréviations ou symboles, voir p.9.

b) Valeur calculée,

c) Valeur expérimentale.

I. 2.3 - Caractérisation des composés du type $Fe[CH_3(CH_2)_nCO_2]_3$

D'une façon générale le contrôle de la pureté des 7 carboxylates de Fe (III), à chaîne paraffinique que nous avons synthétisés a été conduit en opérant selon la même démarche que celle adoptée pour les trois autres dérivés examinés précédemment. C'est -à- dire dans un premier temps vérification, par spectroscopie IR, de l'absence de toute trace de substance contenant des fonctions hydroxyliques (H_2O, acide résiduel, EtOH) pouvant contaminer les produits au cours de leur préparation ou de leur traitement, puis estimation par microanalyse élémentaire de la pureté des réactifs destinés à être employés en polymérisation.

I.2.3.1- Spectrométrie IR

Comme nous l'avons précédemment souligné dans la 2ème partie de ce mémoire (Techniques Expérimentales, p.61), il est clair que la façon de traiter les sels de fer en question juste après leur élaboration, notamment les plus hygroscopiques qui correspondent aux dérivés dont l'anion associé est peu volumineux, revêt une importance toute particulière.

Pour en convaincre le lecteur, il nous a semblé opportun de présenter comparativement les deux spectres IR qui caractérisent un même sel traité selon deux processus différents à l'issue de sa synthèse. Il s'agit en l'occurrence du propanoate de Fe (III) dont le caractère hygroscopique est le plus marqué de la série.

(a) - filtration du sel brut, lavage soigné à l'eau, puis avec EtOH absolu directement sur le filtre de récupération, suivi d'un séchage sous pression réduite à 60°C jusqu'à poids constant.

(b) - filtration du sel brut, lavage soigné à l'eau, puis immersion dans EtOH absolu pendant environ 24 h, avant d'être récupéré et séché dans les conditions précisées dans (a).

En se reportant à la figure 4 (p.79), on peut constater que le spectre de l'échantillon purifié selon le processus (a) contient contrairement au tracé (b), une bande d'absorption centrée vers 3500 cm^{-1}, d'intensité significative, imputable aux vibrations de liaisons O-H.

L'examen de ces deux tracés est aussi particulièrement révélateur de l'efficacité du traitement prolongé à EtOH absolu qui apparaît comme une étape incontournable permettant d'obtenir des sels exempts de tout contaminant porteur de groupes hydroxyliques.

I.2.3.2 - Analyse élémentaire

Le dosage des taux de Fe, C et H (Tab. III, p.80) prouve incontestablement que les différents produits synthétisés présentent les compositions attendues.

Toutefois il convient de remarquer que le tétradécanoate (n=12) et à un moindre degré l'eicosinate (n=18) sont caractérisés par un déficit important en fer. Bien que nous ne puissions fournir une explication définitive à ces observations, nous pensons que ces écarts pourraient provenir de la présence résiduelle des carboxylates de sodium correspondants.

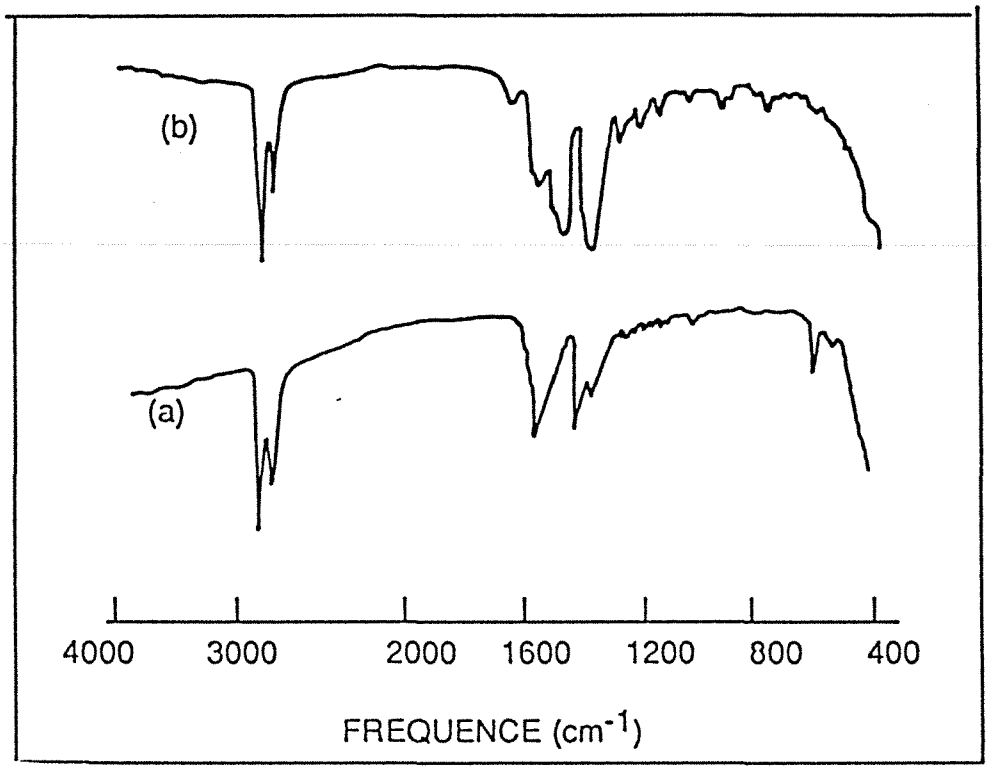


Figure 3 - Spectres IR du $Fe(bz)_3$ (a) et du $Fe(chc)_3$ (b), lavés à l'eau et immergés dans l'éthanol absolu durant 24 h avant recupération et séchage.

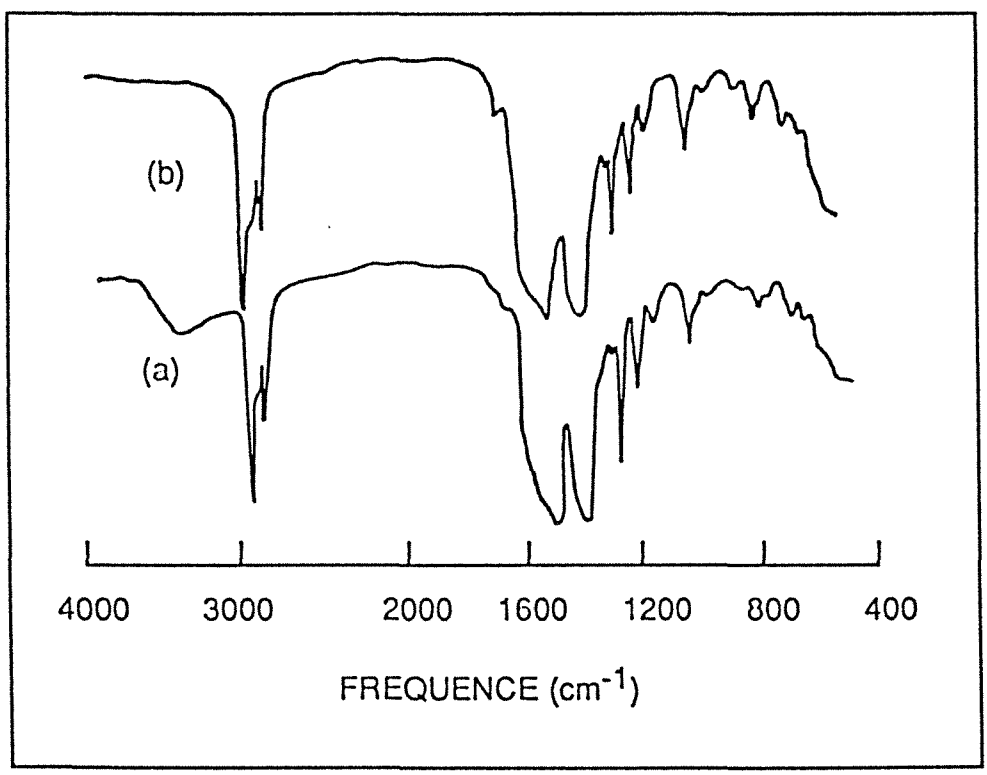


Figure 4 - Spectres IR du $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$: (a) produit lavé à l'eau et à EtOH absolu puis séché ; (b) produit lavé à l'eau et immergé durant 24 h dans EtOH absolu puis séché .

TABLEAU III - Analyse élémentaire des carboxylates de fer(III) de formule générale $Fe[CH_3(CH_2)_nCO_2]_3$

Composé de Fe (III) n	Elément (poids - %)					
	C		H		Fe	
	calc.[a]	exp [b]	calc. [a]	exp [b]	calc. [a]	exp[b]
1	39,31	39,21	5,45	5,67	20,21	20,47
2	45,45	45,47	6,63	6,99	17,62	17,63
3	50,16	50,01	7,52	7,29	15,56	15,63
5	56,90	56,60	8,80	8,83	12,61	12,88
8	63,28	61,09	10,02	10,06	9,82	10,32
12	68,39	68,01	10,99	11,31	7,58	4,08
18	72,81	70,01	11,83	11,77	5,64	4,12

[a] Valeur calculée

[b] Valeur expérimentale

I. 3 - POLYMERISATION DU HEX-1-YNE : ETUDE DE L'EFFICACITE DES SYSTEMES MIXTES CARBOXYLATE DE FER (III)-ALKYLALUMINIUM

Dans un premier temps, nous avons examiné comparativement l'aptitude et l'efficacité des systèmes bimétalliques $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$ et $Fe(naph)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$ pour polymériser le hex-1-yne dans deux solvants différents : aromatique, le toluène et aliphatique, le cyclohexane. Puis à l'issue de ces résultats, ayant sélectionné $AlEt_3$ comme complexant aluminique, le cyclohexane comme milieu réactionnel et la valeur de la concentration initiale en monomère, nous avons élargi nos expériences aux deux autres dérivés alicycliques de Fe (III) que nous avons synthétisés $Fe(chc)_3$ et $Fe(bz)_3$ et finalement à la série des carboxylates de fer du type $Fe[CH_3(CH_2)_nCO_2]_3$ en opérant dans tous les cas selon le procédé préconisé par Trepka et Sonnenfeld [1].

I.3.1- Description des observations expérimentales

Au cours de ces études, nous avons constaté que d'une façon générale l'introduction du coamorceur, que ce soit $AlEt_3$ ou $Al(i\text{-}Bu)_3$, dans une solution hydrocarbonée de carboxylate de fer, provoque un changement instantané de la coloration du milieu qui vire d'un brun plus ou moins intense, selon la nature de l'anion, au noir. Cette évolution du système, qui par ailleurs demeure parfaitement homogène (amorceur soluble) traduit la formation d'espèces chimiques nouvelles capables, tout du moins certaines d'entre elles, de déclencher la polymérisation des monomères acétyléniques.

En effet, l'addition du hex-1-yne au mélange des deux partenaires organométalliques, après une période de temps déterminée appelée usuellement "temps de vieillissement" du système catalytique, induit progressivement la formation d'un milieu extrêmement visqueux, à "consistance gélatineuse", notamment lorsque la réaction est réalisée dans le cyclohexane.

I. 3.2 - Amorceurs mixtes $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$ et $Fe(naph)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$

Nous avons réalisé la polymérisation du hex-1-yne, à deux concentrations différentes 0,7 et 2 mol. l^{-1} sous l'action du $Fe(naph)_3$ associé soit à $AlEt_3$, soit à $Al(i\text{-}Bu)_3$ dans le cyclohexane ou le toluène, afin de mettre en évidence l'effet respectivement exercé par le coamorceur ou le solvant en examinant les variations occasionnées par le changement de nature de ceux-ci.Ces expérimentations nous ont conduit aux résultats rassemblés dans le Tableau IV (p.82).

De l'examen de ces données il ressort que :

- Pour une durée de polymérisation fixée à 48 h, une forte variation de la valeur de la concentration initiale en monomère (rapport 1 à 3) n'affecte pas (ou relativement peu) la quantité de polymère finalement récupéré : comparer PHX-1 et PHX-2 ou PHX-4 et PHX-5.

• L'activité catalytique semble plus basse lorsque le complexe est formé au départ d'un alcoylaluminium supérieur : comparer PHX-3 avec PHX-6 ou PHX-2 avec PHX-5.

• L'emploi du cyclohexane comme solvant permet d'atteindre des taux de conversion considérablement plus élevés : c'est ainsi que pour une concentration initiale en hex-1-yne égale à 2 mol. l^{-1}, le rendement de la polymérisation double en changeant le toluène par le cyclohexane et ceci indépendamment du système amorceur utilisé : comparer les échantillons PHX-2 / PHX-3 d'une part et PHX-5 / PHX-6 d'autre part.

TABLEAU IV : Polymérisation du hex-1-yne amorcée par les systèmes bimétalliques $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$ et $Fe(naph)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$[a,b)]

Polymère [c)]	Concentration en monomère (mol. l^{-1})	Rendement (poids-%)			
		Toluène		Cyclohexane	
		$AlEt_3$	$Al(i\text{-}Bu)_3$	$AlEt_3$	$Al(i\text{-}Bu)_3$
PHX-1	0,7	-	-	100	-
PHX-2	2,0	-	-	98	-
PHX-3	2,0	57	-	-	-
PHX-4	0,7	-	-	-	100
PHX-5	2,0	-	-	-	80
PHX-6	2,0	-	41	-	-

a) Abréviations ou symboles, voir p.9.

b) Conditions opératoires : solvant : toluène ou cyclohexane; [Fe] = 1,37 mmol.l^{-1}; [Al]/[Fe]=3; temps de vieillissement du système amorceur 1 h à 50 °C;T=50°C; durée = 48 h .

c) Aspect des échantillons : solide caoutchouteux de couleur jaune pâle .

I. 3.3 - Amorceurs mixtes $Fe(chc)_3$-$AlEt_3$ et $Fe(bz)_3$-$AlEt_3$

Compte tenu des faits expérimentaux précédemment relevés concernant le $Fe(naph)_3$, nous avons délibérément choisi de poursuivre l'étude de l'efficacité des amorceurs en opérant exclusivement dans le cyclohexane en présence de $AlEt_3$ avec une concentration en monomère fixée à 0,7 mol. l^{-1}.

Ainsi nous avons étudié comparativement à deux températures et durées de réaction très distinctes (rapport 1 à 2), la polymérisation du hex-1-yne, amorcée par les dérivés $Fe(chc)_3$ ou $Fe(bz)_3$. Les conditions opératoires et les résultats obtenus au cours de ces essais sont regroupés dans le Tableau V dont la lecture permet de dégager notamment deux faits marquants :

- Le dérivé alicyclique $Fe(chc)_3$ est doué d'une haute efficacité comparable, voire supérieure, à celle qui caractérise le sel $Fe(naph)_3$ examiné dans le paragraphe précédent : en présence de 1,37 mmol. l^{-1} du sel en question, le rendement en polymère est quantitatif à 50°C après 24 h ou à 25°C après 48h de réaction : comparer PHX-9 (Tab. V) et PHX-1 (Tab. IV, p.82).

- A l'opposé son homologue aromatique $Fe(bz)_3$ apparaît, à priori ne présenter que peu d'intérêt puisqu'il ne produit dans les mêmes conditions d'utilisation (comparer PHX-10 et PHX-8) que cinq fois moins environ de polyalcyne (22 %).

TABLEAU V - Polymérisation du hex-1-yne amorcée par les systèmes bimétalliques $Fe(chc)_3$-$AlEt_3$ et $Fe(bz)_3$-$AlEt_3$ [a, b]

Polymère	Système amorceur	Durée (h)	T (°C)	Rendement (poids-%)	Aspect [c] du polymère
PHX-7	$Fe(chc)_3$-$AlEt_3$	24	25	78	sc - jp
PHX-8	"	24	50	100	"
PHX-9	"	48	25	100	"
PHX-10	$Fe(bz)_3$-$AlEt_3$	24	50	22	sc - jo

a) Abréviations ou symboles, voir p.9.

b) Conditions opératoires : solvant : cyclohexane ; [hex-1-yne] = 0,7 mol. l^{-1} ; temps de vieillissement du système amorceur = 1 h à 50°C ; [Fe] = 1,37 mmol. L^{-1} [Al] / [Fe] = 3.

c) sc - jp : solide caoutchouteux jaune pâle ; sc - Jo : solide caoutchouteux jaune-orangé.

I. 3.4 - Amorceurs mixtes de formule générale $Fe[CH_3(CH_2)_nCO_2]_3$-$AlEt_3$

Le monomère hex-1-yne a été polymérisé successivement en présence des systèmes mixtes, solubles dans le cyclohexane, formés en associant $AlEt_3$ et un carboxylate de fer du type $Fe[CH_3(CH_2)_nCO_2]_3$, où n = 1,2,3,5,8,12 et 18, dans un rapport molaire [Al] / [Fe] = 3.

En reproduisant en présence de ces réactifs les expériences conduites précédemment avec les autres dérivés ferriques, on constate, qu'outre le fait que la coloration de la solution cyclohexanique des sels de Fe (III), dont il est ici question, s'éclaircit du brun à l'ocre en fonction de la taille de l'anion, le comportement du système polymérisant est tout à fait similaire à celui déjà décrit dans le paragraphe I. 3.1 (p.81.). Les conditions opératoires ainsi que les résultats sont regroupés dans le Tableau VI (p.85.).

Ce dernier est particulièrement révélateur de l'influence considérable exercée par la taille de l'anion carboxylate associé au métal de transition sur le rendement global de la polymérisation. Il suffit pour s'en convaincre de comparer notamment les essais PHX-11 (n=1) et PHX-12 (n=2) : en effet pour une variation de l'indice n de 1 à 2 (propanoate et butanoate respectivement), le taux de conversion de la réaction est divisé par un facteur 5 en décroissant brutalement de 100 % à environ 20 %.

Dès que n atteint la valeur 8 (PHX-15), les systèmes bimétalliques impliqués ne forment pas (tout du moins dans les conditions choisies) d'intermédiaires réactionnels capables d'assurer l'acte catalytique : leur utilisation ne fournit que des traces (environ 5 %) du polymère recherché.

TABLEAU VI - Polymérisation du hex-1-yne amorcée par les systèmes bimétalliques $Fe[CH_3(CH_2)_nCO_2]_3$-$AlEt_3$ [a,b)]

Polymère	$Fe[CH_3(CH_2)_nCO_2]_3$ n	Rendement (poids-%)	Aspect du polymère [c)]
PHX-11	1	100	sc - jp
PHX-12	2	22	"
PHX-13	3	15	sc - jo
PHX-14	5	9	"
PHX-15	8	5,5	"
PHX-16	12	5	"
PHX-17	18	5	"

a) Abréviations ou symboles, voir p.9.

b) Conditions opératoires : Solvant : cyclohexane ; [hex-1-yne] = 0,7 mol. l^{-1} ; [Fe] =1,37 mmol. l^{-1} ; [Al] / [Fe] = 3 ; T = 50°C ; durée = 20 h ; temps de vieillissement du système amorceur = 1 h à 50°C.

c) sc - jp : solide caoutchouteux jaune-pâle ; sc - jo : solide caoutchouteux jaune-orangé

En conclusion à l'issue de cette étude exploratoire sur l'efficacité de divers carboxylates de Fe (III) associés à un composé organoaluminique pour polymériser les alcynes monosubstitués en l'occurrence le hex-1-yne, nous avons constaté, sur la base des résultats obtenus avec le dérivé naphténique, que $AlEt_3$ conduit à un système amorceur plus actif qu'un complexant aluminique supérieur comme $Al(i\text{-}Bu)_3$. On retiendra également que le cyclohexane s'est avéré un solvant bien adapté pour effectuer ce type de réaction.

L'examen du comportement des deux combinaisons impliquant un anion benzoate ou cyclohexanecarboxylate a montré que l'activité polymérisante de la seconde, qui fournit un taux de conversion quantitatif après 24 heures de réaction à 50°C, est considérablement plus importante que celle de la première (22% dans les mêmes conditions).

L'utilisation de systèmes amorceurs du type $Fe[CH_3(CH_2)_nCO_2]$-$AlEt_3$ ($1 \leq n \leq 18$) a révélé que l'association de très loin la plus active était celle correspondant au couple $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$.

Finalement il convient aussi de signaler qu'au cours de ces expérimentations nous avons remarqué qu'il semblait préférable d'opérer avec un titre initial en monomère suffisamment bas, en l'occurrence 0,7 mol. l^{-1}, pour réduire les difficultés d'agitation et permettre ainsi une homogénéisation convenable du milieu polymérisant jusqu'au terme de la réaction.

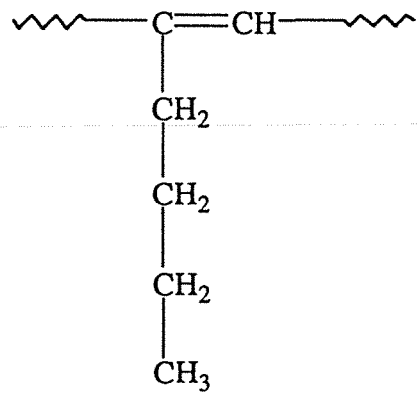
I.4- CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DE POLY(HEX-1-YNE)

Afin de confirmer la structure de type polyénique des matériaux qui se forment par polymérisation du hex-1-yne en présence d'un amorceur Ziegler-Natta soluble associant un carboxylate de Fe (III) et un alkylaluminium, nous avons étudié plus spécialement parmi les 17 produits synthétisés, les 3 échantillons notés PHX-1 (Tab. IV, p.82.), PHX-8 (Tab. V, p.83.) et PHX-11 (Tab. VI, p.85.) élaborés de façon quantitative (100 % de conversion) sous l'action des trois systèmes bimétalliques les plus efficaces, obtenus en combinant $AlEt_3$ avec les naphténate, cyclohexanecarboxylate et propanoate de fer.

Du fait que le poly(hex-1-yne) est un matériau particulièrement sensible à l'action de l'oxygène et de la lumière [1,4,5,6], il convient de préciser que les diverses analyses des trois échantillons choisis ont été réalisées immédiatement après leur purification.

La caractérisation microstructurale de ces produits a été effectuée à l'aide des techniques instrumentales citées et décrites dans la deuxième partie de ce mémoire (Techniques Expérimentales, p.64.).

Il est connu qu'un enchaînement polyénique, dans le cas présent le poly(hex-1-yne) :



peut, selon les conditions dans lesquelles il s'est formé, contenir des proportions variables de segments qui diffèrent par leur structure stéréochimique. En se référant aux travaux rapportés dans la littérature [7-12], il semble que l'analyse du degré d'ordre configurationnel (isomérie *cis / trans*) puisse être réalisée de façon précise soit en ayant recours à la spectrométrie de RMN du proton, soit à celle de RMN du carbone 13 ou encore dans certains cas en associant la spectroscopie IR à la RMN. En outre on sait que la spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible peut conduire à une estimation qualitative du degré de polyconjugaison d'un squelette macromoléculaire de type polyénique [13,14].

Dans la suite de ce chapitre, nous nous sommes attachés, en déterminant la structure des trois échantillons-types précédemment cités, à présenter de façon détaillée, pour chacune des méthodes spectroscopiques utilisées, la démarche que nous avons suivie pour atteindre les informations recherchées.Puis dans un deuxième temps afin d'appréhender au mieux l'influence exercée respectivement par la nature et la taille du contre-ion carboxylate associé au Fe (III) sur la valeur moyenne et la distribution des masses moléculaires, nous avons mis à profit la haute efficacité de la technique de CES couplée en ligne à la diffusion de la lumière que nous avons appliquée à la plupart des échantillons de poly(hex-1-yne) que nous avons synthétisés.

I. 4.1 - Spectrométrie IR

Dans la figure 5 (p.89) sont rassemblés, pour comparaison, les spectres IR des trois échantillons de poly(hex-1-yne) pris comme exemples.

On distingue dans ces trois profils spectraux similaires plusieurs bandes d'absorption caractéristiques d'un enchaînement macromoléculaire contenant des doubles liaisons résiduelles parmi lesquelles :

- La bande repérée entre 1650 et 1550 cm^{-1} imputable à la vibration d'élongation de la liaison C=C.

- L'absorption à 940 cm^{-1} associée à la vibration de déformation hors-du-plan de la covalence = C-H en configuration *trans*.

Les travaux de Leclerc et coll. [11] ont montré que l'intensité de la bande située à 720 cm^{-1}, qui caractérise les vibrations de balancement du substituant alkyle latéral porté par un motif unitaire est indépendante de la structure géométrique de la chaîne et qu'en conséquence il était possible, après étalonnage préalable, d'estimer (par RMN par exemple) le taux de microstructure *trans*, sur la base de la valeur du rapport des densités optiques DO_{940} / DO_{720}. La précision atteinte est toutefois beaucoup plus basse que celle fournie par les méthodes de RMN.

I. 4.2 - Spectrométrie de RMN^{1}H

Les trois tracés, enregistrés à 200 MHz, présentés dans la figure 6 (p.90) sont tout à fait comparables. Il coïncident par ailleurs avec celui décrit par Shen et coll. [2,3] dans un article consacré à la polymérisation de divers alcynes terminaux par le système bimétallique $Sc(naph)_3$-$AlEt_3$.

Ces spectres contiennent quatre signaux principaux de résonance dont l'attribution est précisée dans la figure 6. En nous fondant sur ce qui est déjà connu sur les spectres de RMN^{1}H des polyalcynes [3, 11,12] nous avons assigné les deux régions de résonance 5,4-6,0 ppm et 6,0-6,5 ppm aux protons liés aux carbones trigonaux contenus respectivement dans les unités monomères liées en *trans* et en *cis*.

Toutefois, la résolution est beaucoup trop médiocre pour autoriser une évaluation de la configuration de la chaîne par intégration directe de ces signaux dont la déconvolution préalable

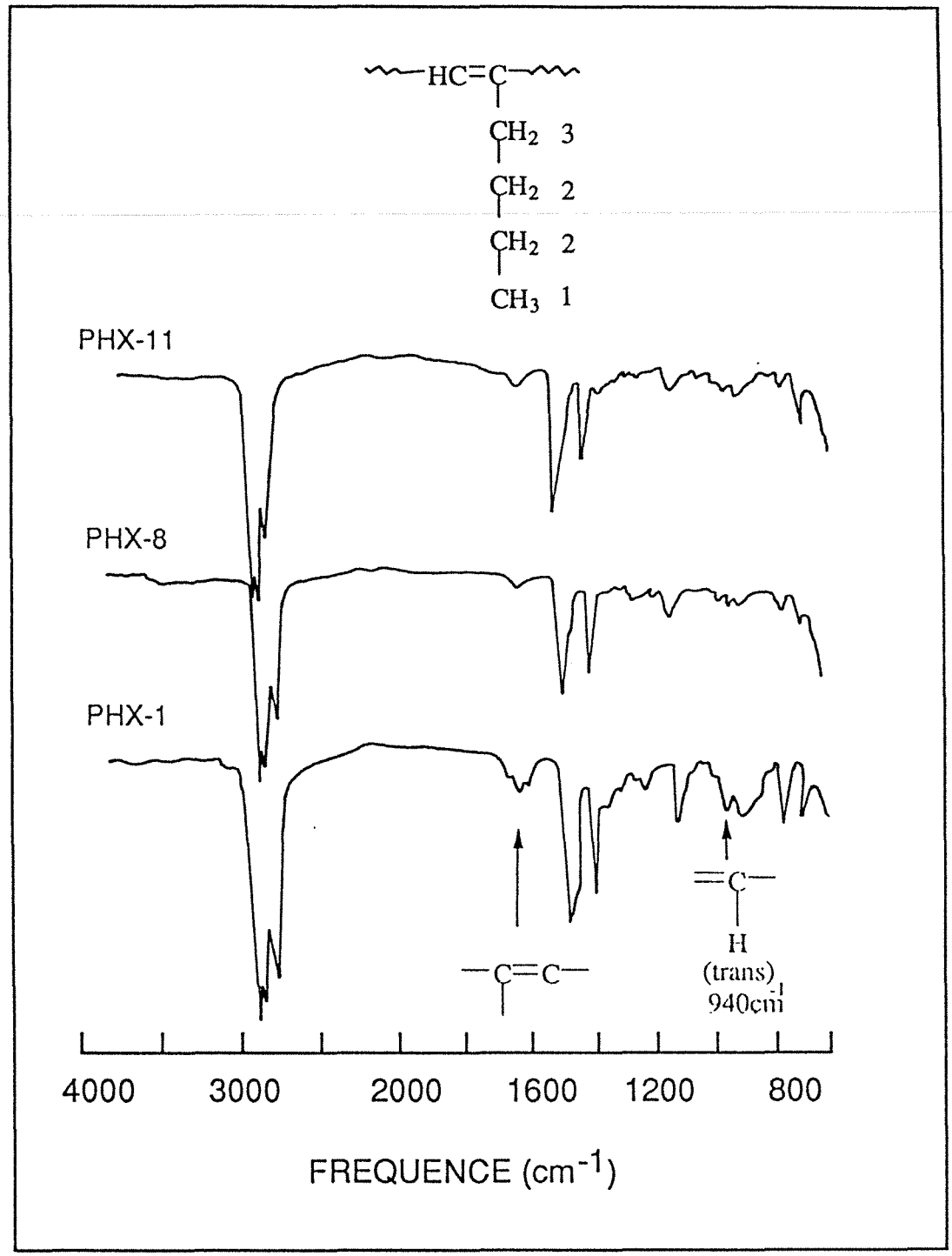


Figure 5 - Spectres IR d'échantillons de poly(hex-1-yne) synthétisés en présence de : $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$ (PHX-1); $Fe(chc)_3$-AlEt3 (PHX-8); $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$ - $AlEt_3$ (PHX-11)

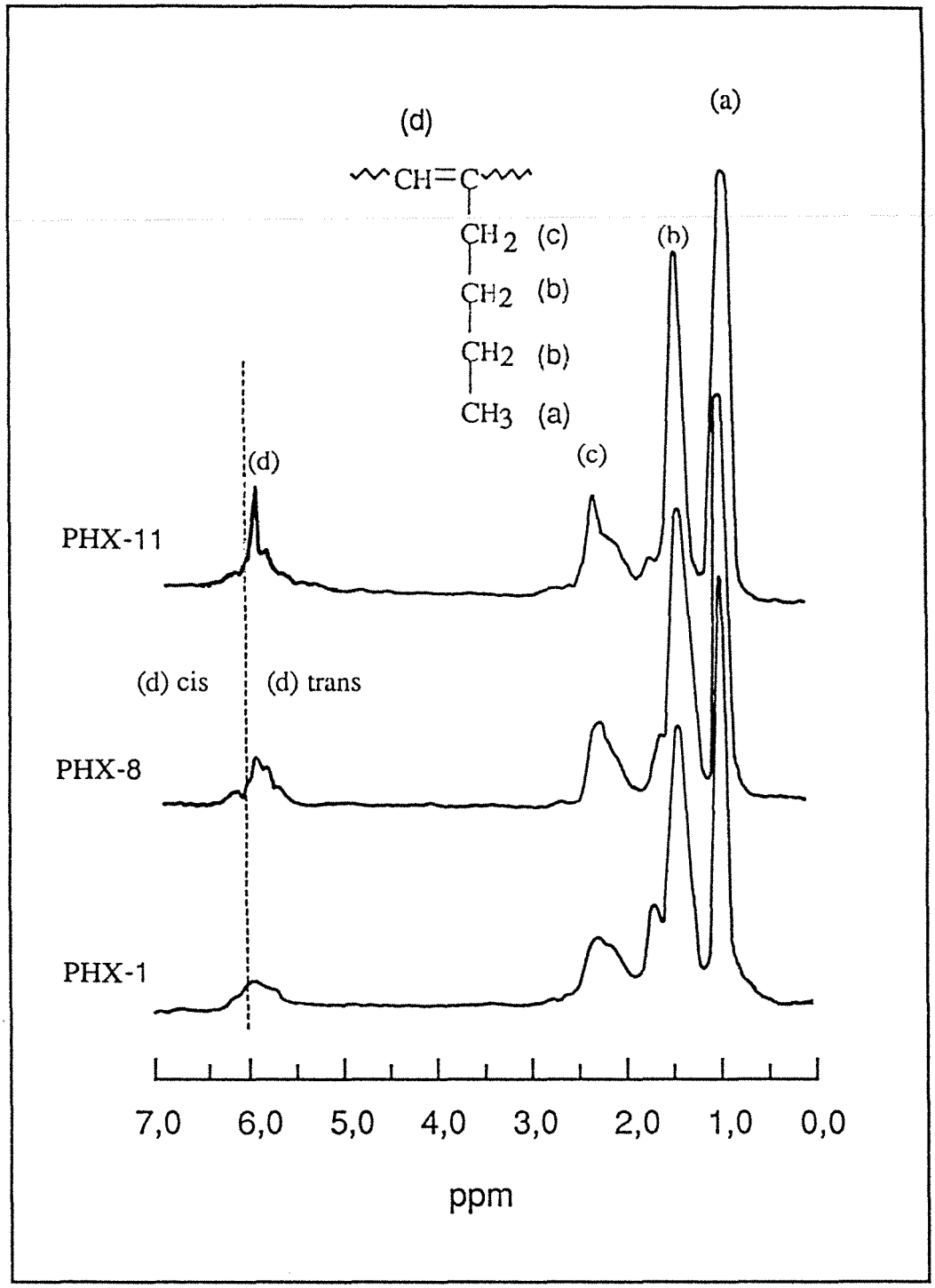


Figure 6 - Spectre de RMN1H, à 200 MHz dans CDCl3, de l'échantillon PHX-11 : décomposition en singulets lorentziens des résonances des proyons éthyléniques . Taux de configuration *trans* : 85 % .

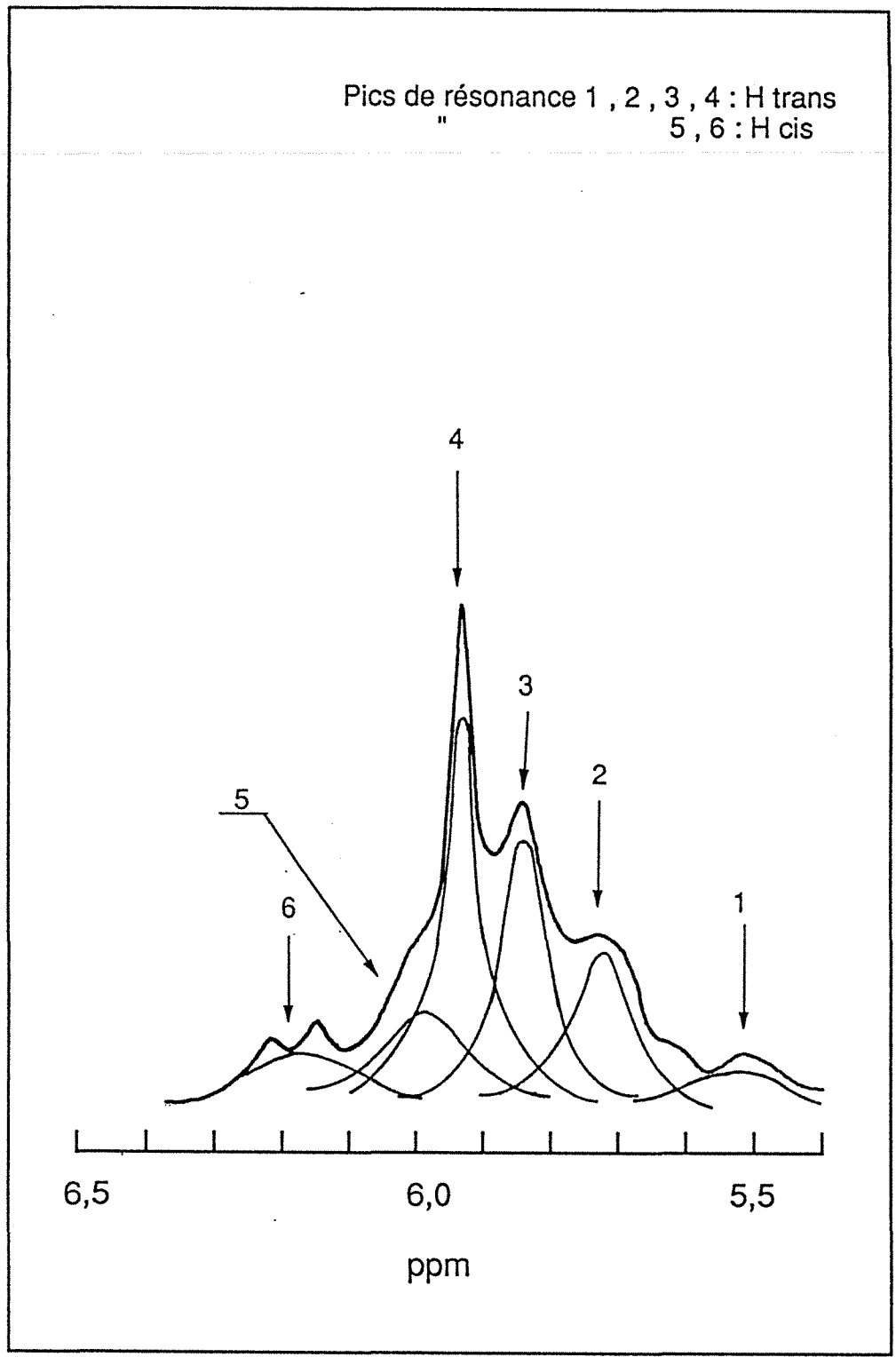


Figure 6 - Spectre de RMN^{1}H, à 200 MHz dans $CDCl_3$, de l'échantillon PHX-11 : décomposition en singulets lorentziens des résonances des protons éthyléniques . Taux de configuration *trans* : 85 % .

est nécessaire pour pouvoir doser avec suffisamment de précision les proportions relatives des deux configurations *cis* et *trans* (Fig. 6bis, p.91).

Les résultats obtenus par cette méthode sont reportés dans le Tableau VII (p.95) qui indique que les trois polymères examinés ont des microstructures sensiblement identiques (~ 85 % en *trans*).

I. 4.3 - Spectrométrie de RMN ^{13}C

L'emploi de la RMN du carbone 13 nous a permis de confirmer les observations faites par RMN^{1}H. Sur les tracés représentés dans la Figure 7 (p.93), on distingue deux régions de résonance :

La première (10-50 ppm) contient les signaux d'origine paraffinique :

- Le signal (1) du carbone méthylique - CH_3 à 14,4 ppm

- Les deux signaux à 22,9 et à 31,4 ppm attribués respectivement aux carbones méthyléniques -CH_2- indixés (2) et (3).

- Le pic (4), situé à 36,1 ppm, imputable à la résonance du carbone méthylénique lié au carbone trigonal contenu dans la chaîne.

L'examen de la région comprise entre 115 et 150 ppm environ est plus particulièrement intéressant. En effet, il révèle la présence d'un multiplet formé de deux signaux largement prédominants centrés à 127,7 et à 139,0 ppm et attribués respectivement aux deux carbones oléfiniques (5) et (6) (Fig.7, p.93). La résonance du carbone (5) est suffisamment sensible à l'environnement dans lequel il se trouve pour que l'on puisse distinguer nettement un double signal (voir par exemple le tracé PHX-1 sur la figure 7) dont les deux composantes situées à 127,7 et à 121,5 ppm sont imputables au carbone (5) en question contenu respectivement dans les segments monomères en configuration *trans* ou *cis* [10,12].

Il est donc clair, comme l'ont montré plusieurs auteurs [10-12] que l'on peut aussi utiliser les spectres de RMN ^{13}C pour dénombrer les populations d'unités monomères *cis* et *trans*. De même qu'en RMN^{1}H, pour parvenir à une estimation précise de la contribution respective de chacune des deux résonances *trans* et *cis*, nous avons procédé à la déconvolution des signaux qui les caractérisent (Fig. 7 bis, p.94).

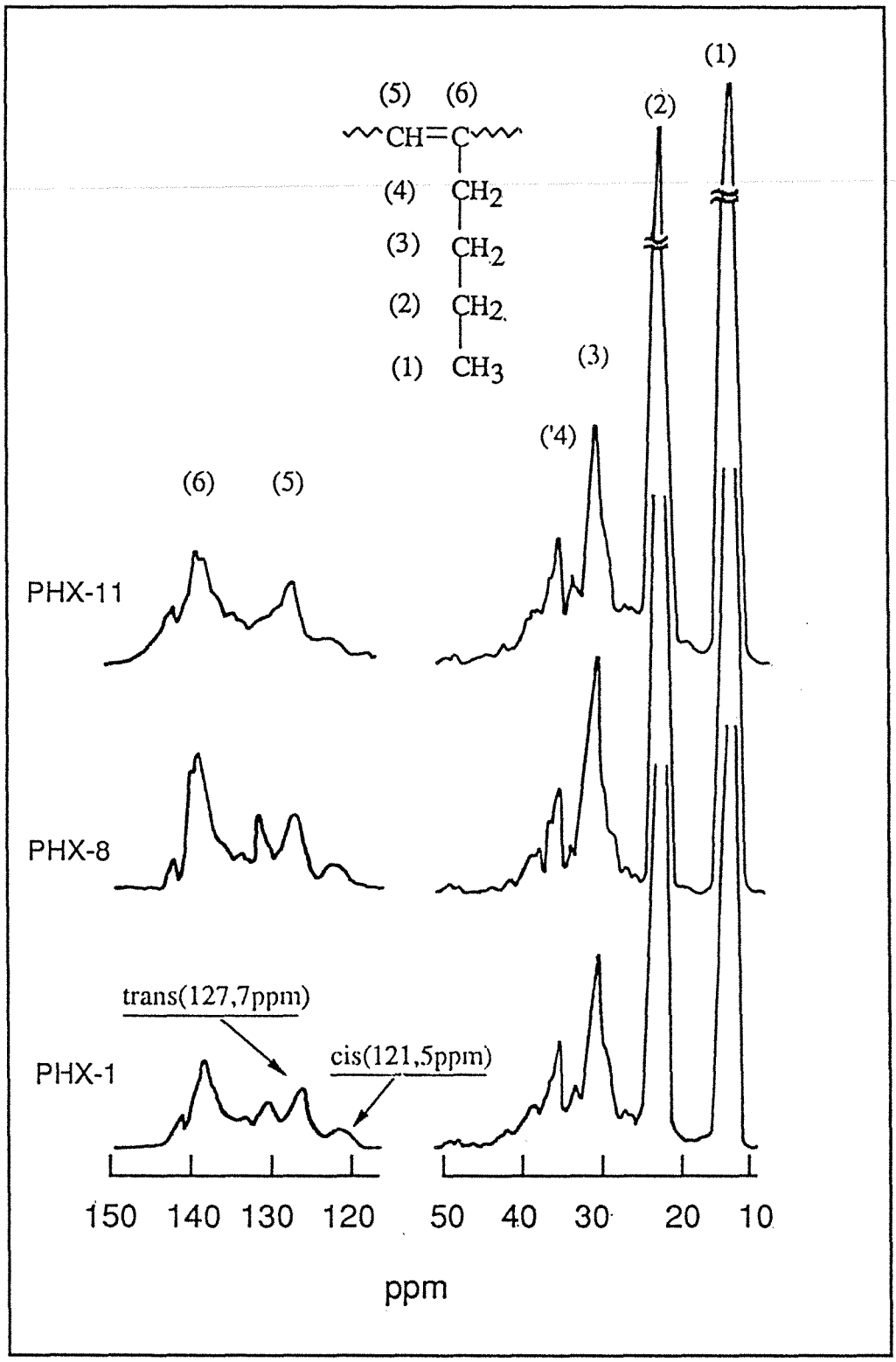
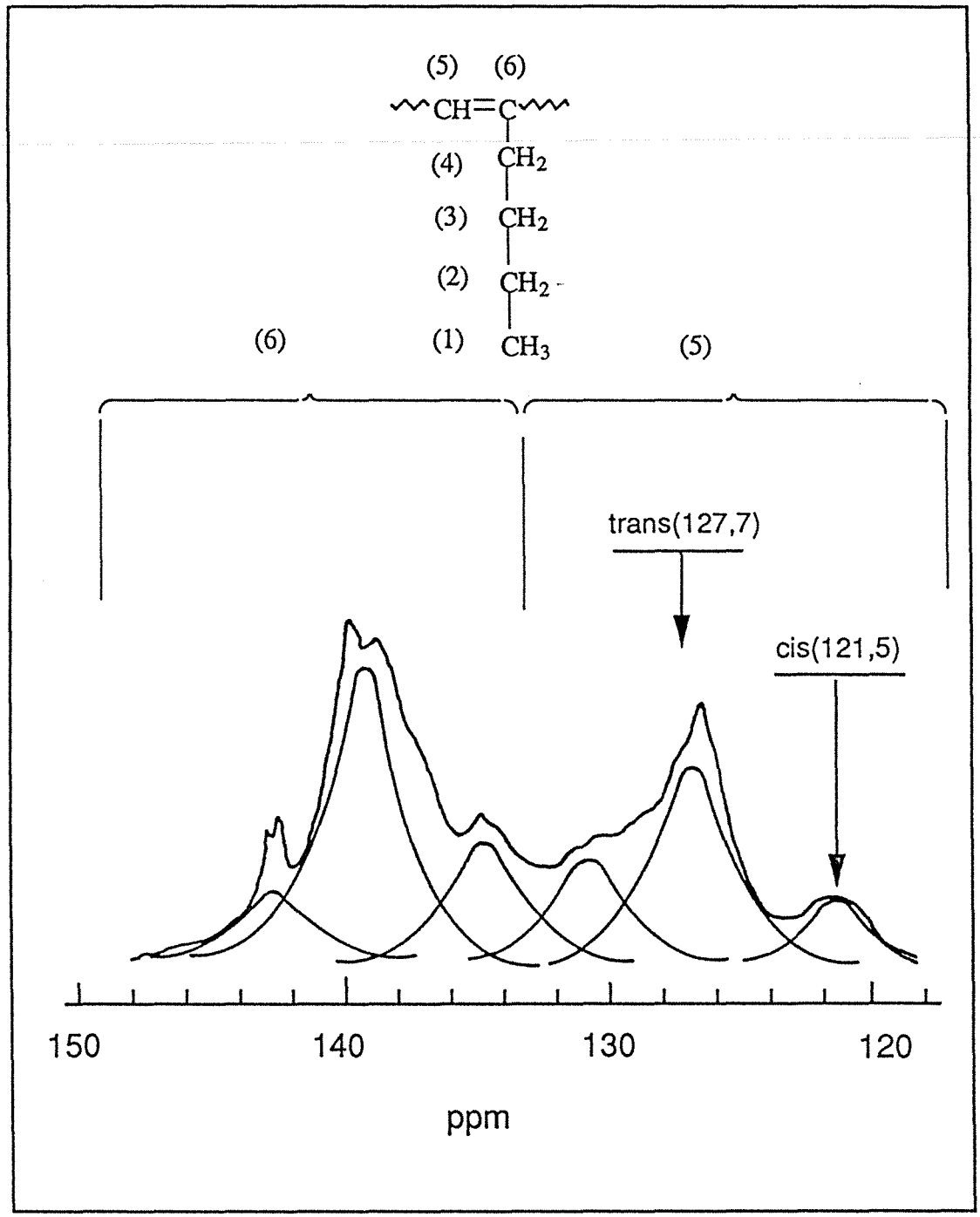


Figure 7 - Spectres de RMN^{13}C ,à 50 MHz dans $CDCl_3$,d'échantillons de poly(hex - 1 - yne) synthétisés en présence de : $Fe(naph)_3$ - $AlEt_3$ (PHX-1) ; $Fe(chc)_3$ - $AlEt_3$ (PHX-8) $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$ - $AlEt_3$ (PHX-11) .



Figurere 7bis - Spectre de RMN^{13}C, à 50 MHz dans $CDCl_3$, de l'échantillon PHX-11: décomposition en singulets lorentziens des résonances des carbones éthyléniques . Taux de configuration *trans* : 83 %

L'examen des résultats ainsi obtenus pour les trois échantillons analysés sont regroupés dans le Tableau VII afin d'en permettre la comparaison avec les valeurs précédemment fournies par la RMN^{1}H. On constate que les deux méthodes conduisent à des estimations très voisines.

TABLEAU VII - Microstructure des échantillons de poly(hex-1-yne) synthétisés en présence des systèmes amorceurs $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$, $Fe(chc)_3$-$AlEt_3$ et $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$ [a)]

Echantillon	Système amorceur	Taux de motifs *trans* (mol-%)	
		RMN^{1}H	RMN ^{13}C
PHX-11	$Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$	85	83
PHX-8	$Fe(chc)_3$-$AlEt_3$	87	86
PHX-1	$Fe(naph)_3$-$AlEt_3$	82	80

a) Abréviations ou symboles, voir p.9.

I. 4.4 - Spectrométrie UV

L'examen des spectres reproduits dans la figure 8 (p.96) révèle la présence de deux bandes d'absorption d'intensité sensiblement comparable.

Selon la nature du système amorceur utilisé, les deux maxima contenus dans le tracé qui caractérise chacun des poly(hex-1-ynes) examinés sont très précisément situés à :

PHX-1 : $\lambda_{1\ max}$ = 206 nm, $\lambda_{2\ max}$ = 326 nm

PHX-8 : $\lambda_{1\ max}$ = 203 nm, $\lambda_{2\ max}$ = 275 nm

PHX-11 : $\lambda_{1\ max}$ = 247 nm, λ_{2} max = 290 nm

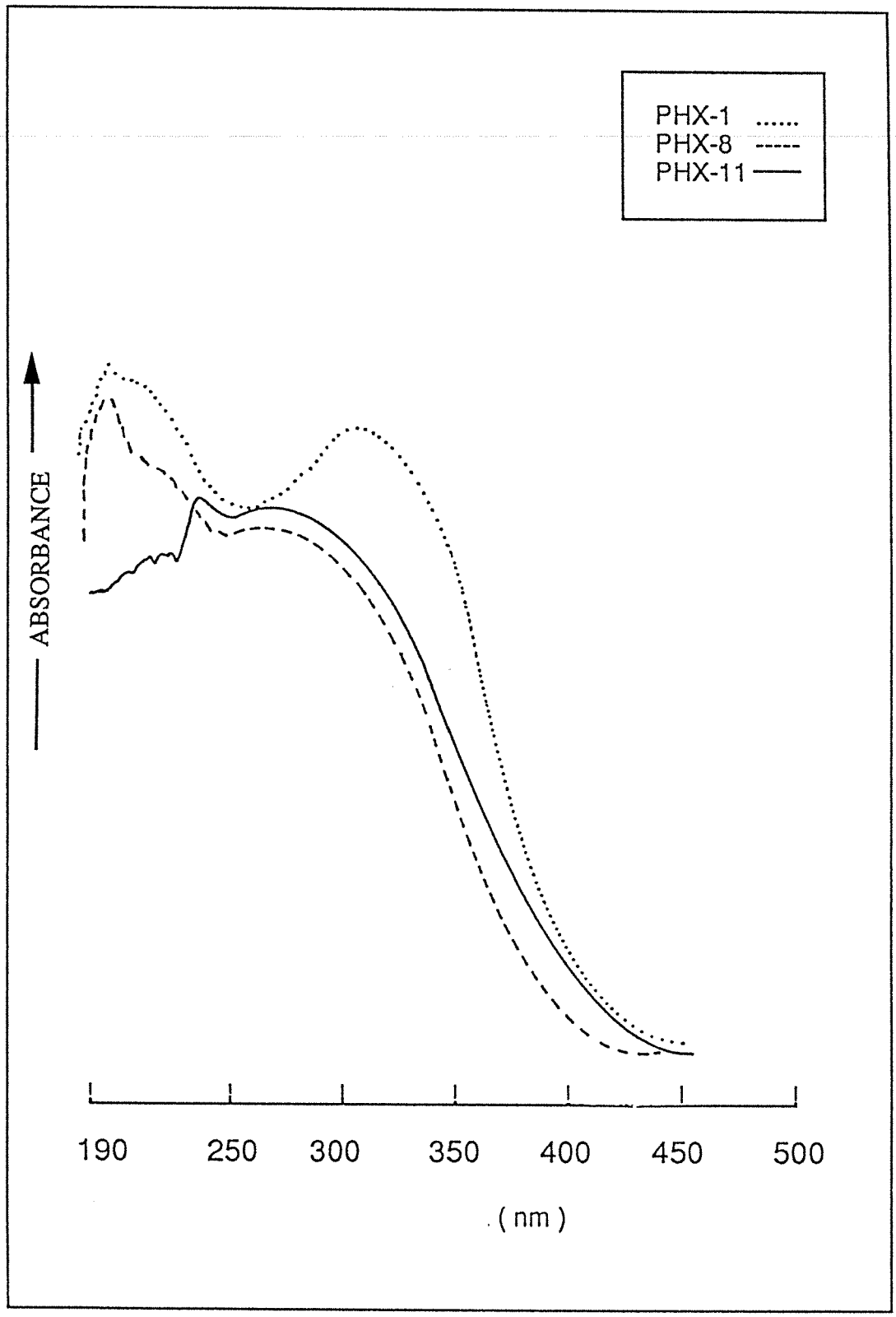


Figure 8 - Spectres d'absorption UV-visible d'échantillons de poly(hex-1-yne), en solution dans le *n*-heptane, synthétisés en présence de : $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$ (PHX-1); $Fe(chc)_3$-$AlEt_3$ (PHX-8); $Fe(CH_3CH_2CO_2)$-$AlEt_3$ (PHX-11).

On constate par ailleurs que la position des débuts d'absorption est située dans les trois cas vers 450 nm. En se référant à ce qui a déjà été publié sur ce type de spectres [13,14], nous pouvons attribuer la première transition (région des hautes fréquences) aux électrons π qui ne sont pas délocalisés, et imputer la seconde à leurs homologues appartenant à des doubles liaisons parfaitement conjuguées. Il est connu que d'une façon générale plus la délocalisation électronique est importante, plus l'absorption du polyalcyne est déplacée vers le visible.

La perte de conjugaison apparaît notamment quand la chaîne est dans une conformation non plane inhérente à l'existence de répulsions stériques qui s'exercent au niveau des groupements latéraux : c'est le cas notamment de la forme *cis*-cisoïdale. Il convient de noter que d'après Leclerc et coll. [13], l'amplitude du phénomène de polyconjugaison est en relation directe avec la proportion d'insaturations résiduelles en configuration *cis* ou *trans* contenues dans le squelette macromoléculaire : ainsi une succession de doubles liaisons disposées en *trans* favorise la délocalisation des électrons π.

I. 4.5 - Détermination des masses moléculaires moyennes et de la distribution des masses moléculaires

Le couplage en ligne de la chromatographie par exclusion stérique (CES) avec un diffusiomètre laser aux petits angles nous a permis d'évaluer les masses moléculaires moyennes (Tab. VIII (p.99) et de tracer les courbes de distribution qui caractérisent chacun des poly(hex-1-ynes) que nous avons synthétisés.

A la lecture du Tableau VIII , on constate que les valeurs des masses moléculaires des échantillons obtenus sous l'action des amorceurs du type $Fe[CH_3(CH_2)_nCO_2]_3$-$AlEt_3$ diminuent très rapidement lorsque la taille de l'anion carboxylate s'accroît alors que les indices de polymolécularité correspondants varient de façon aléatoire entre 1,5 et 4,8.

Les tracés reproduits dans la figure 9 (p.98) montrent à l'évidence que ces polymères sont caractérisés par une distribution relativement étroite des masses moléculaires. Il convient de signaler que des observations semblables ont été rapportées par Nguyen et coll. [15] sur d'autres polyalcynes, comme le polyphénylacétylène préparé sous l'action de la combinaison bimétallique $Fe(acac)_3$-$AlEt_3$.

A l'opposé, le poly(hex-1-yne) élaboré en présence du système amorceur $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$ est caractérisé par un indice de polymolécularité très large supérieur à 17 et une distribution des masses moléculaires d'allure polymodale (Fig. 10,p.98). Nous pensons que ces résultats, qui

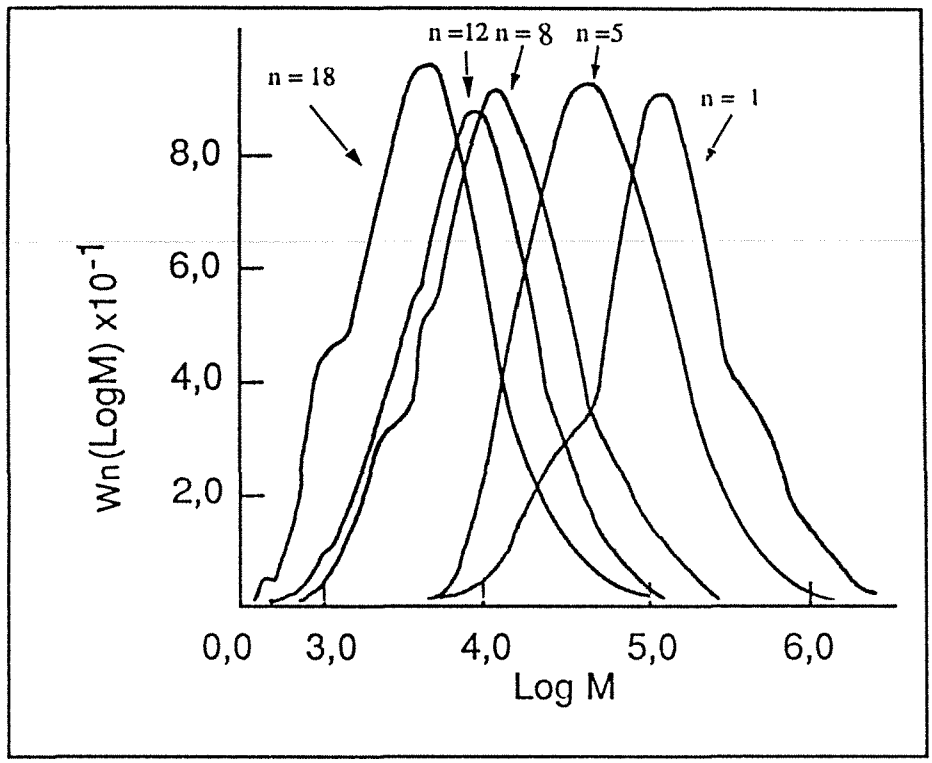


Figure 9 - Distribution des masses moléculaires du poly(hex-1-yne) synthétisé en présence des systèmes amorceurs du type $Fe[CH_3(CH_2)_nCO_2]_3$ - $AlEt_3$.

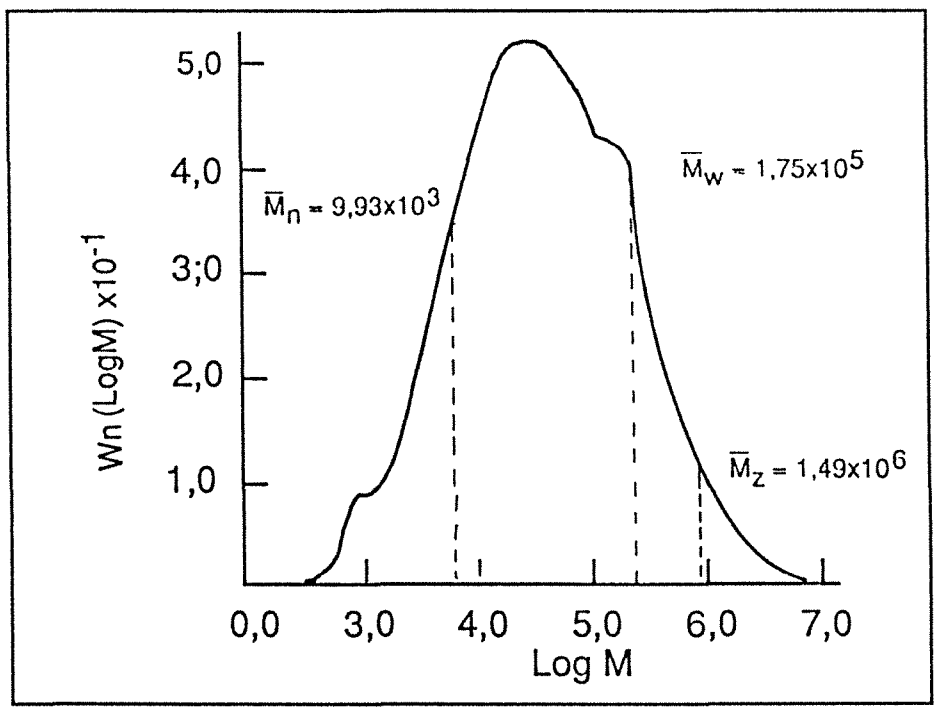


Figure 10 - Distribution des masses moléculaires du poly(hex-1-yne) synthétisé en présence du système amorceur $Fe(naph)_3$ - $AlEt_3$.

corroborent ceux de Trepka et coll. [1], traduisent l'existence de plusieurs types de centres actifs de réactivité variable, inhérente à la diversité des espèces chimiques qui constituent le naphténate de Fe.

La confrontation des données rapportées dans les Tableaux VI (p.85) et VIII est révélatrice du fait que la taille de l'anion carboxylate impliqué dans le dérivé de Fe (III) exerce une influence considérable à la fois sur le rendement de la réaction et la valeur de la masse moléculaire moyenne du polymère formé.

TABLEAU VIII- Masses moléculaires moyennes en nombre et en poids ($\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$) et indices de polymolécularité (I) qui caractérisent les échantillons de poly(hex-1-yne) synthétisés par divers systèmes mixtes associant un carboxylate de Fe (III) et $AlEt_3$ [a)]

Carboxylate de Fe (III)	Polymère	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$ (g.mol^{-1})	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$ (g.mol^{-1})	I
$Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$	PHX-11	6,1	17,5	2,86
$Fe[CH_3(CH_2)_5CO_2]_3$	PHX-14	3,6	5,6	1,55
$Fe[CH_3(CH_2)_8CO_2]_3$	PHX-15	2,1	6,6	3,14
$Fe[CH_3(CH_2)_{12}CO]_3$	PHX-16	1,0	4,8	4,80
$Fe[CH_3(CH_2)_{18}CO_2]_3$	PHX-17	0,6	2,1	3,50
$Fe(chc)_3$	PHX-7	2,4	2,7	1,12
$Fe(naph)_3$	PHX-1	1,0	17,5	17,5

a) Abréviations ou symboles, voir p.9.

I. 5 - ETUDE DE L'INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR LA POLYMERISATION DU HEX-1-YNE

Cette étude menée comparativement sur les trois systèmes amorceurs $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$, $Fe(chc)_3$-$AlEt_3$ et $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$, apparus manifestement comme étant les plus performants au terme des expériences précédemment décrites, a eu pour objectif de déterminer les conditions optimales de la polymérisation du hex-1-yne dans le but de préparer, avec un bon rendement, un polyalcyne caractérisé notamment par une masse moléculaire moyenne suffisamment élevée lui conférant des propriétés physiques et mécaniques qui permettent de pouvoir le transformer et l'utiliser ultérieurement sous forme de film mince.

A cette fin, nous avons réalisé une série d'expérimentations en nous attachant à examiner séparément l'effet des paramètres fondamentaux de la réaction tels que la valeur du rapport molaire [Al] / [Fe], le temps de vieillissement du système amorceur avant l'introduction du monomère, la concentration globale des deux réactifs organométalliques, la température et la durée de polymérisation.

Ainsi à chaque étape, nous avons fait varier successivement un facteur expérimental tout en maintenant les autres constants à leur valeur optimale déterminée à l'issue d'investigations précédentes.

I. 5.1 - Influence du rapport des concentrations molaires [Al] / [Fe] des deux composés organométalliques

A travers notre étude bibliographique, nous avons pu constater que dans la plupart des polymérisations procédant par voie Ziegler-Natta, la proportion relative des deux constituants du système amorceur joue un rôle déterminant en matière de rendement, masse moléculaire et microstructure du polymère formé.

En nous fondant sur les valeurs respectives des taux de conversion et des viscosités intrinsèques mesurées dans les trois séries d'expériences que nous avons réalisées (Tab. IX, p.101), nous avons représenté graphiquement d'une part l'évolution du rendement en poly(hex-1-yne) en fonction du rapport molaire [Al] / [Fe] et d'autre part la variation de la viscosité intrinsèque de l'échantillon synthétisé en fonction de ce même rapport.

TABLEAU IX - Influence du rapport molaire [Al] / [Fe] sur le rendement de la polymérisation (Rdt) et sur la viscosité intrinsèque [η] du poly(hex-1-yne) synthétisé en présence des systèmes mixtes : $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$, $Fe(chc)_3$-$AlEt_3$ ou $Fe(naph)_3AlEt_3$[a,b)]

[Al] / [Fe]	Poly(hex-1-yne)					
	$Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$		$Fe(chc)_3$		$Fe(naph)_3$	
(mol / mol)	Rdt (poids-%)	[η] (ml. g^{-1})	Rdt (poids-%)	[η] (ml. g^{-1})	Rdt (poids-%)	[η] (ml. g^{-1})
0,5	77,2	11,5	-	-	-	-
1	84,7	16,0	47,2	16,9	57,0	10,3
2	89,4	21,4	60,0	24,7	67,0	12,1
3	75,4	17,2	68,3	24,3	74,0	15,7
5	56,7	16,1	59,2	23,1	64,5	18,2
7	45,0	12,1	52,7	19,8	45,1	16,0
10	38,6	10,8	41,5	19,8	34,3	11,2
20	38,0	9,5	40,0	14,3	32,0	10,2

a) Abréviations ou symboles, voir p.9.

b) Conditions opératoires : solvant : cyclohexane, temps de vieillissement du système amorceur : 1 h à 50°C ; durée de la polymérisation : 20 h à 25°C ; [hex-1-yne] = 0,7 mol. l^{-1} ; [Fe] = 1,15 mmol. l^{-1}.

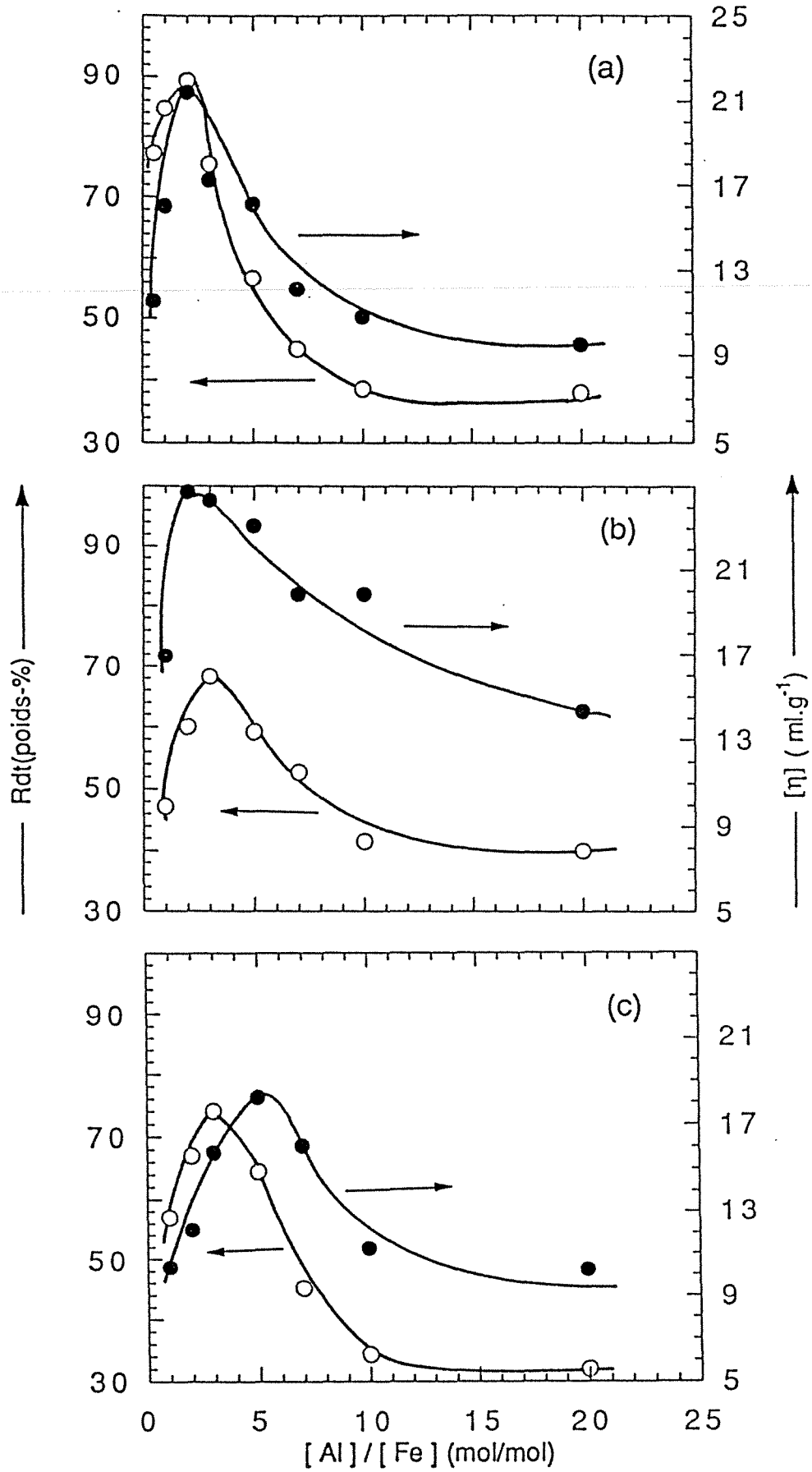


Figure 11 - Influence du rapport molaire [Al]/[Fe] sur le rendement de lapolymérisation (Rdt) et sur la viscosité intrinsèque ([η]) du poly(hex-1-yne) synthétisé en présence des systèmes mixtes : (a) $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$; (b) $Fe(chc)_3$-$AlEt_3$ (c) $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$.

Conditions expérimentales : voir note b) Tab. X , p. 101 .

L'examen de la figure 11(p.102) montre clairement que l'efficacité optimale des systèmes ou que la concentration des centres actifs dans le mileu réactionnel atteint un maximum lorsque le rapport molaire [Al] / [Fe] est égal à 2,3 et 3 respectivement pour $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$, $Fe(chc)_3$-$AlEt_3$ et $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$.

Ces résultats nous ont conduit à envisager la suite des réactions présentées ci-après pour tenter de représenter le mécanisme de formation d'intermédiaires réactionnels du type organoferrique (espèces alcoylées contenant une liaison Fe-C) susceptibles de jouer un rôle dans le déclenchement de la polymérisation.

$Fe(RCOO)_3 + AlEt_3$	$\longrightarrow$	$EtFe(RCOO)_2 + AlEt_2(RCOO)$	(i)
$EtFe(RCOO)_2 + AlEt_3$	$\longrightarrow$	$Et_2Fe(RCOO) + AlEt_2(RCOO)$	(ii)
$Et_2Fe(RCOO) + AlEt_3$	$\longrightarrow$	$FeEt_3 + AlEt_2(RCOO)$	(iii)

L'expérience à montré que les carboxylates de Fe (III) et $AlEt_3$ employés seuls sont dénués de toute activité, ce qui atteste de façon incontestable que seule l'association des deux composés organométalliques est à l'origine de l'amorçage de la réaction de polymérisation.

L'hypothèse de la formation de triéthylfer, $FeEt_3$, au cours de la réaction (iii) nous semble raisonnable, quand on se réfère aux travaux antérieurs de Champetier et Martinoff [16] qui ont proposé que le triphénylfer serait l'agent responsable de l'acte catalytique dans la polymérisation de l'acétylène en présence du système $FeCl_3$-C_6H_5MgBr. L'existence de tels sites réactifs pourrait être à l'origine ou tout du moins constituer l'une des causes de la formation quasi-instantanée d'un pseudo-gel dès l'introduction du monomère par suite de la croissance simultanée de trois chaînes polymères au départ d'un seul centre de propagation. Un mécanisme d'amorçage détaillé est envisagé à ce sujet dans le prochain chapitre (p.166).

Dès que le rapport molaire [Al] / [Fe] s'écarte de sa valeur optimale 2 ou 3 selon les combinaisons examinées, l'activité catalytique décroît rapidement à mesure que la proportion de $AlEt_3$ évolue. On note une tendance à la stabilisation pour chacun des trois amorceurs lorsque le quotient [Al] / [Fe] excède 10. Pour cette valeur et au-delà, les taux de conversion atteints à l'issue d'une durée de 20 h sont sensiblement comparables (35-40 %) pour les trois systèmes étudiés.

Bien que n'ayant pas d'interprétation définitive à proposer, nous pensons que la diminution concomitante du rendement et de la viscosité intrinsèque pourrait être attribuée, sur la base des travaux de Schen et coll. [17] relatifs à la polymérisation de l'acétylène par le système

$Ti(O\text{-}n\text{-}Bu)_4\text{-}AlEt_3$, à des réactions de désactivation des sites de propagation et à des processus de transfert aux dérivés organominéraux présents dans le milieu réactionnel notamment à $AlEt_3$ lorsqu'il est en excès, selon le mécanisme :

$$\text{Fe—P} + AlEt_3 \rightarrow \text{Fe-Et} + PAlEt_2 \qquad (\text{iv})$$

où P désigne une chaîne polymère en croissance.

I. 5.2 - Effet du temps de vieillissement du système amorceur

Sur la base des données fournies par Trepka et coll. [2] sur la polymérisation du hex-1-yne par le système amorceur $Fe(naph)_3\text{-}Al(i\text{-}Bu)_3$, nous avons reproduit des expériences comparables conduites en présence des trois combinaisons citées précédemment en faisant varier le temps de contact des deux composés organométalliques, appelé usuellement temps de vieillissement du système catalytique, avant addition du monomère. Ainsi tous les autres paramètres étant déterminés, on ajoute le monomère au catalyseur préformé pendant une durée variable et après un temps de polymérisation standard fixé à 24 heures, le milieu réactionnel est désactivé, puis le polymère récupéré.

En procédant de cette façon, nous avons abouti à des résultats expérimentaux, en termes de rendement et de viscosité intrinsèque, qui sont reportés dans le Tableau X(p.105) et rassemblés sur les graphes tracés dans la figure 12 (p.107).

TABLEAU X - Variations du rendement (Rdt) de la polymérisation et de la viscosité intrinsèque [η] du poly(hex-1-yne) formé en fonction du temps de vieillissement du système amorceur [a,b]

Temps de vieillissement (min)	Poly(hex-1-yne)					
	$Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$		$Fe(chc)_3$		$Fe(naph)_3$	
	Rdt (poids- %)	[η] (ml. g^{-1})	Rdt (poids-%)	[η] (ml. g^{-1})	Rdt (poids-%)	[η] (ml. g^{-1})
0	95,1	19,5	78,0	19,5	81,0	19,1
30	97,2	21,2	70,0	23,6	74,2	20,6
60	98,6	21,5	68,1	24,3	70,0	21,3
120	96,2	20,2	60,0	22,1	65,3	18,1
180	95,0	20,0	56,7	23,4	64,0	10,8

a) Abréviations ou symboles, voir p.9.

b) Conditions opératoires : solvant : cyclohexane ; température de vieillissement du système amorceur : 50°C ; durée de la polymérisation : 24 h à 25°C ; [hex-1-yne] = 0,7 mol. l^{-1} ; [Fe] = 1,15 mmol. l^{-1} ; rapport des concentrations molaires [Al] / [Fe] : $[AlEt_3]$ / $[Fe(CH_3CH_2CO_2)_3]$ = 2, $[AlEt_3]$ / $[Fe(chc)_3]$ = 3, $[AlEt_3]$ / $[Fe(naph)_3]$ = 3.

On constate à travers ces données que pour le système $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$, la variation du temps de vieillissement à 50°C n'exerce qu'une influence minime à la fois sur le rendement de la réaction et sur les masses moléculaires, tout du moins dans l'intervalle exploré (0-180 min). Ces résultats s'accordent avec ceux de Shen et coll. [18] concernant la polymérisation de l'acétylène en présence de divers complexes basés sur les métaux des terres-rares.

Il semble que d'une façon générale, pour les trois systèmes examinés, un compromis satisfaisant entre le taux de conversion et la viscosité intrinsèque soit réalisé lorsque le monomère est introduit après environ 1 heure de réaction entre le carboxylate de fer et le complexant aluminique.

L'examen des tracés 12 (b) et 12 (c) révèle que les deux systèmes $Fe(chc)_3$-$AlEt_3$ et $Fe(naph)_3$ - $AlEt_3$ ont un comportement sensiblement comparable et conduisent, contrairement au couple à base de propanoate à une production maximale en polymère, lorsque les deux réactifs organométalliques sont mélangés en présence du monomère. On note aussi que l'indice limite de viscosité est légèrement affecté par la variation du temps de vieillissement . Ces deux constatations vont dans le même sens que celles décrites par Schen et coll. [17] concernant la polymérisation de l'acétylène par le système amorceur classique $Ti(O\text{-}n\text{-}Bu)_4$-$AlEt_3$. La valeur de [η] est maximale lorsque le temps de vieillissement du complexe amorceur est ajusté à 1 heure (Tab. X, p.105 et Fig. 12, p.107).

Compte tenu de l'ensemble de ces résultats, ont peut s'interroger sur les raisons qui font que l'activité polymérisante des deux couples $Fe(chc)_3$-$AlEt_3$ et $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$, provoquent simultanément une diminution du rendement et un accroissement de la viscosité intrinsèque du poly(hex-1-yne) formé avant 1 heure de temps de contact des deux constituants organométalliques générateurs des centres de propagation. Ce fait expérimental peut-être interprété d'après Shen et coll. [18] par la formation d'un milieu très visqueux (pseudo-gel) au départ de la polymérisation qui selon toute vraisemblance pourrait limiter la diffusion des espèces propageantes, et de ce fait réduire l'efficacité globale du système amorceur, tout en contribuant à un accroissement de la longueur moyenne des chaînes macromoléculaires.

Afin de tenter de rendre compte au mieux des processus de formation et de décomposition des centres actifs, nous avons représenté dans la figure 13 (p.110), l'évolution de l'inverse de la constante apparente de vitesse de polymérisation (k_{ap}) en fonction du temps de vieillissement du système amorceur. Ces résultats ont été obtenus selon l'analyse suivante :

Au plan cinétique, il est bien connu que d'une façon générale, le cas de la polymérisation Ziegler-Natta est particulièrement délicat à étudier car dans le milieu réactionnel coexistent de nombreuses espèces chimiques parmi lesquelles une ou plusieurs, dont les réactivités respectives peuvent être très différentes, sont capables d'amorcer la polymérisation. Cette situation se traduit

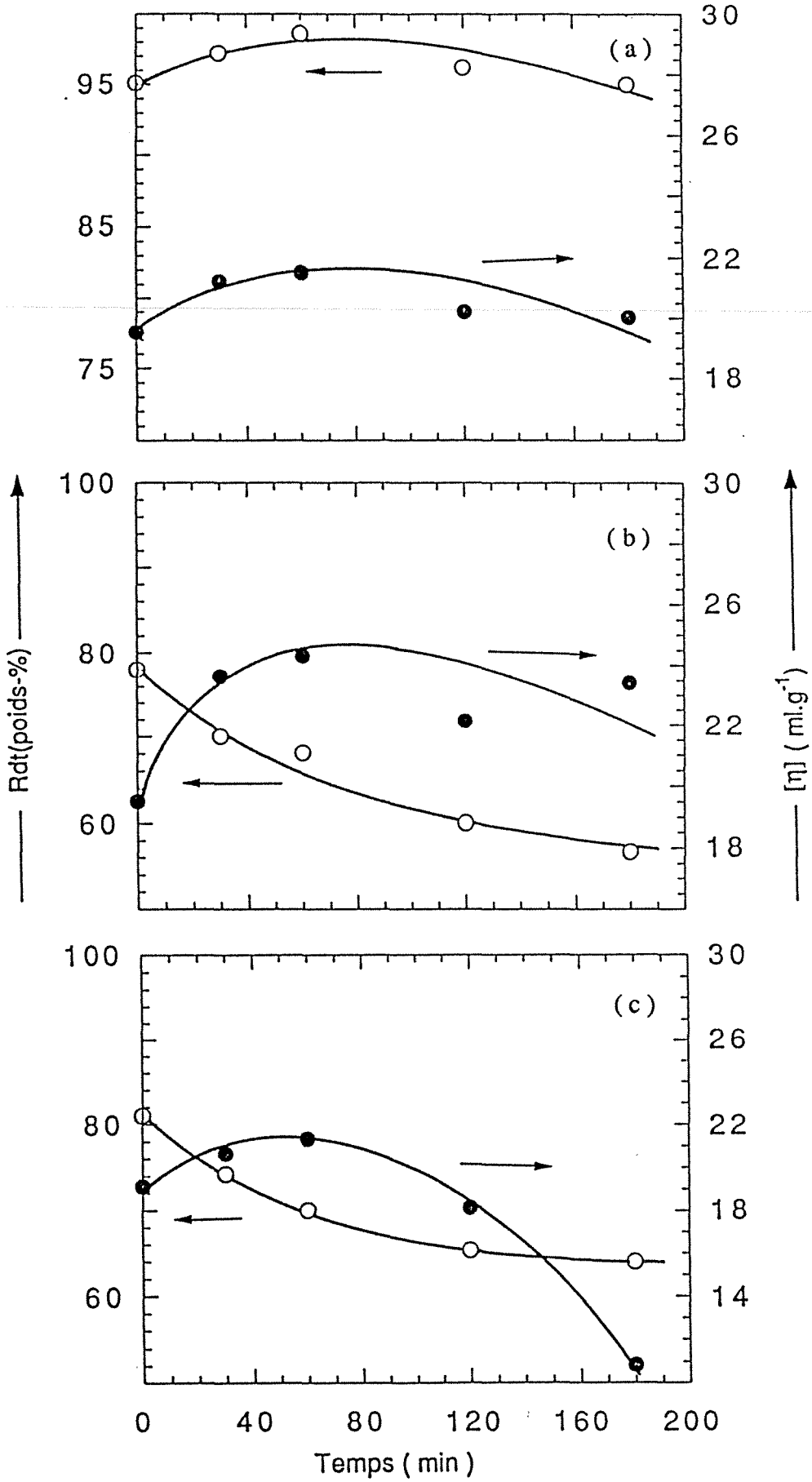


Figure 12 - Evolutions du rendement (Rdt) et de la viscosité intrinsèque ([η]) du poly(hex-1-yne) en fonction du temps de vieillissement du système amorceur utilisé : (a) $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$; (b) $Fe(chc)_3$-$AlEt_3$; (c) $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$.
Conditions expérimentales voir note b) Tab. X , p. 105.

notamment par un indice de polymolécularité important pour les polymères élaborés par ce procédé, en particulier en phase hétérogène.

Compte tenu de la complexité des systèmes, pour obtenir des renseignements sur la nature des espèces actives, il est donc le plus souvent indispensable d'opérer par voie indirecte et d'établir le maximum de corrélations possibles entre les résultats fournis par la polymérisation et les conditions de préparation de l'amorceur ainsi qu'avec toutes autres données accessibles à l'expérimentation.

La vitesse de propagation pour une réaction de polymérisation sous l'action des complexes des métaux de transition s'exprime selon l'équation générale :

$$R_p = k_p\,[C^*]\,[M] \qquad (1)$$

où k_p est la constante de vitesse globale et [C*] représente la concentration de tous les sites actifs.

L'hypothèse d'un régime quasi-stationnaire qui postule que la vitesse de disparition des centres propageants est égale à leur vitesse de formation conduit à :

$$[C^*] = \text{constante}$$

On définit alors une constante apparente de vitesse selon la relation :

$$k_{ap} = k_p\,[C^*] \qquad (2)$$

qui peut-être utilisée pour établir une nouvelle expression de la vitesse de consommation du monomère :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_{ap}[M] \qquad (3)$$

Il est clair que dans la mesure ou k_{ap} est en fait le produit d'un invariant cinétique k_p par la concentration en centres actifs, l'évolution de ce paramètre donne, à un facteur près, celle de la population des sites de polymérisation C* dispersés au sein du mélange réactionnel juste avant l'introduction du monomère.

La valeur numérique de k_{ap} est déterminée par intégration de l'équation (3), selon la formulation :

$$\mathrm{Ln}\frac{[M]_0}{[M]} = k_{ap}.t \qquad (4)$$

qui se transforme en :

$$k_{ap} = \frac{1}{t}\mathrm{Ln}\frac{1}{1-\mathrm{Rdt}} \qquad (5)$$

expression dans laquelle t et Rdt désignent respectivement la durée de polymérisation et le taux de conversion en polymère finalement atteint, défini par la relation :

$$\mathrm{Rdt} = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \qquad (6)$$

où $[M]_o$ et [M] sont les concentrations initiales et finales du monomère polymérisé.

En traitant par l'équation (5), les données analytiques (durée de la polymérisation, temps de vieillissement du système amorceur, rendement de la réaction déterminé par gravimétrie) reportées dans le Tableau X(p.105), nous avons abouti à des résultats qui ont été rassemblés sur les tracés reproduits dans la figure 13 (p.110) et dont l'examen nous a conduit aux conclusions suivantes :

- Pour chacun des trois systèmes amorceurs examinés, la désactivation des sites réactifs obéit à une loi cinétique du second ordre.

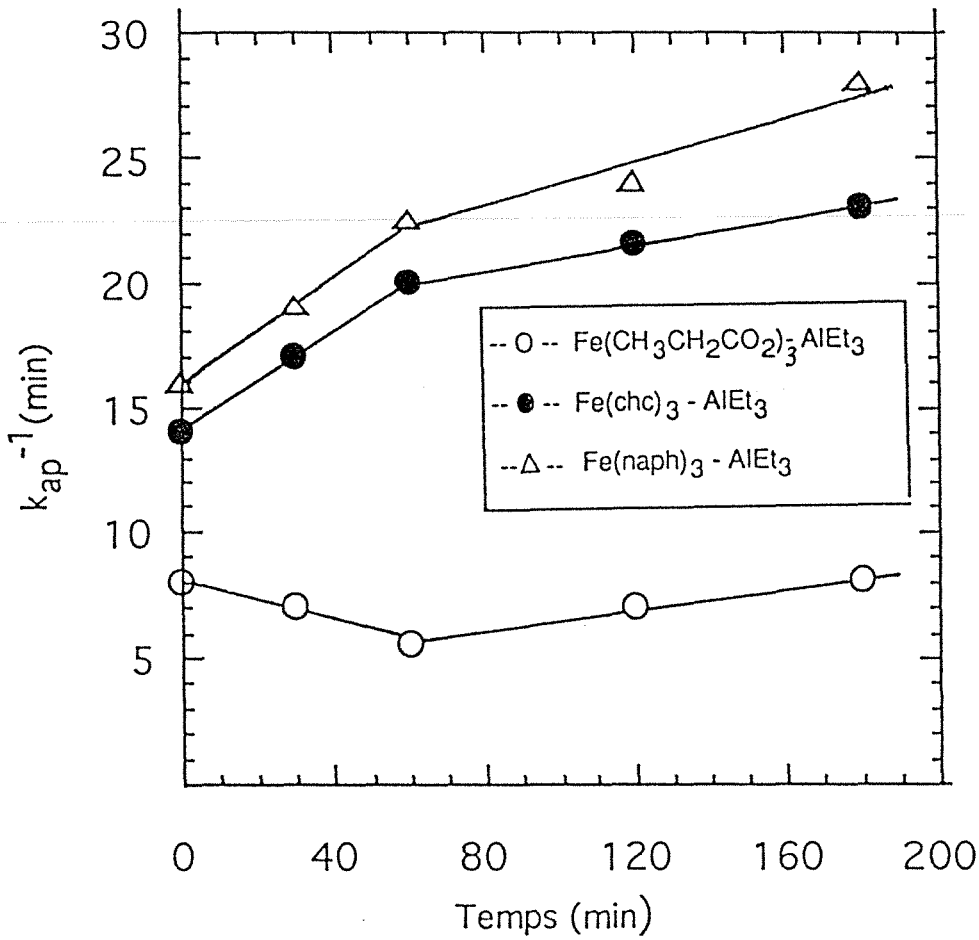


figure 13 - Mise en évidence de la désactivation des centres actifs selon un processus bimoléculaire : variation de l'inverse de la constante apparente de vitesse de polymérisation du hex-1-yne, déterminée par gravimétrie selon l'équation (5) en fonction de vieillissement du système amorceur .
Conditions expérimentales : voir note b) Tab. X, p. 105.

En effet dans le cas général une réaction qui admet un ordre n au cours du temps est caractérisée par une vitesse instantanée qui s'exprime selon la relation :

$$R = -\frac{d[C^*]}{dt} = k[C^*]^n \qquad (7)$$

dans laquelle $[C^*]$, t et k sont respectivement la concentration instantanée de l'espèce C^* impliquée (centre actif en l'occurrence), le temps (durée de vieillissement du système) et la constante de vitesse de la réaction.

L'intégration de cette relation pour un exposant n différent de 0 et 1 conduit à la relation :

$$[C^*]^{1-n} - [C^*]_0^{1-n} = (n-1)k.t \qquad (8)$$

qui pour n= 2 se transforme en une équation du type :

$$\frac{1}{[C^*]} = k.t + \frac{1}{[C^*]_0} \qquad (9)$$

correspondant aux tracés rectilignes représentés dans la figure 13(p.)

• Dans le cas du système mixte $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$, il est clair que la concentration des centres actifs est maximale après une période de temps de 60 min (valeur minimale de k_{ap}) où l'activité de l'amorceur est optimale (Tab. X, p.105; Fig. 13, p.110). Ensuite il se produit une désactivation selon un mécanisme bimoléculaire.

• En revanche la situation est différente, en ce qui concerne l'évolution des deux autres systèmes examinés. En effet l'allure des diagrammes correspondants est révélatrice d'une désactivation continue des centres de croissance qui s'opère toutefois en deux phases successives

distinctes. La seconde qui intervient lorsque la durée de réaction des deux réactifs organominéraux excède 60 min est caractérisée par une cinétique ralentie. Ce dernier phénomène, plus marqué dans le cas du couple $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$, se manifeste notamment au plan expérimental par une décroissance moins rapide du taux de conversion (voir Fig. 12, p.107).

I. 5.3 - Effet de la concentration en amorceur

La "gélification" du milieu réactionnel dès l'introduction du hex-1-yne dans la solution du complexe organométallique, nous a conduit à étudier l'influence que la concentration globale en amorceur peut exercer sur le taux de conversion de la réaction et la viscosité intrinsèque du polymère formé.

Pour examiner cette question, nous avons conduit la polymérisation, en modifiant de façon progressive le titre en sel ferrique dans les limites 0,05 à 11,5 mmol. l^{-1} (multiplication par un facteur 230) tout en maintenant constant le rapport des concentrations molaires [Al] / [Fe] ajusté à la valeur optimale déterminée précédemment pour chacun des trois systèmes étudiés.

Les pointés analytiques que nous avons obtenus, sont reportés dans le Tableau XI (p.113) et présentés sous forme graphique dans la figure 14 (p.114).

TABLEAU XI - Variations du rendement de la polymérisation (Rdt) et de la viscosité intrinsèque [η] du poly(hex-1-yne) en fonction de la concentration en amorceur [a,b]

	Poly(hex-1-yne)					
Fe	$Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$		$Fe(chc)_3$		$Fe(naph)_3$	
(mmol. l^{-1})	Rdt (%-poids)	[η] (mol. g^{-1})	Rdt (%-poids)	[η] (ml. g^{-1})	Rdt (%-poids)	[η] (ml. g^{-1})
0,050	36,5	31,5	35,2	31,8	37,3	31
0,115	63,2	27,0	55,0	25,0	60,0	25,0
1,150	81,0	24,2	66,5	22,0	71,4	20,0
11,500	100	19,5	94,3	15,3	98,7	15,3

a) Abréviations ou symboles, voir p.9.

b) Conditions expérimentales : solvant : cyclohexane ; temps de vieillissement du système amorceur 1 h à 50°C ; durée de polymérisation : 24 h à 25°C ; [hex-1-yne] = 0,7 mol. l^{-1} ; rapport des concentrations molaires [Al]/[Fe] : $[AlEt_3]$ / $[Fe(CH_3CH_2CO_2)_3]$ = 2, $[AlEt_3]$ / $[Fe(chc)_3]$ = 3, $[AlEt_3]$ / $[Fe(naph)_3]$ = 3.

L'examen de ces derniers, permet de dégager les remarques qui suivent :

- Le rendement de la polymérisation et la viscosité intrinsèque du poly(hex-1-yne) évoluent avec la concentration en amorceur d'une façon tout à fait comparable pour les trois systèmes utilisés. Il convient de noter que le taux de conversion est proportionnel au logarithme de la concentration en sel de fer.

- On constate que dans tout l'intervalle de concentration exploré le taux de conversion de la réaction et la viscosité intrinsèque du polymère formé sont des fonctions respectivement croissante et décroissante du titre en amorceur.

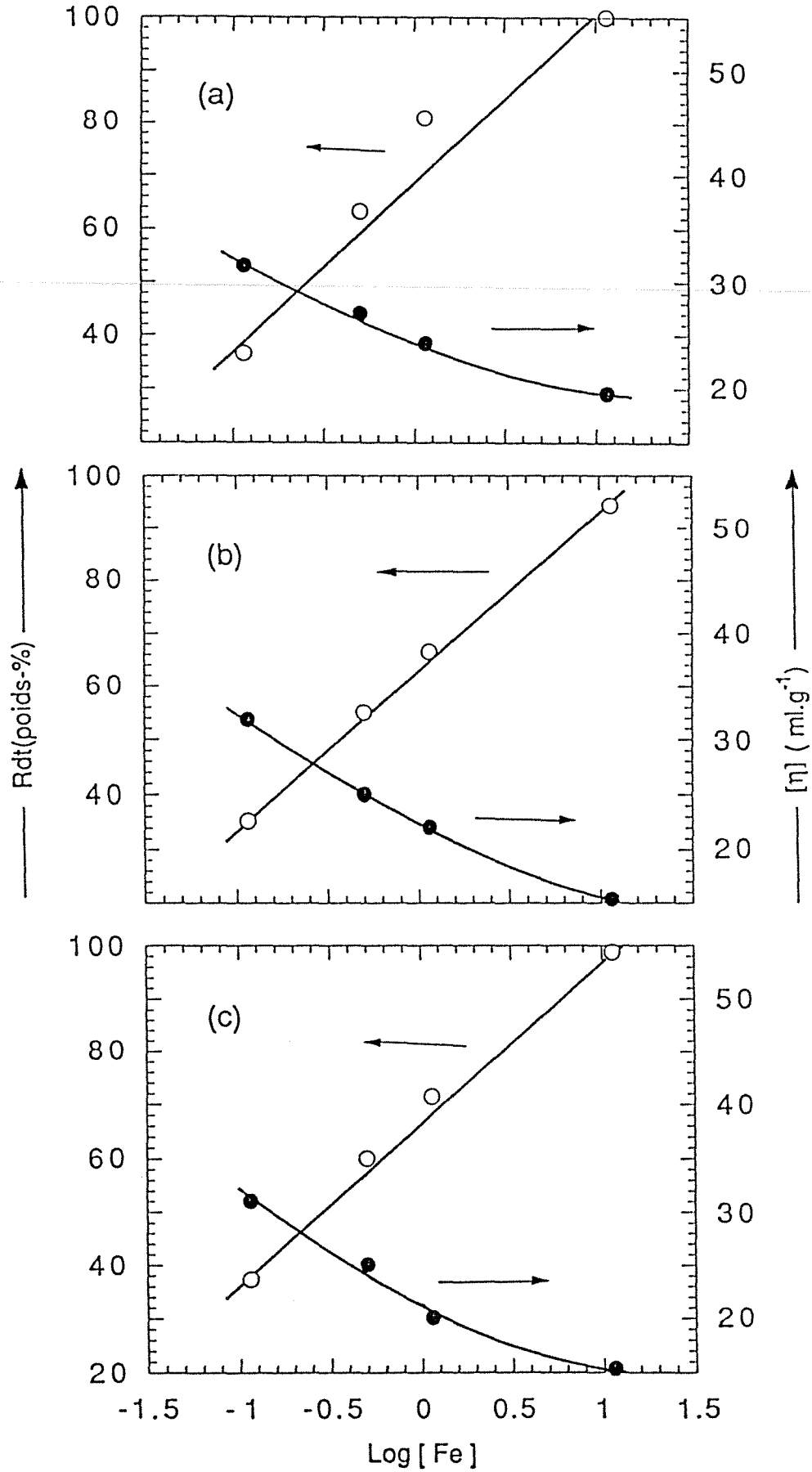


Figure 14 - Variations du rendement (Rdt) et de la viscosité intrinsèque ([η]) du poly(hex-1-yne) en fonction de la concentration en carboxylate de Fe(III) : (a) Fe(CH3CH2CO2)3-AlEt3; (b) Fe(chc)3-AlEt3; (c) Fe(naph)3-AlEt3 .
Conditions experimentales : voir note b) Tab. XI, p. 113.

Si la seconde observation corrobore les résultats obtenus à l'issue de travaux du même type conduit sur la polymérisation de l'acétylène, il n'en est pas de même de la première [17,18]. En effet les études en question ont montré que le rendement en polyacétylène récupéré passait par un maximum pour décroître ensuite lorsque la quantité de dérivé de métal de transition augmentait.

Pour rendre compte de ce phénomène, il a été envisagé [18] que les centres actifs pourraient se trouver piégés au départ de la polymérisation, par enkystement dans la charge polymérisante d'autant plus visqueuses (pseudo-gel) que la concentration en amorceur est élevée.

- Il apparaît sur la base des données obtenues que l'effet qui résulte de la variation de la concentration du sel ferrique est pratiquement indépendant, pour les trois systèmes envisagés, de la nature de l'anion compensateur carboxylate associé au cation Fe^{3+}.

I.5.4 - Influence de la température de polymérisation

L'effet de la température sur la polymérisation de l'acétylène et de ses homologues supérieurs par des amorceurs du type Ziegler-Natta, a fait l'objet de nombreuses investigations. Parmi ces travaux, on retiendra notamment :

- La contribution de Schen et coll. [17], sur la polymérisation de l'acétylène conduite entre - 78°C et 70°C sous l'action du système $Ti(O\text{-}n\text{-}Bu)_4\text{-}AlEt_3$, qui ont montré que le rendement et la masse moléculaire passent par un maximum à environ 20°C.

- Le même type d'observation a été faite par Shen et coll. [18] qui , en utilisant comme amorceur le bis(2-éthylhexyl)phosphate de néodyme [$Nd(P_{204})3$] combiné à $AlEt_3$, ont trouvé une température optimale correspondant à 30°C.

- Par ailleurs Masuda et coll. [10] en polymérisant le but-1-yne en présence des systèmes $Fe(acac)_3\text{-}AlEt_3$ ou $Ti(O\text{-}n\text{-}Bu)_4\text{-}AlEt_3$ ont constaté que le taux de conversion de la polymérisation et la masse moléculaire du poly(but-1-yne) obtenu augmentent simultanément avec l'élévation de la température lorsque celle-ci est comprise entre - 78°C et 0°C.

Dans notre travail, nous avons apprécié l'influence exercée par la température de polymérisation sur les taux de conversion et les viscosités intrinsèques en opérant à six températures différentes variant de -20°C et + 50°C, les autres paramètres de la réaction étant fixés à leur valeur optimale.

En examinant les données numériques (Tab.XII) et la distribution des pointés expérimentaux (Fig.15,p. 117) qui correspondent aux deux grandeurs étudiées, on constate que la viscosité intrinsèque varie notablement avec la température (multipliée par un facteur voisin de 2,3 ou 4 suivant les systèmes amorceurs).

Par ailleurs le taux de conversion en polymère évolue très nettement et de façon sensiblement comparable pour les trois complexes Ziegler-Natta étudiés, en présentant une croissance quasi-linéaire tant que la température reste négative, suivie d'une stabilisation, voire d'une légère diminution au delà. Ce type de comportement est tout à fait analogue, dans ce domaine de température, à celui que les auteurs précédemment cités ont rapporté.

TABLEAU XII - Variations du rendement de la polymérisation (Rdt) et de la viscosité intrinsèque [η] du poly(hex-1-yne) en fonction de la température [a,b]

Température	Poly (hex-1-yne)					
	$Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$		$Fe(chc)_3$		$Fe(naph)_3$	
(°C)	Rdt (poids-%)	[η] (ml. g^{-1})	Rdt (poids-%)	[η] (ml. g^{-1})	Rdt (poids-%)	[η] (mol. g^{-1})
- 20	42,2	15,2	42,7	12,4	48,0	12,1
- 10	65,1	17,2	56,0	17,7	70,0	15,9
0	75,0	19,1	65,0	21,9	79,1	17,0
+ 10	85,3	19,7	65,0	27,1	77,2	21,9
+ 25	88,7	21,4	67,0	30,0	74,0	23,2
+ 50	83,5	29,5	68,0	45,0	70,1	37,6

a) Abréviations ou symboles , voir, p.9.

b) Conditions opératoires : solvant : cyclohexane, temps de vieillissement du système amorceur : 1 h à 50°C ; durée de polymérisation : 24 h ; [hex-1-yne] = 0,7 mol. l^{-1}, [Fe] = 1,15 mmol. l^{-1} ; rapport des concentrations molaires : $[AlEt_3] / [Fe(CH_3CH_2CO_2)_3] = 2$ $[AlEt_3] / [Fe(chc)_3] = 3$ et $[AlEt_3] / [Fe(naph)_3] = 3$.

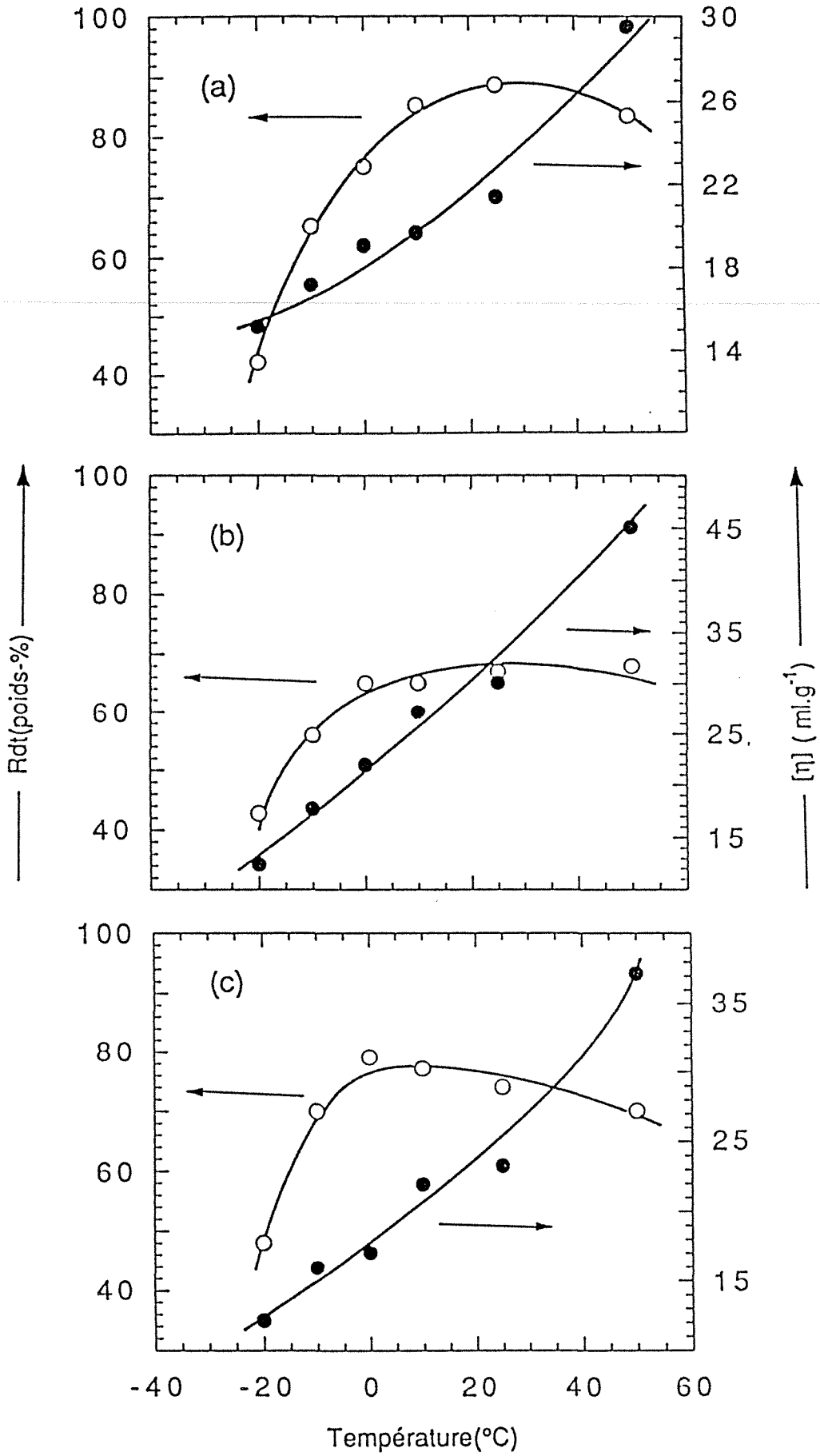


Figure 15 - Variations du rendement (Rdt) et de la viscosité intrinsèque ([η]) du poly(hex-1-yne) en fonction de la température, système amorceur : (a) Fe(CH3CH2CO2)3-AlEt3; (b) Fe(chc)3-AlEt3; (c) Fe(naph)3-AlEt3 .
Conditions experimentales : voir note b) Tab. XII, p. 116.

Il est évident que nous ne possédons pas suffisamment d'éléments pour interpréter de façon détaillée ces faits expérimentaux. Néanmoins on peut toutefois supposer que l'augmentation de la viscosité dans tout l'intervalle exploré et la stabilisation de la valeur du rendement au delà de 0°C, soient liées à une désactivation progressive des sites de polymérisation avec l'élévation de la température.

En outre il convient de rappeler que dans ces réactions, il se forme une quantité considérable de "gel", notamment aux basses températures. De ce fait on peut envisager que le milieu polymérisant "gélifié" constitue une barrière physique qui bloque en quelque sorte la réaction, en piégeant d'une part les centres catalytiques et en freinant d'autre part la diffusion des particules de monomère.

I. 5.5 - Influence de la durée de polymérisation : étude cinétique

Pour étudier cette question, les expériences ont été reproduites avec les trois systèmes amorceurs examinés, en choisissant pour chacun d'eux les données optimales déterminées auparavant et en fixant la température de la polymérisation à 25°C.

Les résultats analytiques présentés dans le Tableau XIII (p.119) et portés sous forme graphique dans la figure 16 (p.120) résument l'influence exercée par le temps sur la polymérisation du hex-1-yne en matière de taux de conversion et d'indice limite de viscosité.

Il apparaît que le sens de l'évolution du rendement est comparable à celui qui caractérise la viscosité intrinsèque du produit formé.

L'examen attentif des tracés reportés dans la figure 16 (P.120) indique que la cinétique de la réaction est plus rapide lorsque celle-ci est déclenchée par la combinaison $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$. Il suffit pour s'en convaincre de comparer le profil des trois diagrammes qui décrivent l'accroissement du taux de conversion dans l'intervalle compris entre 0 et 20 heures.

Les valeurs atteintes à l'issue de cette durée sont 92,5 %, 67,2 % et 74 % respectivement en présence des systèmes $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$, $Fe(chc)_3$-$AlEt_3$ et $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$ (Tab. XIII, p.119).

Les viscosités intrinsèques des polymères obtenus par les deux couples $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$ et $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$ sont identiques après 20 heures de réactions : $[\eta] = 20$ ml. g^{-1}. Dans les mêmes conditions de polymérisation, le couple $Fe(chc)_3$-$AlEt_3$ conduit en revanche à un poly(hex-1-yne) caractérisé par une viscosité supérieure : $[\eta] = 29$ ml. g^{-1}.

TABLEAU XIII - Variations du rendement de la polymérisation (Rdt) et de la viscosité intrinsèque [η] du poly(hex-1-yne) en fonction du temps [a,b].

	Poly(hex-1-yne)					
temps	$Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$		$Fe(chc)_3$		$Fe(naph)_3$	
(h)	Rdt (poids-%)	[η] (ml. g^{-1})	Rdt (poids-%)	[η] (ml. g^{-1})	Rdt (poids-%)	[η] (ml. g^{-1})
3	30,0	4,4	16,0	8,3	20,0	3,5
6	50,0	5,7	31,1	12,5	37,0	5,2
9	67,2	10,8	40,0	16,7	47,0	8,6
20	92,5	20,1	67,2	29,0	74,0	20,0
30	98,0	25,6	77,7	36,5	87,0	26,7
48	100	33,6	88,3	47,7	98,0	30,6

a) Abréviations ou symboles, voir p.9.

b) Conditions opératoires : solvant : cyclohexane ; temps de vieillissement du système amorceur : 1h à 50°C ; température de polymérisation : 25°C ; [hex-1-yne] = 0,7 mol. l^{-1} ; [Fe] = 1,15 mmol. l^{-1} ; rapport des concentrations molaires : $[AlEt_3]$ / $[Fe(CH_3CH_2CO_2)_3]$ = 2, $[AlEt_3]$ / $[Fe(chc)_3]$ = 3 et $[AlEt_3]$ / $[Fe(naph)_3]$ = 3.

Afin de décrire nos résultats en terme de vitesse de polymérisation nous avons calculé, en utilisant les données reportées dans le Tableau XIII , la variation de la vitesse de consommation du monomère en fonction du temps que nous avons reportée sous forme graphique dans la figure 17A (p.122).

L'examen de ces tracés met en évidence que pour les trois systèmes amorceurs, la vitesse de propagation (R_p) présente deux phases distinctes :

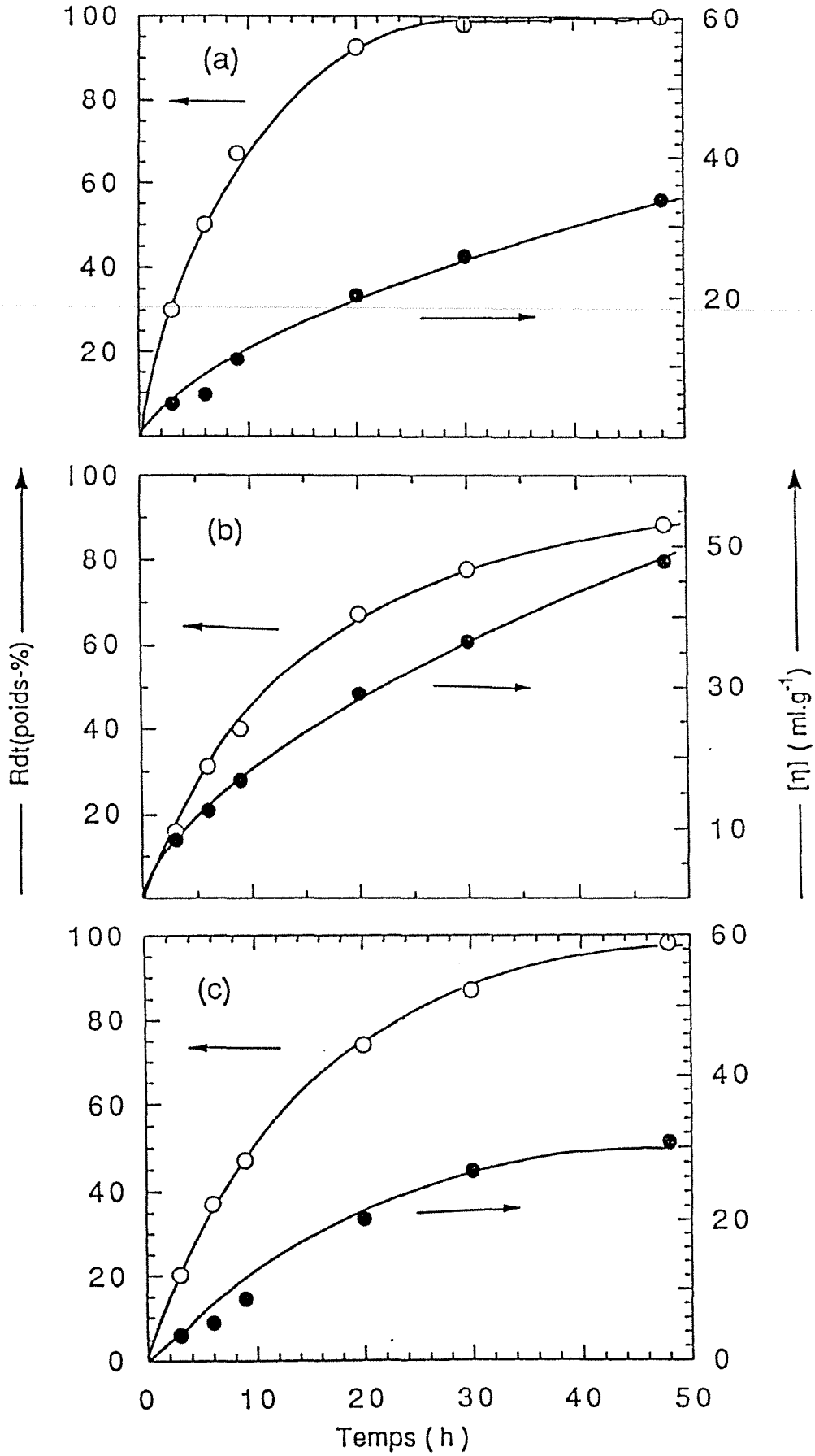


Figure 16 - Variations du rendement (Rdt) et de la viscosité intrinsèque ([η]) du poly(hex-1-yne) en fonction du temps, système amorceur : (a) Fe(CH3CH2CO2)3-AlEt3; (b) Fe(chc)3-AlEt3; (c) Fe(naph)3-AlEt3 . Conditions experimentales : voir note b) Tab. XIII, p. 119.

- Juste après addition du monomère, on observe une première étape "rapide" qui se prolonge jusqu'à environ 20 heures de polymérisation.

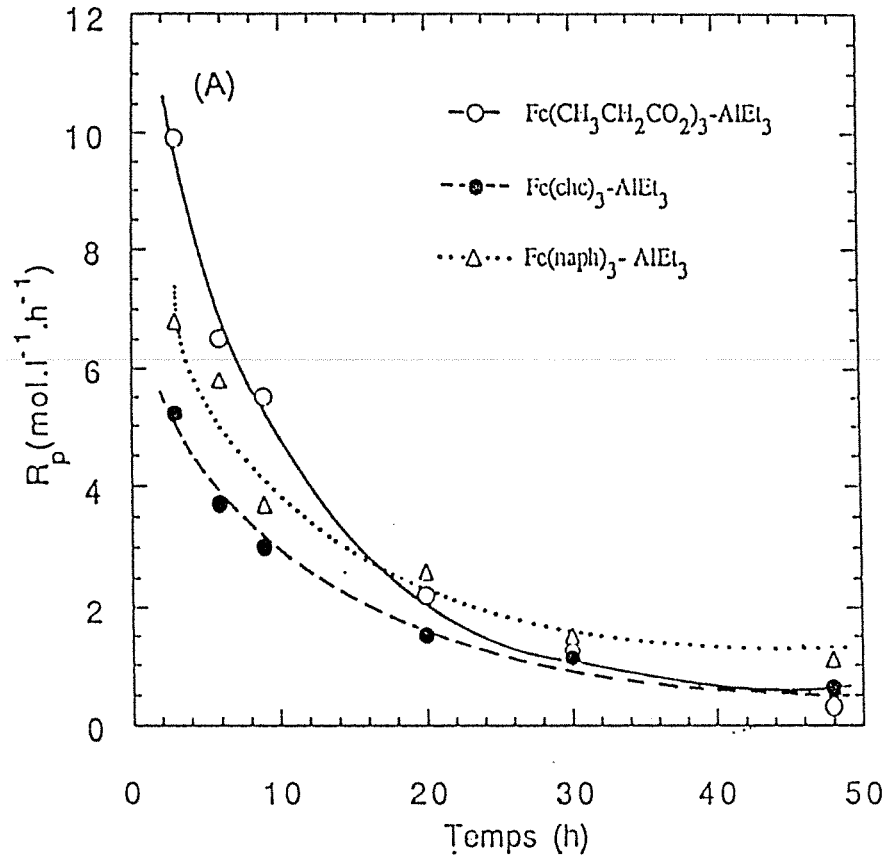
- Ensuite une seconde étape plus lente qui conduit à un rendement quasi-quantitatif variant entre 90 et 100 % selon l'amorceur utilisé (Tab. XIII, p.119).

Sur la base de travaux antérieurs [17] portant sur le comportement de l'acétylène polymérisé en présence du système $Ti(O\text{-}n\text{-}Bu)_4\text{-}AlEt_3$, nous pensons par analogie qu'au cours de la première phase la diffusion des particules de monomère vers les sites actifs est très aisée, ce qui favorise la vitesse de croissance des chaînes macromoléculaires. En revanche dans la seconde phase, les molécules de monomère dont la concentration a alors fortement diminué doivent par ailleurs diffuser beaucoup plus difficilement à travers le milieu réactionnel dont la viscosité s'accroît considérablement (gélification) avec l'avancement de la réaction.

Finalement nous avons entrepris de déterminer les constantes cinétiques de vitesse de propagation qui caractérisent chacun des trois systèmes amorceurs envisagés.

Pour y parvenir, nous avons traité nos résultats expérimentaux (Tab. XIII, p.119) par l'équation (5) et abouti ainsi à des tracés parfaitement rectilignes passant par l'origine des axes (Fig. 17B, p.122) dont le positionnement par régression linéaire nous a conduit aux valeurs des constantes de vitesse recherchées qui ont été rassemblées pour comparaison dans le Tableau XIV (p.123).

Ces résultats confirment les observations précédentes concernant l'efficacité largement supérieure du complexe mixte impliquant le propanoate ferrique.



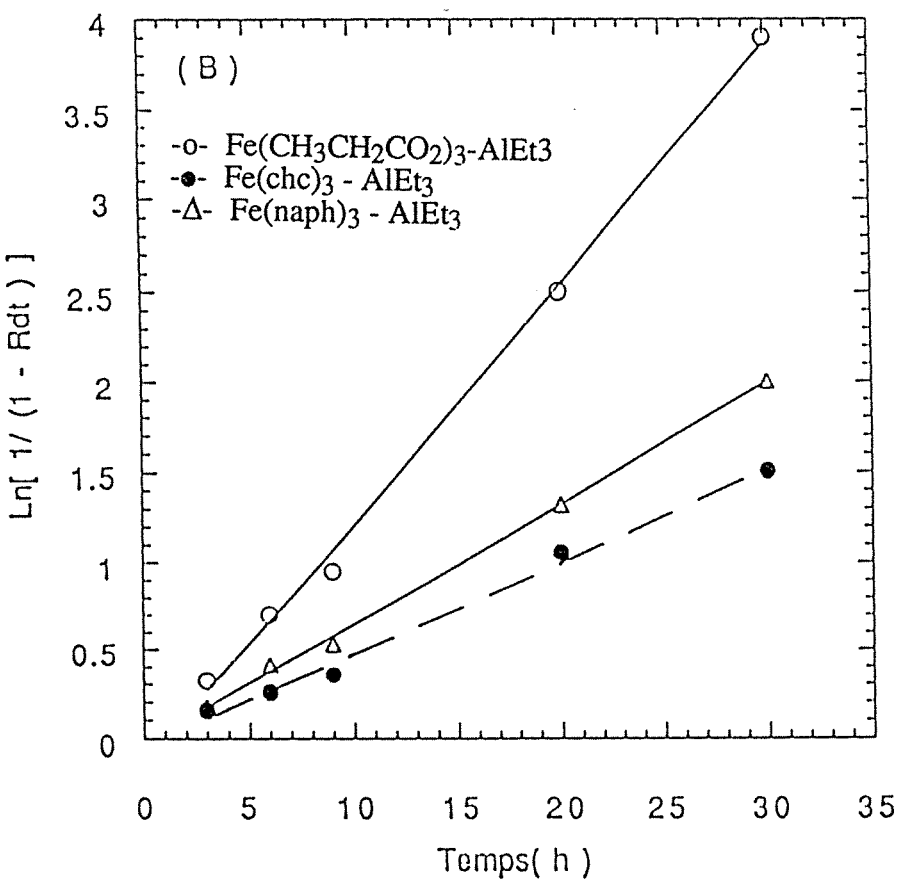


Figure 17 - Etude de la cinétique de polymérisation du hex-1-yne:
(A)- Vitesse de propagation en fonction du temps,
(B) - Retation entre le taux de conversion en polymère (Rdt) et la durée de polymérisation.

TABLEAU XIV - Constantes de vitesse apparentes de propagation (k_{ap}) déterminées par gravimétrie pour la polymérisation du hex-1-yne déclenchée par un système bimétallique de Ziegler-Natta associant $AlEt_3$ et un carboxylate de Fe (III) [a,b]

Système amorceur	k_{ap} x 10^4 (s^{-1})	Facteur de corrélation linéaire
$Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$	4,53	0,998
$Fe(naph)_3$-$AlEt_3$	2,45	0,999
$Fe(chc)_3$-$AlEt_3$	1,80	0,996

a) Abréviations ou symboles,voir p.9.

b) Conditions expérimentales : voir note b), Tab. XIII, p.119.

I. 6 - COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS

Dans cette première partie de notre travail, nous nous étions fixé comme objectif d'effectuer la synthèse d'échantillons de poly(hex-1-yne) de haute masse moléculaire, avec un rendement élevé.

A l'issue de nos investigations bibliographiques sur la polymérisation des alcynes, notre attention a été plus particulièrement retenue par les travaux de Trepka et coll. [1] dont la contribution a porté sur la polymérisation de divers alcynes monosubstitués sous l'action d'un amorceur mixte soluble à base de Fe (III), en l'occurrence le système $Fe(naph)_3$-$Al(i\text{-}Bu)_3$.

Bien que douée d'une très haute activité catalytique, cette combinaison bimétallique ou son homologue impliquant $AlEt_3$ présente toutefois l'inconvénient majeur de conduire à un matériau très hétérogène en masse moléculaire, caractérisé par un indice de polymolécularité voisin de 17.

En conséquence, il nous a semblé intéressant de reprendre plus en détail l'étude de la polymérisation des dérivés acétyléniques terminaux en présence de carboxylate de Fe (III) en faisant varier la nature (structure et taille) du contre-ion associé au métal de transition, pour en observer les effets sur le déroulement de la polymérisation et les caractéristiques des produits récupérés.

A cette fin, nous avons dans un premier temps reproduit les expérimentations de Trepka et coll., avec le hex-1-yne choisi comme monomère-type, puis ensuite remplacer $Al(i\text{-}Bu)_3$ par $AlEt_3$ et substitué l'anion naphténate par un anion carboxylate soit aliphatique de formule générale $CH_3(CH_2)_nCO_2^-$ dans laquelle n varie de 1 à 18, soit alicyclique du type cyclohexanecarboxylate ou encore aromatique du type benzoate.

L'expérience a montré, que les meilleures performances sont imputables, dans la série des carboxylates aliphatiques, au propanoate de fer $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$ et dans le cas des anions cycliques au cyclohexanecarboxylate de fer $Fe(chc)_3$ dont il convient de noter que l'activité polymérisante est très nettement supérieure à celle caractérisant l'heptanoate de fer qui présente la même formule brute.

L'étude des spectres IR et de RMN^{1}H ou ^{13}C a permis d'une part de confirmer la microstructure polyénique des échantillons de poly(hex-1-yne) élaborés en présence des complexes de Fe (III) et d'autre part de doser avec précision les fréquences respectives des unités monomères liées en configuration *cis* (15 %) ou *trans* (85 %)dans l'enchaînement. En outre l'examen des tracés enregistrés en spectrophotométrie électronique UV-visible a fourni un indice

du degré de polyconjugaison des polymères synthétisés et mis clairement en évidence que parmi les carboxylates de fer utilisés, le propanoate conduit à des enchaînements où la délocalisation électronique semble la plus favorisée.

L'analyse des données fournies par le couplage en ligne de la chromatographie par exclusion stérique et de la diffusion laser aux petits angles a révélé que les poly(hex-1-ynes) produits par les deux systèmes $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$ et $Fe(chc)_3$-$AlEt_3$ sont caractérisés par des masses moléculaires qui peuvent être assez élevées ($\overline{M}_n \approx 6.10^4$ g.mol^{-1}) et un indice de polymolécularité "relativement étroit" inférieur à 3.

Après avoir identifié parmi les sels de Fe (III) examinés, trois réactifs doués d'une haute activité catalytique (en l'occurrence les propanoate, cyclohexanecarboxylate et naphténate) nous nous sommes attachés pour chacun d'eux à examiner en détail l'influence respectivement exercée par les divers paramètres expérimentaux (rapport molaire [Al] / [Fe], temps de vieillissement du complexe amorceur, concentration globale en amorceur, température et durée de polymérisation) qui sont bien connus pour agir sur le déroulement de la polymérisation et déterminer les caractéristiques des polymères formés.

Nous avons constaté à travers ces études les faits essentiels suivants :

- La valeur optimale du rapport molaire [Al] / [Fe] est égale à 2 pour le couple $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$ et à 3 pour les deux autres combinaisons examinées.

- Le temps de vieillissement du complexe amorceur, dont la désactivation procède selon un mécanisme bimoléculaire, affecte simultanément le rendement de la réaction et la viscosité intrinsèque du poly(hex-1-yne) formé: le meilleur compromis semble atteint lorsque les deux composés organométalliques réagissent préalablement durant 1 h à 50°C avant l'introduction du monomère.

- La baisse de la concentration globale en amorceur contribue à l'augmentation de la viscosité intrinsèque du polymère et à la diminution du rendement de la réaction.

- Les rendements et les viscosités intrinsèques sont particulièrement sensibles à la variation de la température : dans l'intervalle compris entre - 20°C et 0°C, le rendement en polymère augmente très rapidement et de façon quasi-linéaire avec la température pour ensuite se stabiliser voire même diminuer légèrement au delà. En revanche la viscosité croît dans tout le domaine de température exploré (- 20°C, + 50°C).

- L'expérience a montré que pour les trois systèmes examinés, le temps optimum de polymérisation à 25°C permettant de produire avec un rendement élevé, un poly(hex-1-yne) de masse moléculaire relativement haute, était voisin de 48 heures. L'évolution des viscosités intrinsèques en fonction de la durée de réaction est comparable à celle trouvée pour les rendements

Finalement il est apparu que le couple $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$ constitue le système amorceur le plus performant.

- Au plan cinétique, la propagation obéit à une loi d'ordre 1 par rapport à la concentration en monomère.

Compte tenu des considérations qui précèdent nous avons retenu pour la suite de notre travail, concernant la polymérisation d'autres alcynes monosubstitués, les conditions opératoires énumérées dans l'encadré qui suit et que nous considérons comme les mieux appropriées pour aboutir au compromis le plus satisfaisant entre le rendement et la viscosité intrinsèque du polymère récupéré.

Polymérisation des alcynes monosubstitués par un système Ziegler-Natta du type carboxylate de Fe (III) - $AlEt_3$:

- Monomère : concentration initiale variant entre 0,5 et 2 mol. l^{-1}
- Solvant : cyclohexane (essais dans le toluène dans le cas particulier du phénylacétylène)
- Rapport molaire [Al] / [Fe] des deux réactifs organométalliques : 2,3, et 3 respectivement pour les couples $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$, $Fe(chc)_3$-$AlEt_3$ et $Fe(naph)_3$-$AlEt_3$.
- Temps de vieillissement du système amorceur : 1 h à 50°C
- Concentration en carboxylate de Fe (III) : 1,15 mmol. l^{-1}
- Température de polymérisation : 50°C
- Temps de polymérisation : 48 h

Pour terminer, il convient de souligner que la reproductibilité de nos expériences s'est avérée très acceptable avec une marge d'incertitude n'excedant guère 10 % en dépit de la haute viscosité des charges polymérisantes particulièrement difficiles à homogénéiser.

REFERENCES

[1] W.J. TREPKA, R.J. SONNENFELD
Polymerization of Terminal Acetylenes by the Ferric Naphtenate-Triisobutylaluminum Initiator System
J. Polym. Sci. A-1, **8**, 2721-2724 (1970).

[2] Z. SHEN, M.F. FARONA
Polymerization of Terminal Alkynes by Rare Earth Compound / Trialkylaluminum Catalysts
Polym. Bull. **10**, 298-302 (1983).

[3] Z. SHEN, M.F. FARONA
Polymerization of Terminal Alkynes by a New Ziegler-Natta Catalyst System : Scandium Naphtenate / Trialkylaluminum
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **22**, 1009-1015 (1984).

[4] G. NATTA, G. MAZZANTI, G. PREGAGLIA, M. PERALDO
Preparazione e struttura di alti polimeri lineari dell'esino-1
Rend. Accad. Lincei **8**, 465-494 (1958).

[5] T. MASUDA, M. KAWASAKI, Y. OKANO, T. HIGASHIMURA
Polymerization of Methylpentynes by Initiators Transition Metal Catalysts : Monomers Structure, Reactivity and Polymer Properties
Polym. J. **14**, 371-377 (1982).

[6] T. MASUDA, Y.X. DENG, T. HIGASHIMURA
Cyclotrimerization and Polymerization of 1-Hexyne Catalysed by Group 5,6 Transition Metal Chlorides
Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, 2798-2801 (1983).

[7] C.I. SIMIONESCU, Sv. DUMITRESCU, V. PERCEC
Isomeric Copolymers of Acetylenes
J. Polym. Sci. Polym. Symp. **64**, 209-227 (1978).

[8] C.I. SIMIONESCU, V. PERCEC
Polyarylacetylenes : Structure and Properties
J. Polym. Sci., Polym. Symp. **67**, 43-71 (1980).

[9] C.I. SIMIONESCU, V. PERCEC, Sv. DUMITRESCU
Polymerization of Acetylenic Derivatives. XXX.
Isomers of Polyphenylacetylene
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **15**, 2497-2509 (1977).

[10] T.MASUDA, Y. OKANO, K. TAMURA, T. HIGASHIMURA
Polymerization of 1-Butyne and Isopropylacetylene by Transition Metal Catalysts and Geometric Structure of Polymers
Polymer **26**, 793-797 (1985).

[11] M. LECLERC, R.E. PRUD'HOMME, A. SOUM, M. FONTANILLE
Determination of the Geometric Structure of Three Substituted Polyacetylenes : Polymethylacetylene, Polypentylacetylene and Poly(t-butylacetylene)
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **23**, 2031-2041 (1985).

[12] D. MEZIANE
Etude de la polymérisation des alcynes amorcée par un dérivé μ-alkylidénique du tungstène
Thèse, Université de Paris XIII, France, 1986.

[13] M. LECLERC, R.E. PRUD'HOMME
Conformational Analysis of Substituted Polyacetylenes
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **23**, 2021-2030 (1985).

[14] F. CIARDELLI, S. LANZILLO, O. PIERONI
Optically Active Polymers of 1-Alkynes
Macromolecules **7**, 174-179 (1974).

[15] H.X. NGUYEN, S. AMDUR, P. EHRICH, R.D. ALLENDOERFER
The polymerization of Phenylacetylene in the Presence of Ferric Acetylacetonate and Triethylaluminum
J. Polym. Sci. Polym. Symp. **65**, 63-71 (1978).

[16] G. CHAMPETIER, M. MARTYNOFF
Polymérisation de l'acétylène et du phénylacétylène sous l'influence des catalyseurs complexes à base d'organomagnésiens et d'hologénures métalliques
Bull. Soc. Chim. France, 2083-2087 (1961).

[17] M.A. SCHEN, F.E. KARASZ, J.C.W. CHIEN
Kinetics and Mecanism of the Polymerization of Acetylene
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **21**, 2787-2795 (1983).

[18] Z. SHEN, M. YANG, Y. CAI, M. SHI
Stereospecific Polymerization of Acetylene by Rare Earth Coordination Catalysts
Sci. Sin., Ser. B **8**, 786-798 (1983).

- CHAPITRE II -

POLYMERISATION DES HEXYNES VRAIS RAMIFIES ET DU PHENYLACETYLENE EN PRESENCE D'UN SYSTEME BIMETALLIQUE ASSOCIANT UN CARBOXYLATE DE FER(III) ET LE TRIETHYLALUMINIUM

Compte tenu des résultats encourageants obtenus dans la première partie de ce travail,nous avons étendu nos recherches d'une part à la polymérisation des hexynes vrais ramifiés en l'occurrence le 3-méthylpent - 1 - yne , le 4 - méthylpent -1- yne , le *tert* - butylacétylène et d'autre part à celle du phénylacétylène dont le comportement en polymérisation sous l'action de divers systèmes amorceurs de type Ziegler - Natta ou de catalyseurs de métathèse des oléfines a été l'objet de nombreuses investigations [1-10] .

Nous avons réalisé toutes nos expérimentations dans les conditions optimales déterminées et précisées au terme de la précédente étude consacrée au hex- 1 -yne en employant comparativement , comme dans le cas de la polymérisation de ce dernier, les trois systèmes amorceurs formés en combinant $AlEt_3$ aux trois dérivés salins $Fe(naph)_3$, $Fe(chc)_3$ et $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$ que nous noterons désormais pour faciliter l'écriture $Fe(prp)_3$.

Nous nous sommes attachés essentiellement à interpréter les résultats analytiques obtenus en matière de rendement , masse moléculaire et microstructure en fonction de l'effet d'encombrement stérique exercé par le substituant lié au carbone hybridé sp contenu dans l'alcyne polymérisé .

Il convient de préciser qu'étant donné la nature et le comportement spécifique du phénylacétylène en polymérisation , très différents des autres alcynes étudiés , nous avons traité ce monomère séparément .

II.1 - POLYMERISATION DES HEXYNES TERMINAUX RAMIFIES

II.1.1- Synthèse des polymères

La polymérisation des 3 - méthylpent - 1 - yne (3MP) , 4 - méthylpent - 1 - yne (4MP) et *tert* - butylacétylène (*t* - BuA) a été conduite dans le cyclohexane , selon une procédure strictement identique à celle utilisée dans le cas particulier du hex - 1 - yne et décrite dans la deuxième partie de ce mémoire (Techniques Expérimentales , p.61) .

Comme dans le cas du hex - 1 - yne , l' addition du monomère acétylénique déclenche la gélification progressive du milieu polymérisant , à l'exception du *t* - BuA ou aucun changement dans l'aspect du mélange réactionnel n'est observé .

Après un temps de réaction fixé à 48 h , le complexe catalytique est désactivé et le polymère formé est ensuite récupéré selon le protocole opératoire décrit p.63.

Tous les polyhexynes obtenus sont aisément solubles dans les solvants organiques usuels : cyclohexane , toluène , chloroforme , THF, etc. ...

Les résultats de nos essais qui sont regroupés dans le Tableau I (p.133) montrent les deux faits essentiels suivants:

- les complexes catalytiques étudiés présentent des efficacités sensiblement identiques vis -à -vis d'un même monomère .

- les rendements en polymère apparaissent considérablement influencés (variant entre 100 % et 0%) par les contraintes stériques exercées par le groupe substituant immédiatement au voisinage du carbone hybridé sp .

Cette constatation permet de classer la réactivité des hexynes monosubstitués vis-à-vis des complexes à base de Fe(III) selon l'ordre suivant :

hex - 1 -yne > 4 -méthylpent -1 - yne > 3 - méthylpent - 1 - yne >> *tert* - butylacétylène

Des observations du même type ont également été rapportées par d'autres auteurs dans la polymérisation de ces monomères par divers systèmes amorceurs Ziegler-Natta à base de Nd[11] , de Sc[12] ou de Fe[13,14] (voir Partie bibliographique P.17).

TABLEAU I - Polymérisation des hexynes monosubstitués en présence des systèmes amorceurs : $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$, $Fe(chc)_3$ - $AlEt_3$ et $Fe(naph)_3$ - $AlEt_3$ [a,b) .

Système amorceur	PHX		P4MP		P3MP		P*t* - BuA	
	Rdt poids-%	Aspect[c)]	Rdt poids-%	Aspect[c)]	Rdt poids-%	Aspect[c)]	Rdt poids-%	Aspect[c)]
$Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$	100	jc	77	jpc	63	pb	trace	pb
$Fe(chc)_3$ - $AlEt_3$	100	"	72	"	53	"	trace	"
$Fe(naph)_3$ - $AlEt_3$	100	"	67	"	49	"	0	"

a) Abréviations ou symboles , voir p. 9.

b) Conditions opératoires : solvant : cyclohexane ; temps de vieillissement du système amorceur : 1 h à 50 °C ; temps : 48 h ; température : 50 °C ; [Fe] = 1,15 $mmol.l^{-1}$

[Monomère]=2 $mol.l^{-1}$; rapport des concentrations molaires:$[AlEt_3]/[Fe(prp)_3]=2$, $[AlEt_3]/[Fe(chc)_3] =[AlEt_3]/[Fe(naph)_3] =3$

c) jc : jaune caoutchouteux ; jpc : jaune pâle caoutchouteux ; pb : poudre blanche

II.1.2 - Caractérisation des polyhexynes

En préambule, précisons que les trois systèmes amorceurs utilisés conduisant, pour un polyalcyne donné, à des caractéristiques comparables, nous nous sommes limités dans ce qui suit à exposer les résultats qui concernent les produits obtenus en présence du complexe $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$.

Comme le polyacétylène, les poly(hexynes) $-(CH{=}CHC_4H_9)_n-$ sont constitués d'enchaînements qui sont réalisés par une alternance régulière de simples et doubles liaisons . Il est connu que, selon les conditions d'élaboration et la nature du substituant, la conformation adoptée par le squelette macromoléculaire peut être (voir le Schéma 3, p.26) :

- *trans* - transoïdale
- *cis* - transoïdale
- *trans* - cisoïdale
- *cis* - cisoïdale

où le degré de délocalisation des électrons π est variable [15] .

Afin d'obtenir un maximum d'informations concernant la microstructure des polyalcynes que nous avons isolés nous avons eu recours aux techniques spectroscopiques mentionnées dans le chapitre précédent, UV - visible, IR, RMN^{1}H, RMN^{13}C, en nous attachant d'une part à apprécier l'amplitude de la polyconjugaison et d'autre part à dénombrer les populations respectives de motifs unitaires liés en configuration *cis* ou *trans* .

Par ailleurs les masses moléculaires de ces produits ont été mesurées, comme pour le poly(hexyne), par chromatographie par exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière.

Finalement pour compléter la caractérisation des polymères de cette famille nous avons chercher à mettre en évidence, par analyse enthalpique différentielle , l'existence éventuelle de changement d'état physique (transition vitreuse, fusion, dégradation etc. ....) et / ou de microstructure (*cis* / *trans*) sous l'effet de la température, tels que ceux qui caractérisent le comportement du polyphénylacétylène [8,9,16] .

II.1.2.1 - Spectrométrie d' absorption électronique

Les tracés reproduits dans la figure 2 (p. 135) qui correspondent aux P3MP et P4MP sont tout à fait similaires aux spectres qui caractérisent le PHX (Fig. 8, p.96) et contiennent les deux bandes d'absorption intenses déjà explicitées précédemment :

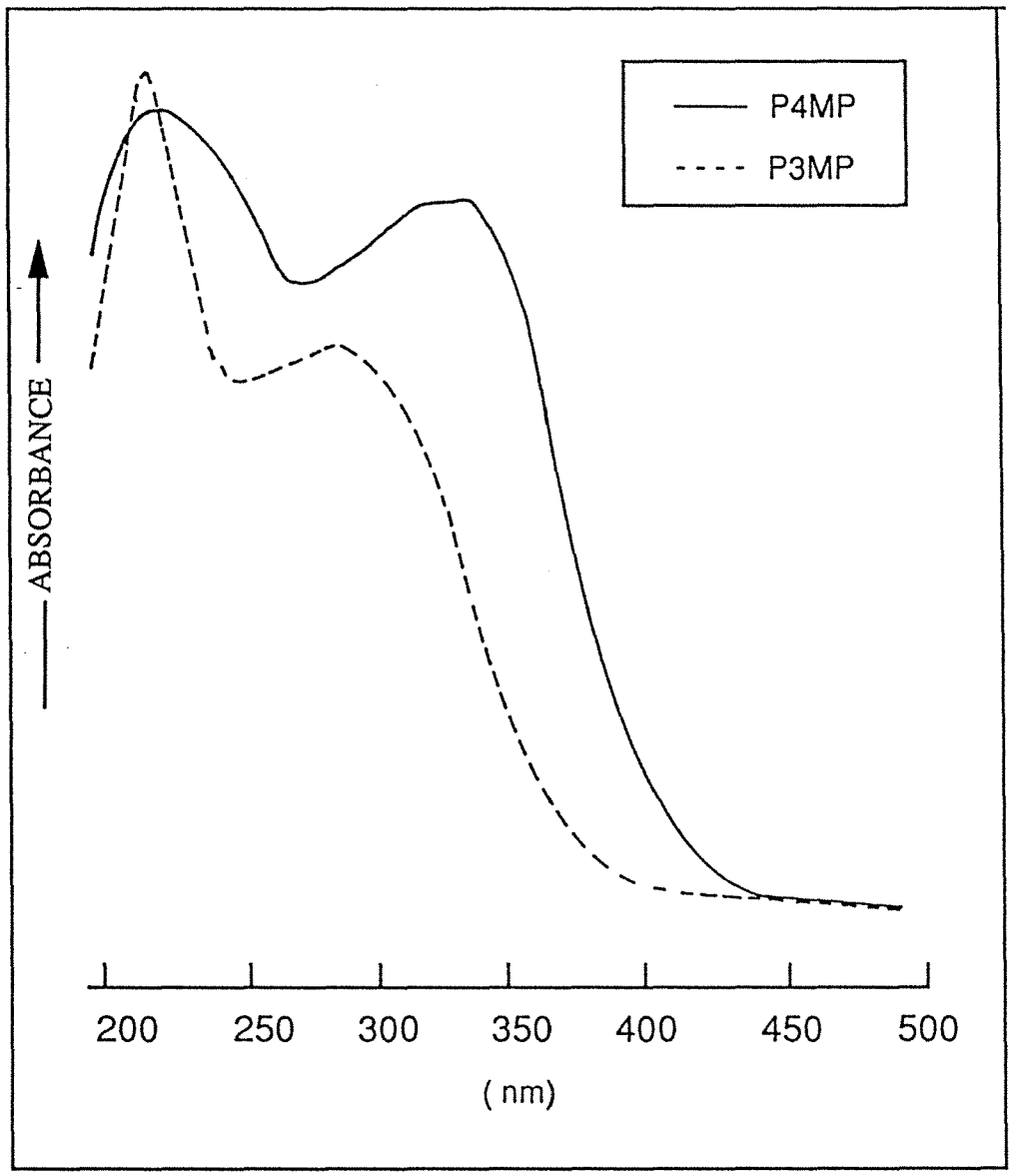


Figure 2 - Spectres d'absorption UV-visible d'échantillons de P4MP et de P3M P en solution dans le *n*-heptane, synthétisés en présence de $Fe(prp)_3$ -$AlEt_3$.

- la première, dont le maximum est situé à 202 nm pour les deux polymères, est attribuée [11,12] aux électrons π " non délocalisés" .

- la seconde qui débute vers 400 - 450 nm et atteint un maximum à 285 nm (P3MP) et à 326 nm (P4MP) est imputable aux doubles liaisons conjuguées [15,17].

Ces résultats coïncident bien avec ceux décrits par Ciardelli et coll.[15] qui considèrent que l'empêchement à la délocalisation des électrons π est due à une disposition non plane des macromolécules, résultant de répulsions stériques mutuelles entre les groupements latéraux et proposent une configuration" twist" pour ces enchaînements macromoléculaires. Ce phénomène qui apparaît plus marqué dans le cas du P3MP que pour le P4MP, semble naturel quand on compare l'encombrement stérique, au voisinage du carbone hybridé sp, de chacun des substituants greffés sur la chaîne polyénique.

II.1.2.2 - *Spectrométrie IR*

Dans la figure 3 (p.137) sont rassemblés les spectres qui caractérisent les deux polyalcynes P3MP et P4MP produits sous l'action du complexe $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$.

On y distingue notamment une bande d'absorption de faible intensité située à 1600 - 1620 cm^{-1} due à la vibration de valence C=C et deux signaux à 1000 cm^{-1} et 810 cm^{-1} (P4MP) et à 945 cm^{-1} et 805 cm-1 (P3MP) attribués respectivement pour chacun des deux polymères [15] aux vibrations de déformation hors - du - plan des liaisons (=C-H) appartenant aux motifs unitaires liés en configuration *trans* et *cis* respectivement .

Le signal qui apparaît à 720 cm^{-1}, comme dans le cas du poly(hex-1-yne), est imputable à des vibrations de balancement qui caractérisent le subtituant $-C_4H_9$.

II.1.2.3 - Spectrométrie de RMN^{1}H

Les deux spectres présentés dans la figure 4 (p.138) confirment la structure chimique des deux polyalcynes P3MP et P4MP que nous avons synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$: le rapport des aires des signaux des protons paraffiniques et oléfiniques correspond très exactement à la valeur attendue .

La région comprise entre 5,3 et 6,5 ppm est plus particulièrement intéressante à examiner. En effet, sur la base des travaux de Leclerc et coll.[18] et ceux de Meziane [19] qui ont décrit en détail les tracés homologues correspondant à d'autres polymères d'alcynes vrais,

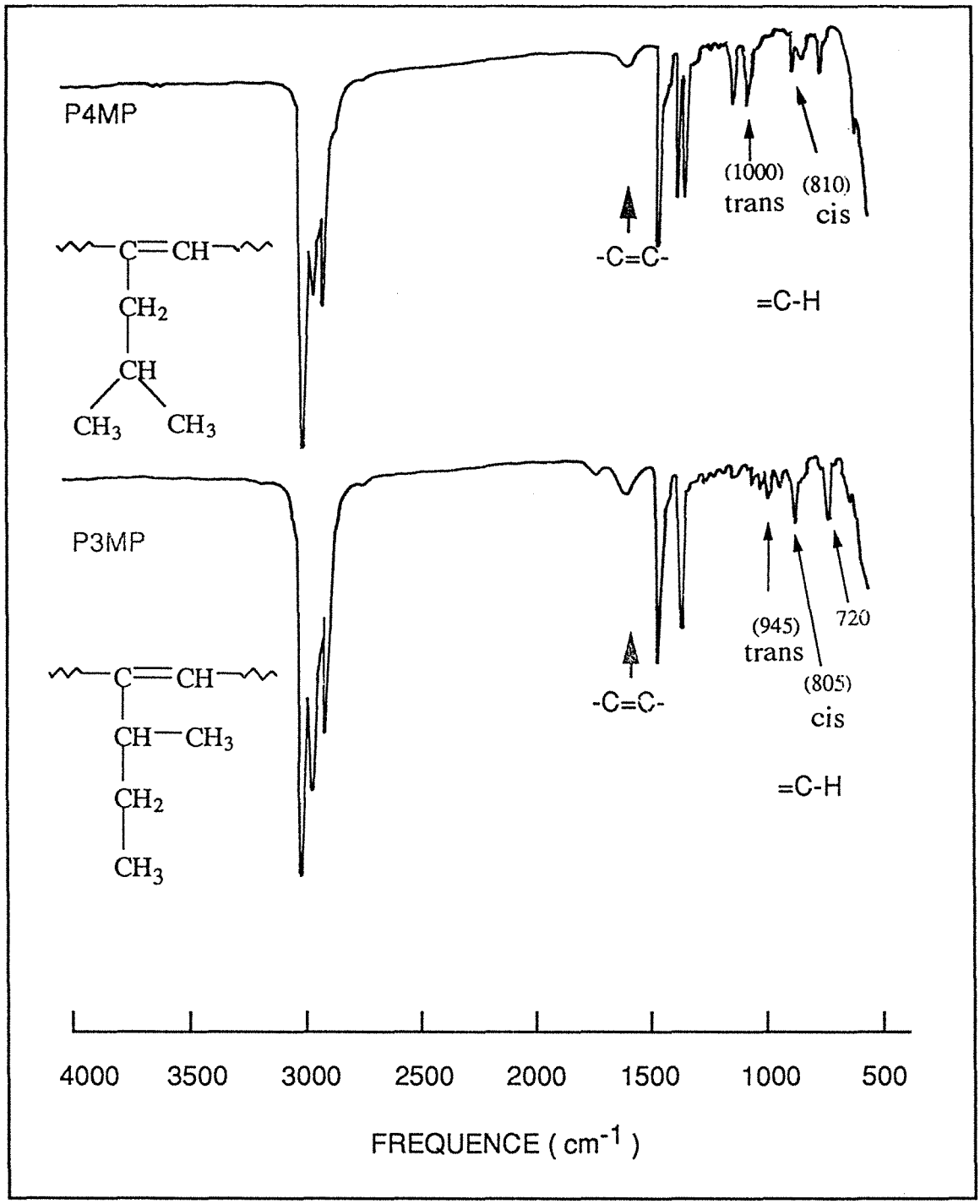


Figure 3 - Spectres IR d'échantillons de poly(4 - méthylpent -1- yne) (P4MP) et de poly(3 - méthylpent -1- yne) (P4MP) synthétisés en présence du système $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$.

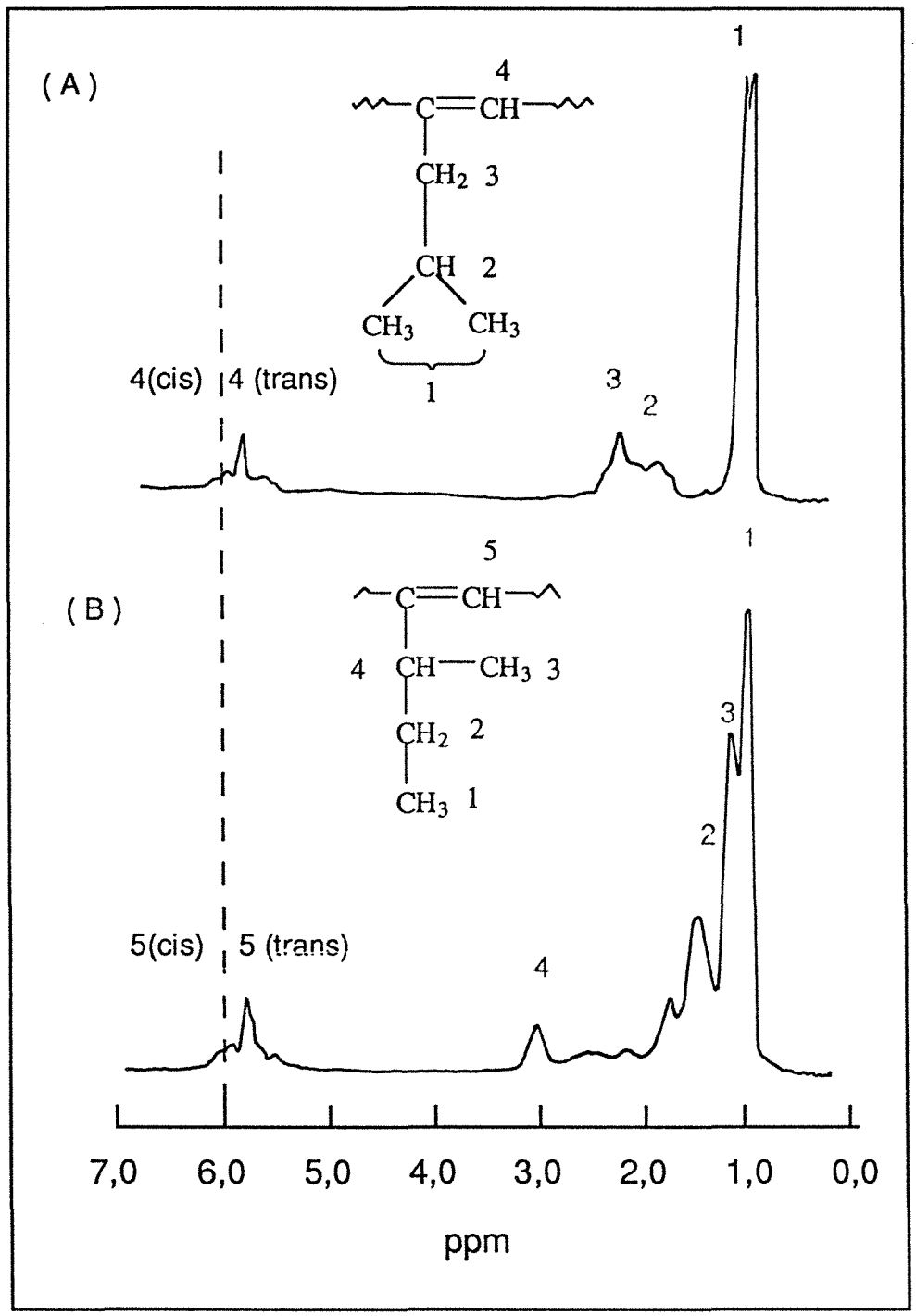


Figure 4 - Spectres de RMN^{1}H , à 200 MHz dans $CDCl_3$, d'échantillons de (A) P4MPet de (B) P3MP synthétisés en présence du système Amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$.

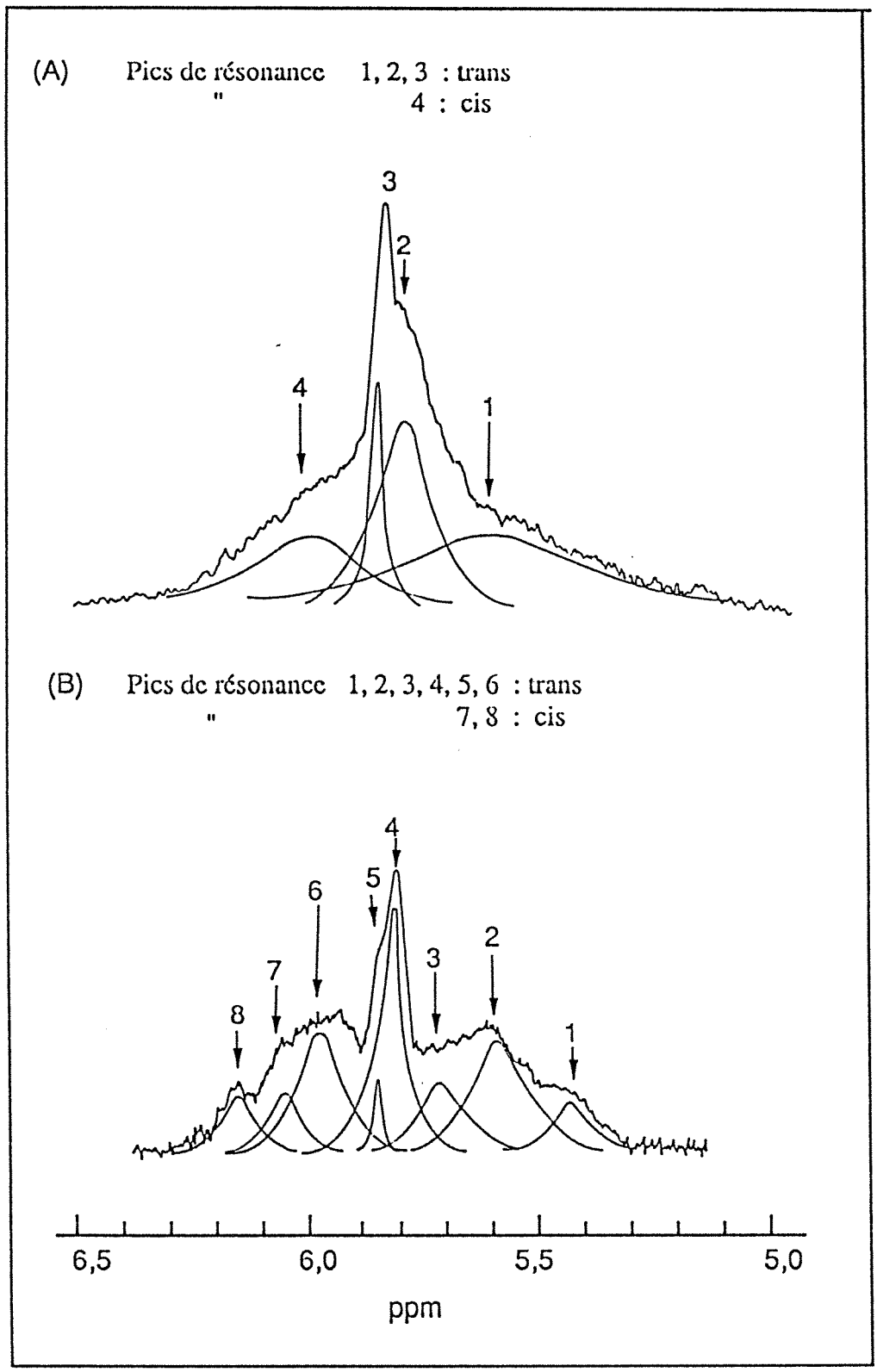


Figure 4bis - Spectres de RMN^{1}H, à 200 MHz dans $CDCl_3$, des échantillons de (A) poly(3-triméthylpent-1-yne) et de (B) poly(4-méthylpent--1-yne) : décomposition en singulets lorentziens des résonances des protons éthyléniques . Taux de configuration *trans* : (A) 70 %, (B) 87 %.

on peut aussi observer clairement, dans les cas examinés ici, que les résonances spécifiques des protons oléfiniques qui appartiennent aux motifs liés en configuration *trans* et *cis* sont sensibles à l'environnement et apparaissent respectivement à 5,85 ppm et 6,10 ppm .

Toutefois, étant donné la résolution médiocre du tracé obtenu, il n'est possible, comme dans le cas du PHX (voir Fig. 6bis, p.91), d'évaluer avec une précision acceptable les proportions respectives des résidus insaturés *cis* et *trans* qu'après avoir procédé à la décomposition préalable du multiplet d'origine oléfinique (Fig. 4bis, p.139) . Comme pour le poly(hex-1-yne) nous avons attribué les signaux situés entre 5,3 et 6,0ppm à l'isomère *trans* et ceux entre 6,0 et 6,5 ppm à l'isomère *cis* .

Les informations ainsi recueillies sont présentées dans le Tableau II (p.143) où elles sont confrontées à la valeur précédemment estimée pour le PHX synthétisé dans les mêmes conditions. L'examen de ces résultats est révélateur du fait que l'accroissement d'encombrement stérique du substituant au voisinage de l'enchaînement principal défavorise la disposition *trans* (comparer P3MP à P4MP ou PHX) et par voie de conséquence, si l'on se réfère aux travaux de Leclerc et coll. [18] , la qualité de la polyconjugaison.

Les données qualitatives que nous avons pu obtenir par spectrométrie UV- visible (voir p.134) s'accordent bien avec les conclusions tirées des mesures de RMN^{1}H .

II.1.2.4 - Spectrométrie de RMN^{13}C

Les spectres de RMN du carbone 13 du P4MP et du P3MP rassemblés dans la figure 5 (p.141) contiennent les mêmes signaux de résonance que ceux qui caractérisent les deux polyalcynes homologues préparés par Masuda et coll. [14] selon le procédé métathèse .

L'examen du tracé qui correspond au P4MP révèle notamment un signal de résonance, indexé (4), situé à 123,7 ppm imputable, par analogie avec ce que l'on connaît sur le spectres du poly(pent -1- yne) [18] et du poly(hept-1-yne) [19], au carbone trigonal caténaire non substitué contenu dans un motif de microstructure *cis* . Par ailleurs, le pic correspondant à son homologue inséré dans une unité monomère liée en disposition on *trans* est localisé à 128,2 ppm .

Le spectre du P3MP (Fig. 5, p.141) présente deux pics de résonance repérés à 19,0 et 20,8 ppm qui caractérisent, par analogie avec le poly(*i* -butyne) [20], les carbones acycliques primaires -CH_3 contenus dans les substituants latéraux portés par les résidus monomères incorporés respectivement en configuration *cis* et *trans* dans l'enchaînement .

En déconvoluant, selon la façon illustrée dans la figure 5 bis (p.142), puis en évaluant séparément les contributions respectives d'origine *cis* ou *trans* qui constituent l'ensemble du signal de résonance examiné nous avons ainsi abouti à des valeurs dont la confrontation (Tab. II, p.143) avec celles précédemment déduites des mesures de RMN^{1}H indiquent que les deux procédés conduisent à des résultats très voisins .

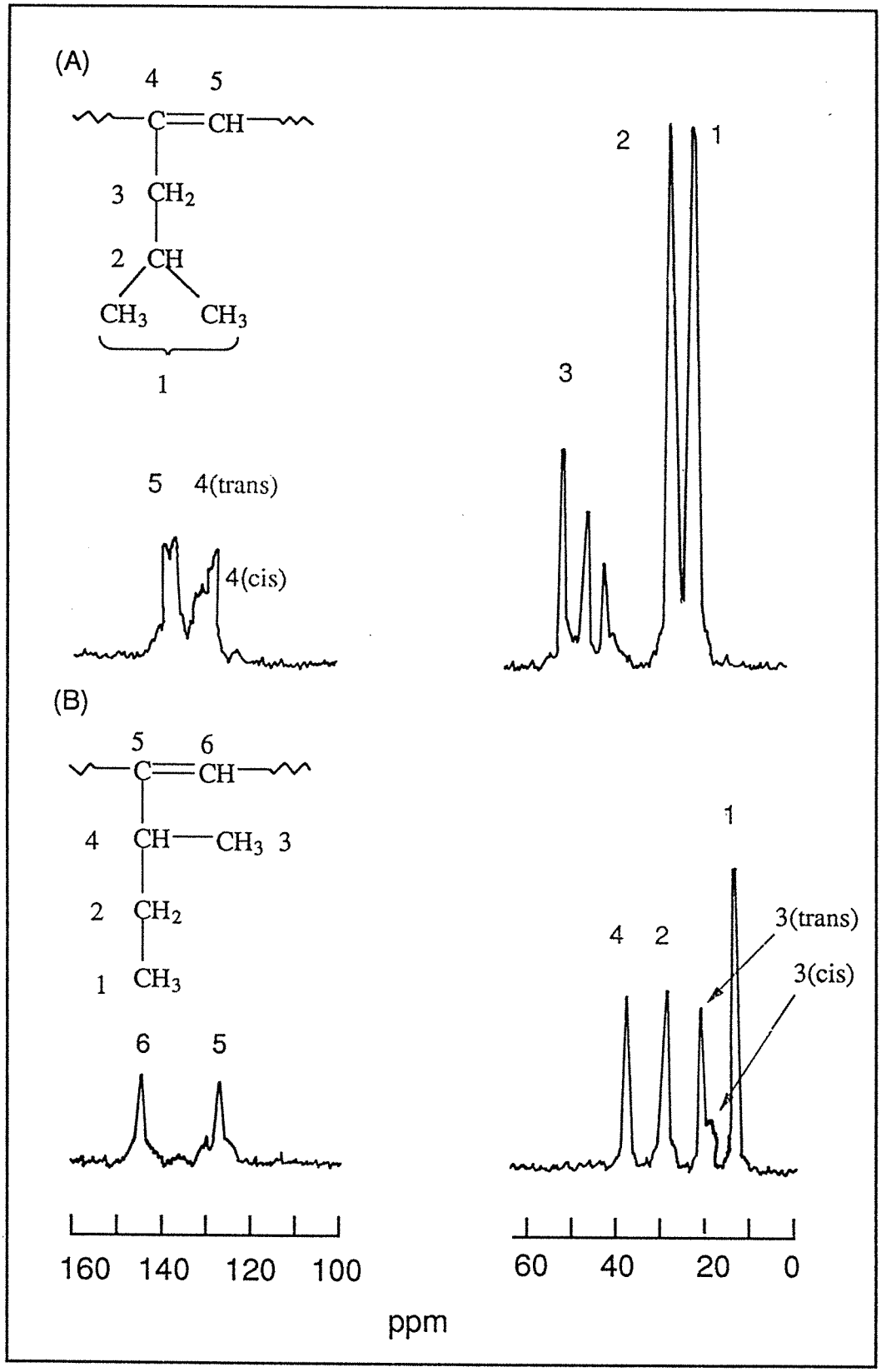


Figure 5 - Spectres de RMN ^{13}C, à 50 MHz dans $CDCl_3$, d'échantillons de (A) P4MP et de (B) P3MP synthétisés en présence de $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$.

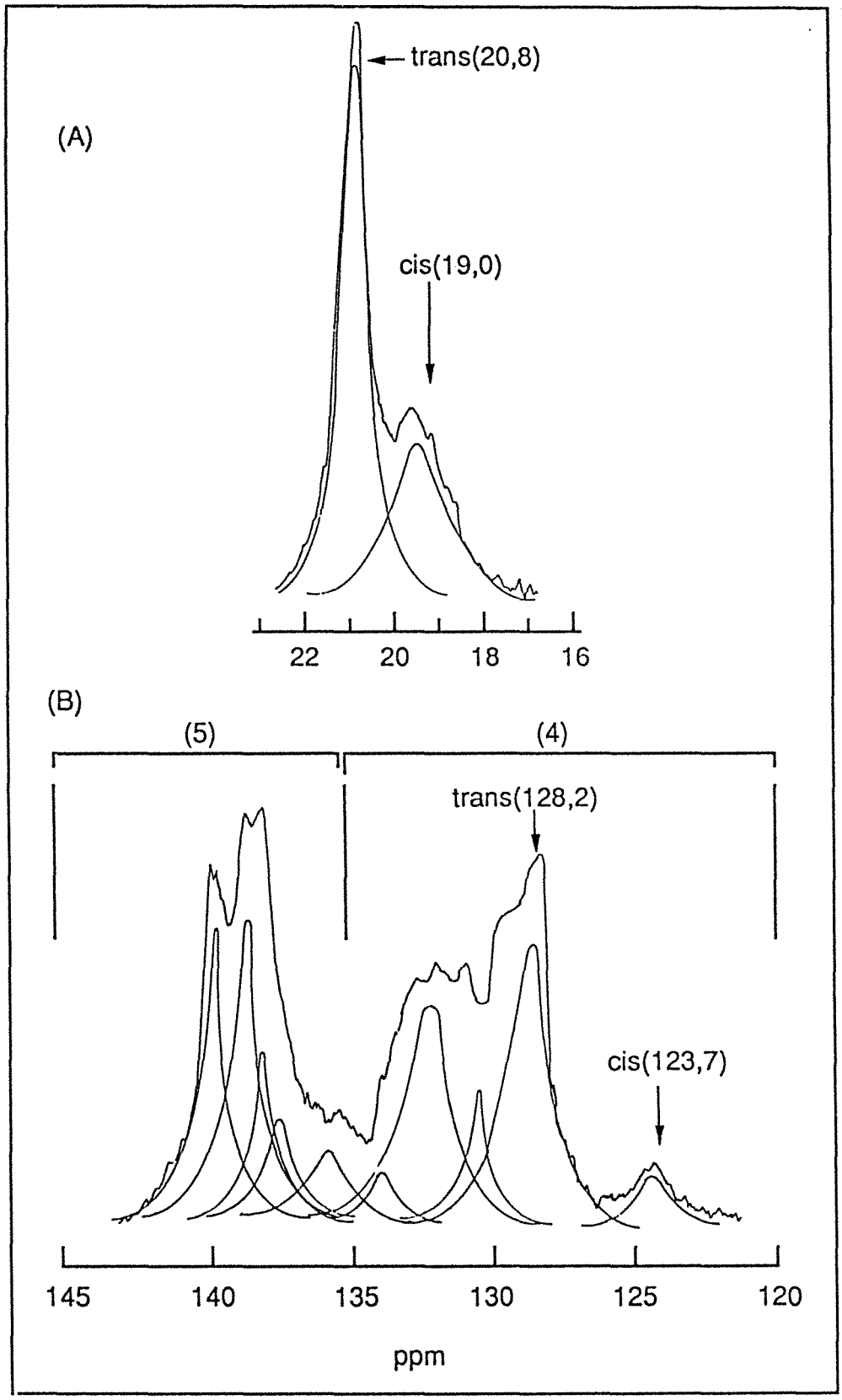


Figure 5bis - Spectres de RMN^{13}C, à 50 MHz dans $CDCl_3$, des échantillons de : (A) poly(3-méthylpent-1-yne); (B) poly(4-méthylpent-1-yne): décomposition en singulets lorentiziens des résonances des carbones éthyléniques : taux de configuration trans : (A) 67%; (B) 91% .

TABLEAU II - Microstructure des poly(hex-1-yne), poly(4-méthylpent -1-yne) et poly(3-méthylpent-1-yne) synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$ [a].

Polyalcyne	Taux de motifs *trans* (mol - %)	
	RMN^1H	$RMN^{13}C$
PHX	85	83
P4MP	87	91
P3MP	70	67

a) Abréviations ou symboles , voir p.9.

II.1.2.5 - Détermination des masses moléculaires moyennes et de la distribution des masses moléculaires

Les mesures ont été réalisées par chromatographie par exclusion stérique couplée en ligne avec un photodiffusiomètre laser aux petits angles. Les résultats analytiques que nous avons ainsi obtenus sont présentés dans le Tableau III et les courbes de distribution des masses molaires qui caractérisent chacun des échantillons de polyhexyne formés sous l'action de l'amorceur mixte $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$ sont reproduites comparativement dans la figure 6 (p.144).

La lecture de ce Tableau et l'examen des tracés indiquent clairement que l'encombrement stérique du substituant lié dans le monomère au carbone hybridé sp exerce une influence qui privilégie la formation de hautes masses moléculaires moyennes accompagnées d'un indice de polymolécularité croissant lorsque l'on passe d'un groupe *i*- butyle (P4MP) à un greffon ramifié au voisinage de l'enchaînement principal du type butyle secondaire (P3MP).

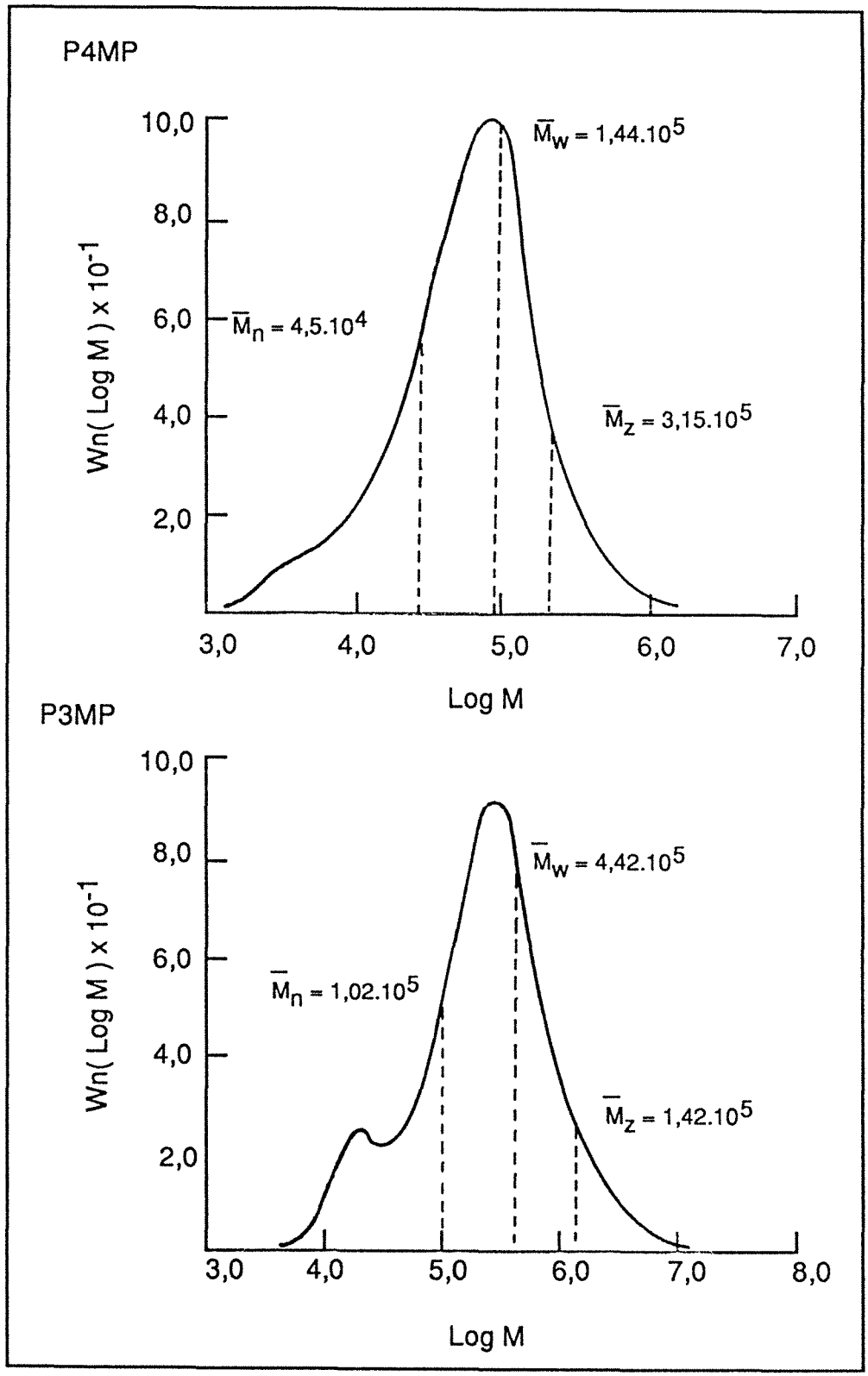


Figure 6 - Distribution des masses moléculaires du : poly(4-méthylpent-1-yne) (P4MP) et de poly(3-méthylpent-1-yne)(P3MP) synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$.

TABLEAU III - Masses moléculaires moyennes $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$ et indice de polymolécularité(I) depolyhexynes monosubstitués ramifiés synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$

Polyalcyne [a,b)]	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	I
P4MP	4,5	14,4	3,42
P3MP	10,2	44,2	4,20

a) abréviations ou symboles, voir p.9.
b) Synthèse des échantillons : voir les conditions opératoires, Tab.I, p.133.

II.1.2.6 - Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les mesures de DSC effectuées sur les trois échantillons de poly(hexyne) ont été conduites, sous atmosphère inerte, dans un domaine de température compris entre -30°C et 110°C. Les thermogrammes ainsi enregistrés mettent en évidence (Fig. 7, p.146) trois types de transition bien distincts :

- la première qui est repérée par un simple changement de pente du tracé est attribuée à la température de transition vitreuse (Tg), située à : +15 °C (P3MP), - 5 °C (PHX) et +5 °C (P4MP) .

- la deuxième, à caractère endothermique réversible beaucoup plus marquée que la première, correspond à la fusion de ces polymères qui apparaît à 85 °C et à 35°C pour le P3MP et P4MP respectivement [21].

- finalement on observe aussi, uniquement dans le cas du P4MP, une troisième transition exothermique située au voisinage de 70°C et imputable à la dégradation du polymère.

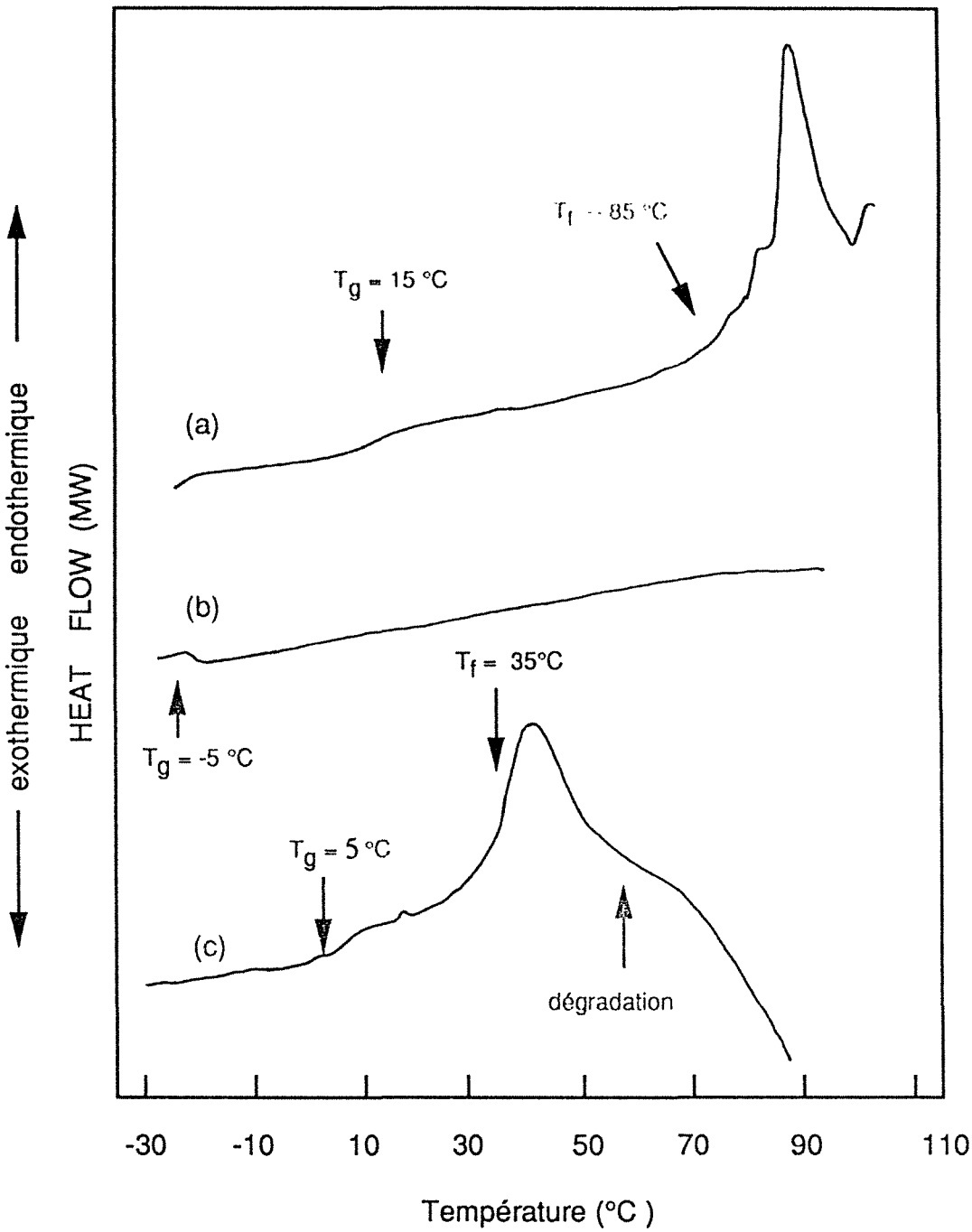


Figure 7 - Thermogrammes obtenus par DSC, sous atmosphère d'azote, de polyhexynes terminaux préparés en présence du système bimétallique $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$: (a) poly(3 - méthylpent -1- yne), (b) poly(hex -1- yne), (c) poly(4 - méthylpent -1- yne). Conditions opératoires : échantillon 1 mg ; régime de montée en température : 20 °C / min .

II.2 - POLYMERISATION DU PHENYLACETYLENE

II.2.1 - Synthèse des échantillons

La polymérisation du phénylacétylène a été conduite comparativement dans le cyclohexane ou le toluène en présence des deux systèmes amorceurs $Fe(naph)_3$ - $AlEt_3$ et $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$ selon le protocole opératoire décrit dans la Partie Techniques Expérimentales (p. 61).

L'addition du phénylacétylène à l'un ou l'autre des deux complexes amorceurs cités précédemment induit la formation progressive d'une solution visqueuse de coloration orange contenant, en suspension, une fraction insoluble pulvérulente de couleur rouge .

Après désactivation de la charge polymérisante, la fraction insoluble de polyphénylacétylène est isolée immédiatement par filtration, tandis que son homologue soluble est récupérée par précipitation au méthanol . Les résultats que nous avons obtenus concernant la synthèse des échantillons sont rassemblés dans le Tableau IV (p. 148) .

Les deux fractions, soluble et insoluble, du PPA possèdent des caractéristiques et des propriétés différentes :

- la première est une poudre de couleur orange très soluble dans les solvants organiques usuels : hexane, toluène, $CHCl_3$, CCl_4, etc ...

- la seconde est un matériau de consistance caoutchouteuse qui présente une coloration rouge .

Il convient de signaler qu'à l'opposé des autres polyalcynes étudiés précédemment les deux formes du PPA sont strictement insolubles dans le THF .

La lecture du Tableau IV(p.148), permet de dégager les conclusions suivantes :

- les rendements globaux en PPA sont comparables à ceux qui ont été obtenus par d'autres systèmes amorceurs Ziegler - Natta à base de Fe: $Fe(acac)_3$-$AlEt_3$ [1,4,5], $Fe(dmg)_2.py$ - $AlEt_3$ [6,7,9] ou de Nd: $Nd(naph)_3$-$AlEt_3$ [10] (25 - 40 %) et très inférieurs à ceux qui sont atteints lors de la polymérisation des hexynes ramifiés (à l'exception du *tert* - butylacétylène) effectuée dans les mêmes conditions (50 - 100 %) .Il convient de signaler également que dans la pluspart des cas, ces taux de conversion restent toujours inférieurs à ceux obtenus en présence des catalyseurs de métathèse [22-25] .

- la nature (en particulier la taille dans le cas présent) de l'anion carboxylate impliqué dans le dérivé de Fe(III), n'affecte pratiquement pas le rendement de la polymérisation.

- l'utilisation d'un solvant aromatique, en l'occurrence le toluène, privilégie considérablement la formation de polymère soluble .

TABLEAU IV - Polymérisation du phénylacétylène (PA) en présence des systèmes amorceurs $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$ et $Fe(naph)_3$ - $AlEt_3$ [a,b].

Système amorceur	Solvant	Rendement en polyphénylacétylène (poids-%)		
		Global	Fraction soluble	Fraction insoluble
$Fe(naph)_3$ - $AlEt_3$	Toluène	35	64	36
"	Cyclohexane	25	34	66
$Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$	Toluène	38	70	30
"	Cyclohexane	31	27	73

a) Abréviations ou symboles, voir p.9.

b) Conditions expérimentales : [PA] = 2mol.l^{-1}; [Fe] = 1,15 mmol.l^{-1}; [$AlEt_3$] / [$Fe(prp)_3$]= 2; [$AlEt_3$] / [$Fe(naph)_3$] = 3; temps de vieillissement du complexe amorceur : 1 h à 50 °C; polymérisation : 48 h à 50 °C .

II.2.2 - Caractérisation du polyphénylacétylène (PPA)

Comme nous l'avons précisé précédemment, le PPA est récupéré sous deux formes aux propriétés physiques très différentes :

- une fraction soluble dans la plupart des solvants organiques qui a été analysée par les différentes techniques de spectroscopie utilisées pour caractériser les autres polyalcynes étudiés.

- une partie insoluble qui n'a pu être examinée que par spectroscopie IR sous forme de poudre dispersée dans du KBr .

Rappelons qu'il a été montré [5,8,9,16] que les PPA solubles et insolubles ont des configurations respectivement *cis*-transoïdale,*trans*-cisoïdale ou *trans*-transoïdale et *cis*-cisoïdale.

La masse moléculaire des polymères préparés a été estimée sur la base des mesures viscosimétriques . Il convient de préciser que l'évaluation de la viscosité intrinsèque des échantillons de PPA insolubles a été réalisée après transformation de ces derniers en matériaux solubles par un traitement thermique approprié sur lequel nous fournirons plus de détails dans la suite de ce chapitre .

II.2.2.1 - Spectrométrie électronique

Dans la figure 8 (p.150) est présenté le spectre UV-visible de la fraction soluble de l'échantillon de PPA préparé dans le toluène en présence du système $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$ (Tab. IV,p.148). On y distingue clairement trois bandes d'absorption dont les maxima sont situés à 203, 248, 327 nm.

La première, qui est de loin la plus intense, observée également par différents auteurs [2,26,27] est attribuée par analogie avec celle repéré dans sur le spectre des autres alcynes étudiés (voir Figs. 2 ,p.135 et 8 ,p.96) aux doubles liaisons " isolées " dans l'enchaînement . La bande d'absorption médiane à 248 nm correspond aux électrons du substituant aromatique [28] et la troisième de faible intensité, qui débute vers 450 nm, révèle la présence de segments de chaînes contenant des électrons π délocalisés .

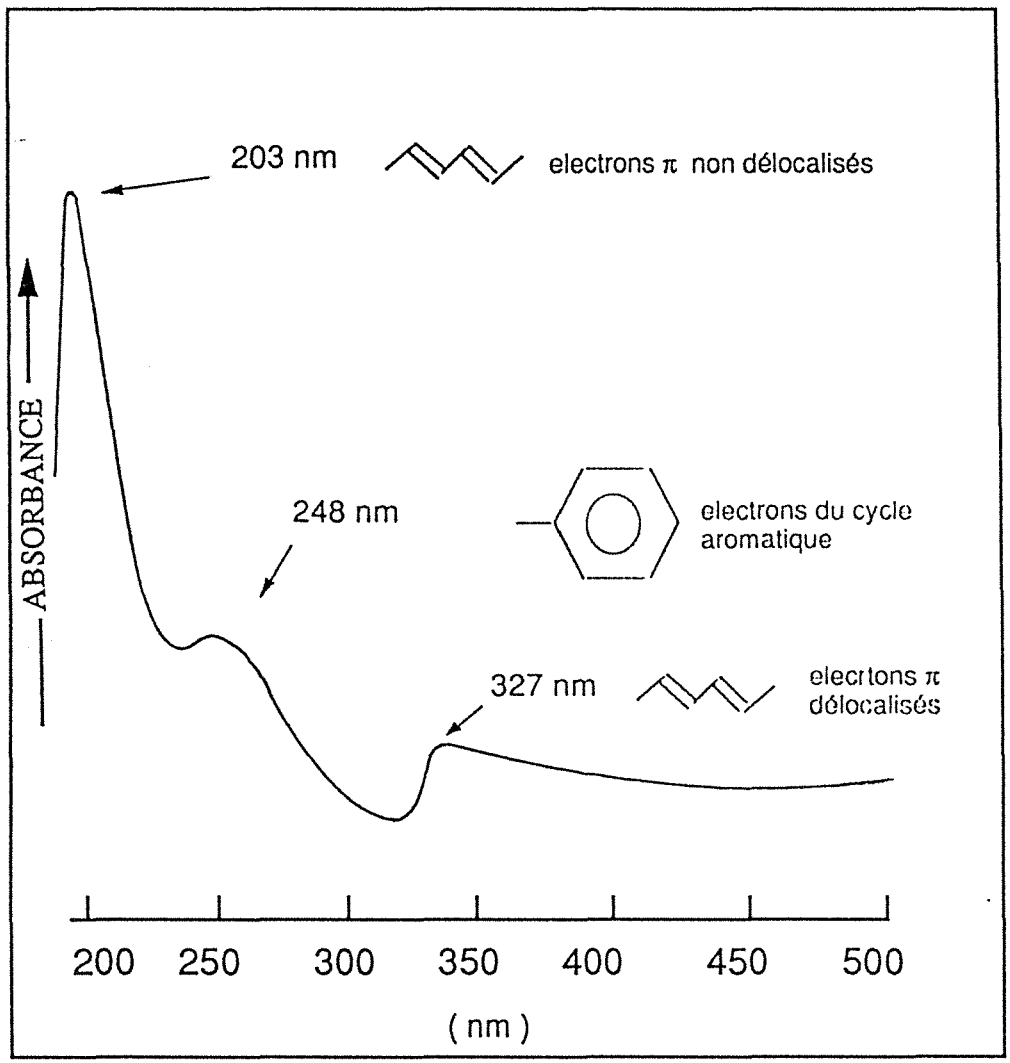


Figure 8 - Spectre d'absorption UV-visible d'un échantillon de polyphénylacétylène soluble, en solution dans le *n*-heptane, synthétisé en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$.

II.2.2.2 - Spectrométrie IR

L'analyse effectuée sur les deux fractions soluble et insoluble du PPA montre dans les spectres IR reproduits à la figure 9 (p.152) les mêmes signaux d'absorption que ceux qui ont été observés par Simionescu et coll.[5,8,9,16] .

- la bande d'absorption située à 1600 cm^{-1} imputable aux vibrations de valence de la double liaison C=C caténaire .

- les deux signaux intenses localisés à 700 cm^{-1} et 760 cm^{-1} attribués aux covalences C-H portées par le noyau aromatique .

- les multiples absorptions d'origine oléfinique parmi lesquelles on distingue les signaux qui correspondent d'une part aux vibrations hors-du-plan (740, 895 cm^{-1}) et d'élongation (1380 cm^{-1}) de la liaison H-C= appartenant aux motifs *cis* et d'autre part les bandes homologues qui caractérisent les segments *trans* observées à 922 cm^{-1}, 970 cm^{-1} et 1265 cm^{-1}.

Il convient de préciser que le dénombrement des unités *cis* contenues dans le PPA a été effectué en utilisant à l'expression mathématique (1), tirée de la littérature [8] après décomposition de l'absorption contenant les deux signaux associés aux vibrateurs =C-H *cis* (740 cm^{-1}) et =C-H aromatique (760 cm^{-1}) (Fig. 9bis, p.153) .

$$\mathrm{Cis}(\%) = 100 \times \frac{5{,}5 \times DO_{740}}{5{,}5 \times DO_{740} + DO_{760}} \qquad (1)$$

Dans cette équation les notations DO_{740} et DO_{760} désignent les densités optiques des deux bandes d'absorption situées à 740 cm^{-1} et à 760 cm^{-1}respectivement.

En appliquant ce procédé nous avons trouvé que la fraction soluble de PPA (notée PPA-1) est constituée de 86 % de motifs monomères liés en disposition cis, et que la fraction insoluble (notée PPA-4) est caractérisée par une microstructure totalement *cis*, 96 % plus précisément . Ces résultats sont comparables à ceux rapportés anterieurement sur le PPA synthétisé par d'autres complexes Ziegler-Natta qui (Première Partie, Tab. I, p.30) .

Après traitement thermique, conduit à 150 °C durant 30 min sous atmosphère d'azote, la fraction insoluble du PPA de configuration *cis*-cisoïdale, qui ne semble subir aucun changement

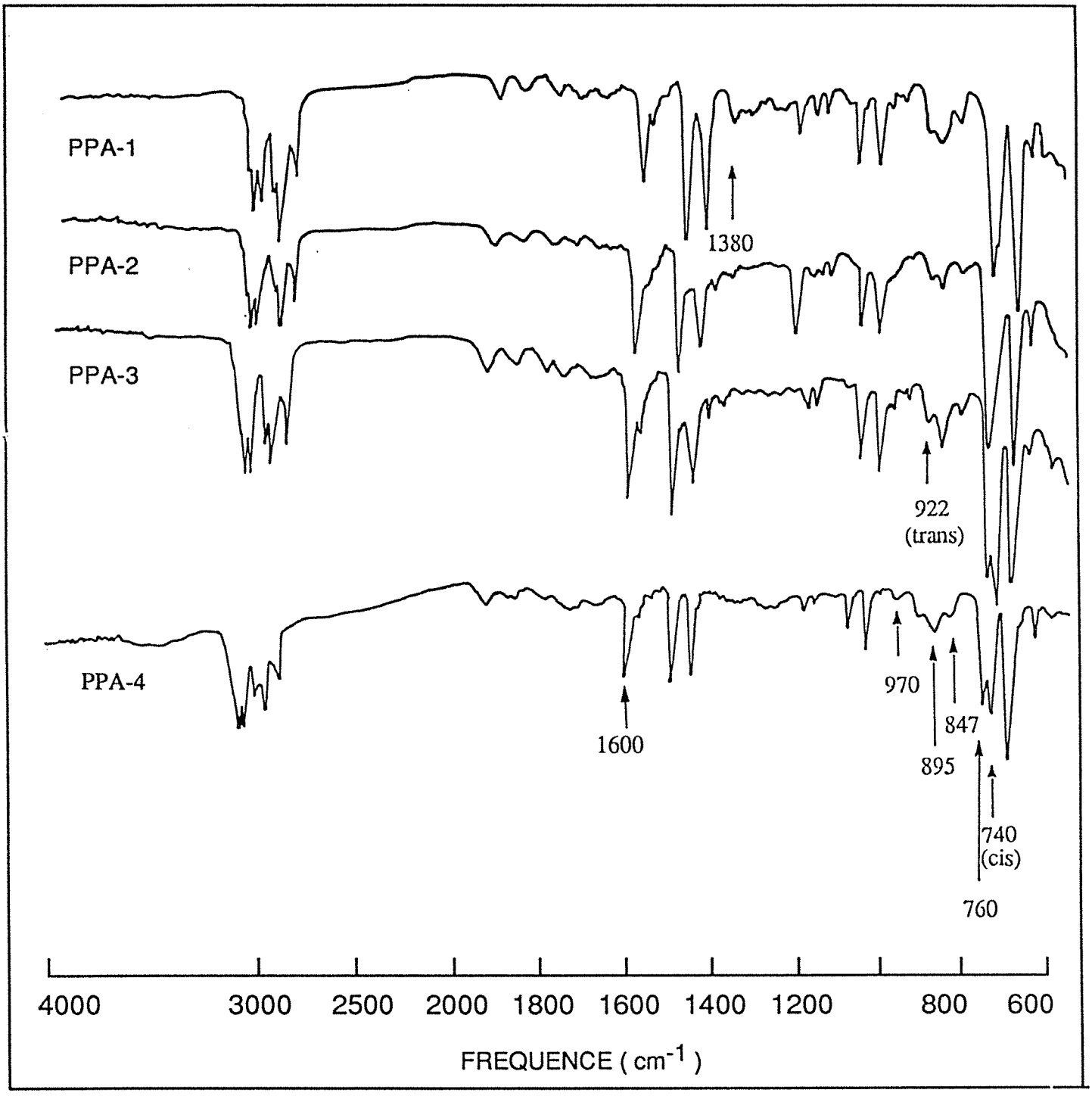


Figure 9 - Spectres IR d'échantillons de polyphénylacétylène synthétisés dans le toluène en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$: (PPA-4) fraction insoluble, (PPA-3) fraction insoluble chauffée à 150 °C sous azote pendant 30 min, (PPA-2) fraction insoluble chauffée à 150 °C pendant 10 h, (PPA-1) fraction soluble.

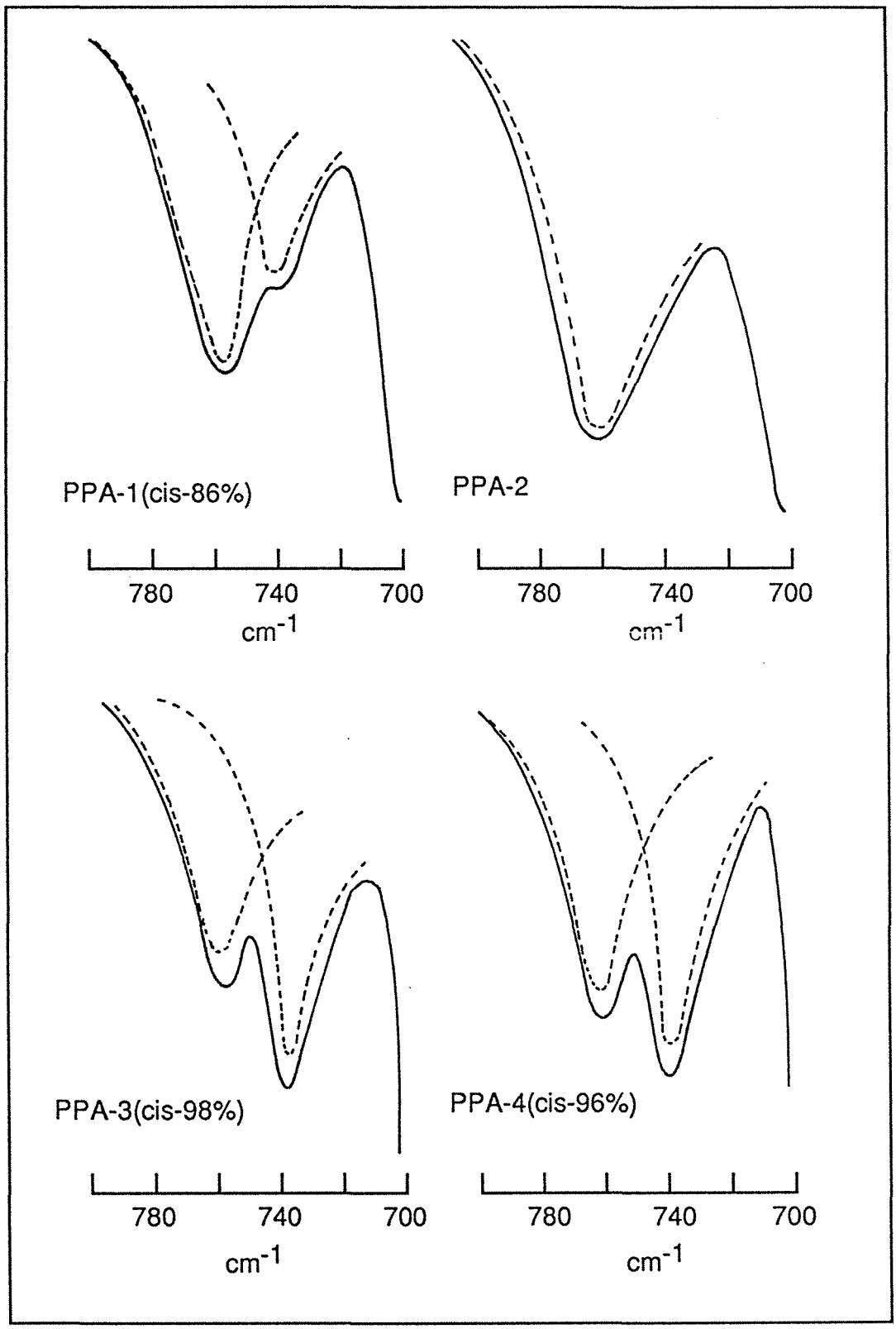


Figure 9bis - Spectres IR du PPA-insoluble traité à 150 °C pendant 30 min pendant 10 h (PPA-2), PPA-insoluble traité à 150 °C pendant 30 min (PPA-3), PPA-insoluble non traité (PPA-4); Décomposition de la bande d'absorption située entre 700 et 800 cm^{-1} .

de microstructure (*cis* : 98 %), si l'on compare les deux tracés IR, PPA-3 et PPA-4, présentés dans les figure 9 et 9bis (p.152 et p.153), se transforme toutefois en un matériaux soluble dans les mêmes diluants que son homologue initialement soluble (PPA-1). Cette situation est imputable d'après Simionescu et coll. [5,8,9,16] à une réaction d'isomérisation *cis* →*trans* confèrant à l'enchaînement une microstructue *trans*-cisoïdale.

Par contre, le taux de microstructure *cis* de cette même fraction insoluble de PPA, soumise pendant un temps prolongé, voisin de 10 h, à des conditions de traitement thermique identiques aux précédentes, diminue progressivement . Cette transformation, qui a été mise en évidence par la disparition totale du signal correspondant situé à 740 cm^{-1} (PPA-2: Figs. 9 et 9bis, p.152 et p.153), conduit finalement à un produit soluble.

Ces observations corroborent celles qui ont été antérieurement décrites par les auteurs cités précédemment .

II.2.2.3 - Spectrométrie de RMN^{1}H

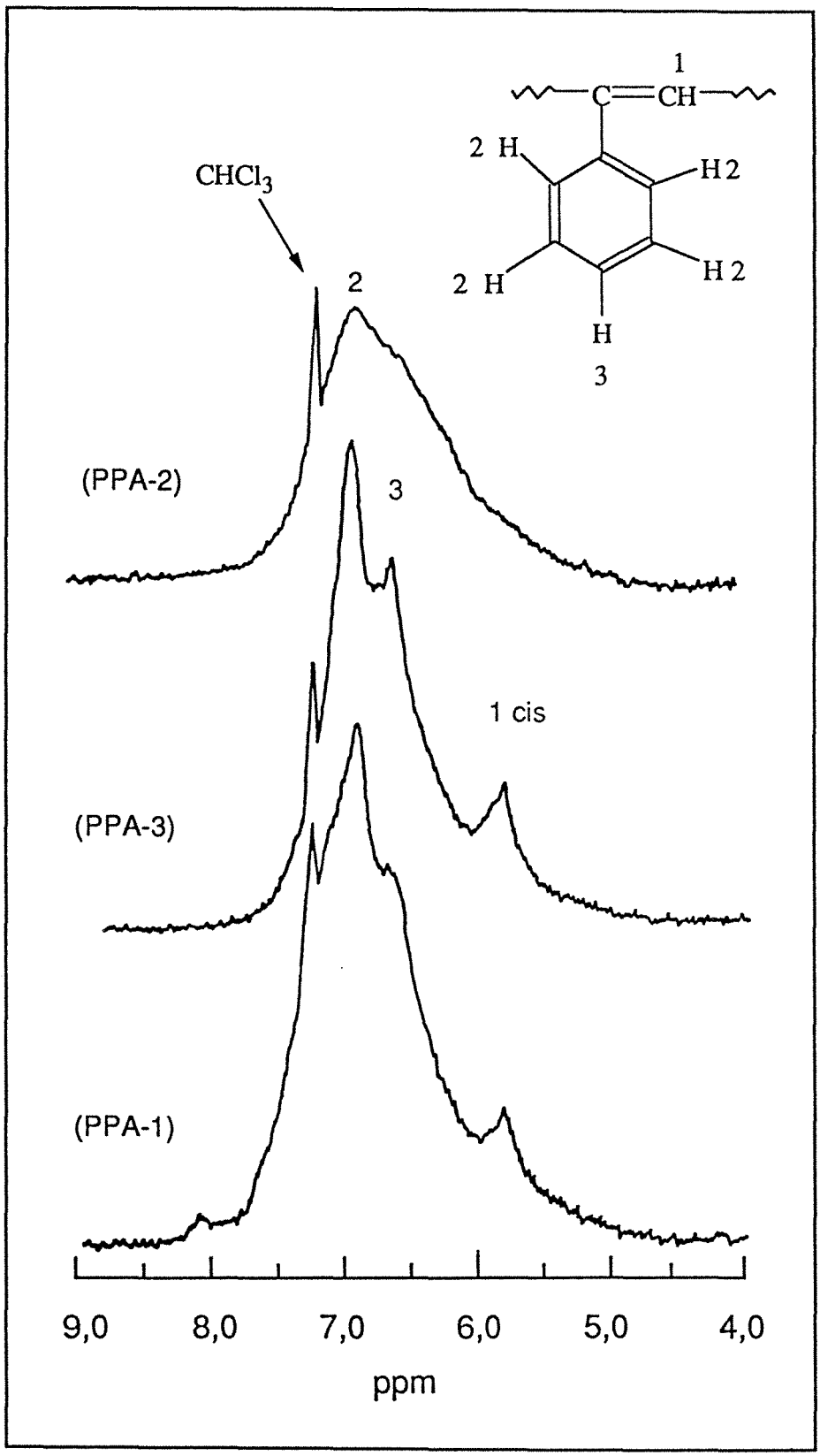
Dans la figure 11 (p.155) sont présentés les spectres de RMN^{1}H à 200 MHz des échantillons, à l'exception de l'espèce insoluble (PPA-4), précédemment pris en exemples en spectroscopie IR . On reconnaît les profils spectraux déjà décrits dans la littérature [5,8,9,16] et qui contiennent, selon les cas, jusqu'à trois pics de résonance attribués à des protons ou groupes protoniques bien identifiés :

- à haut champ, le signal situé à 5,85 ppm correspond à la résonance du proton oléfinique (1) porté par une unité monomère de microstructure *cis* .

- à champs plus faible, les deux signaux intenses localisés à 6,70 ppm et 6,90 ppm sont imputables respectivement à la résonance du proton aromatique (3) et à celle qui caractérise les quatre autres protons du noyau phényle (2) situés en ortho et en méta par rapport à l'enchaînement principal .

La décomposition (Fig. 11bis, p.156) et l'intégration de ces signaux nous a permis d'évaluer les taux de microstructure *cis* en comparant l'aire cumulée (H_T) de l'ensemble des composantes d'origine aromatique et éthylénique entre 4,5 et 8,5 ppm et celle (H_C) du pic de résonance centré à 5,85 ppm, qui caractérise les protons unis aux carbones trigonaux caténaires inclus dans un résidu monomère lié en configuration *cis*, selon la formulation proposée par Simionescu et coll. [8] :

$$\mathrm{Cis}(\%) = 10^4 \times \frac{H_{C(5,85)}}{H_T \times 16,66} \qquad (2)$$



Fgure 11 - Spectres de RMN^{1}H , à 200MHz dans $CDCl_3$, du PPA synthétisé en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$- $AlEt_3$: (PPA-1) fraction soluble ; (PPA-3) fraction insoluble traitée 30 min à 150 °C; (PPA-2) fraction insoluble traitée pendant environ 10 h à 150 °C .

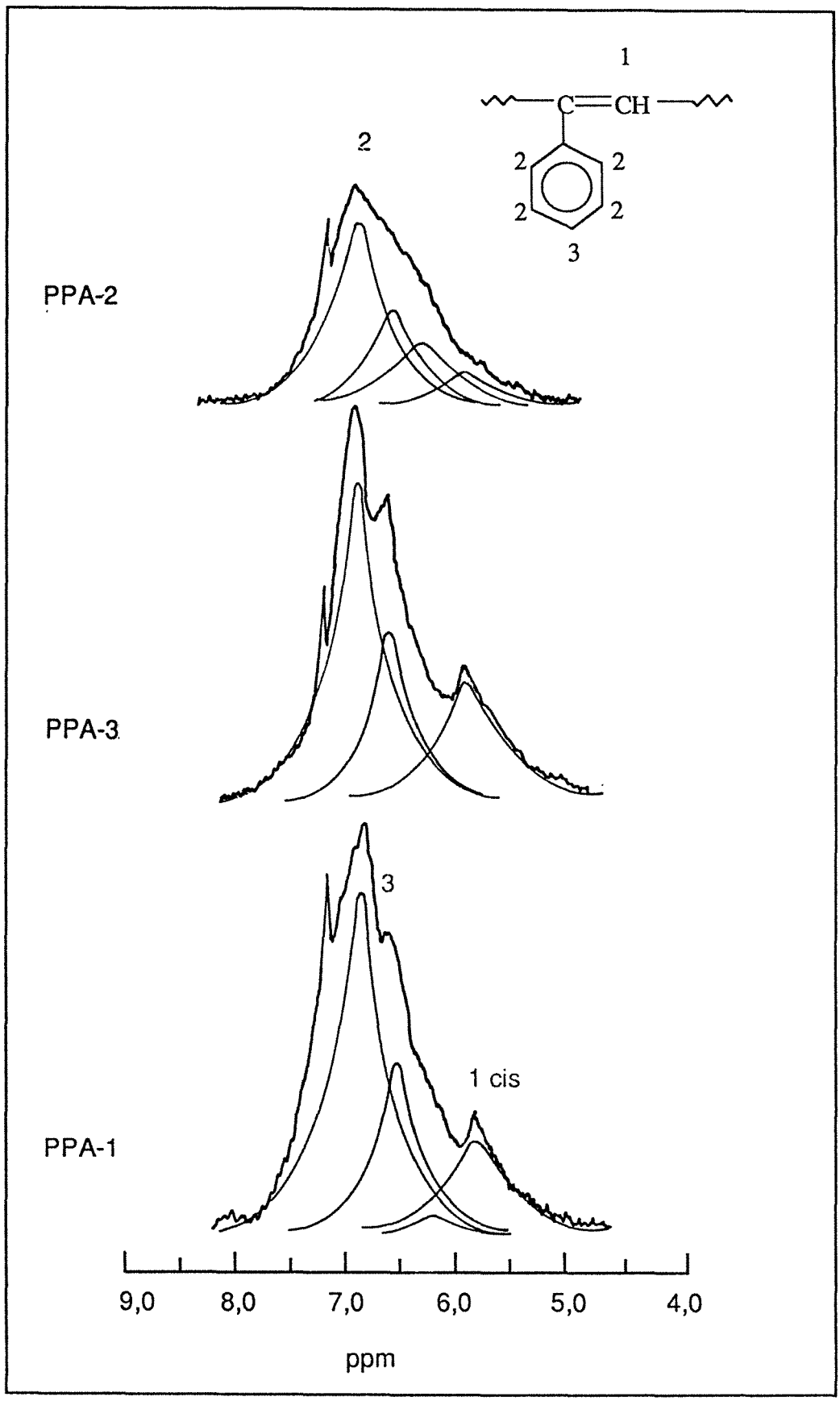


Figure 11bis - Spectres de RMN^{1}H, à 200 MHz dans $CDCl_3$ du PPA synthétisé en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$: fraction soluble (*cis*-87 %)(PPA-1); fraction insoluble traitée 30 min à 15 °C(*cis*-98 %) (PPA-3); fraction insoluble traitée 10 h à 150 °C (*cis*-35%)(PPA-2) . Décomposition en singulets lorentziens des résonances des protons éthyléniques et aromatiques.

En appliquant ce procédé, on en a déduit les résultats suivants :

- la fraction initialement soluble du PPA (PPA-1) est constituée à 87 % de motifs en configuration *cis* .
- la fraction insoluble traitée thermiquement à 150 °C sous atmosphère d'azote pendant 30 mn (PPA-3), présente un spectre d'allure comparable (Fig. 11bis, p.156) à celui de son homologue soluble . La proportion de configuration *cis* a été évaluée à 98% . Il convient de faire remarquer que ces résultats coïncident très bien avec ceux qui ont été obtenus précédemment en traitant nos données IR par l'équation (1) fournie par les mêmes auteurs .

- L'expérience confirme ce que nous avons observé par spectroscopie IR, à savoir que l'exposition prolongée de la fraction insoluble du PPA à une température de 150 °C, conduit à une diminution progressive du taux de configuration *cis* (35%). Il suffit pour s'en convaincre d'examiner les tracés (PPA-2) dans les figures 11 (p.155) et 11bis(p.156) où l'intensité du signal de résonance du proton oléfinique *cis* à 5,85 ppm a diminuée notablement. Des observations identiques concernant d'autres échantillons de PPA élaborés en présence de divers amorceurs (Ziegler-Natta, métathèse) ont été rapportées par Simionescu et coll. [8,9,16].

II.2.2.4 - Spectrométrie de RMN^{13}C

Les spectres de RMN^{13}C du polyphénylacétylène sous ses différentes formes, soluble et insolubles, traitées thermiquement à 150 °C sous atmosphère d'azote (fig.12, p.158) révèlent la présence de :

- deux signaux, dont la résolution est très médiocre, situés à 129,3 ppm et à 127,4 ppm attribués selon Percec et coll. [29] respectivement aux cinq carbones du groupe phényle (C_2 à C_6) et au carbone oléfinique non substitué appartenant au motif lié en configuration *trans* ($ß_t$)

- deux autres signaux localisés à 145,3 ppm et à 141,2 ppm qui correspondent respectivement au carbone oléfinique substitué (α) et au carbone aromatique de liaison à la chaine (1) .

- un signal à 133,3 ppm imputable d'après ces mêmes auteurs au carbone trigonal caténaire non substitué ($ß_c$) contenu dans un segment monomère en disposition *cis*.

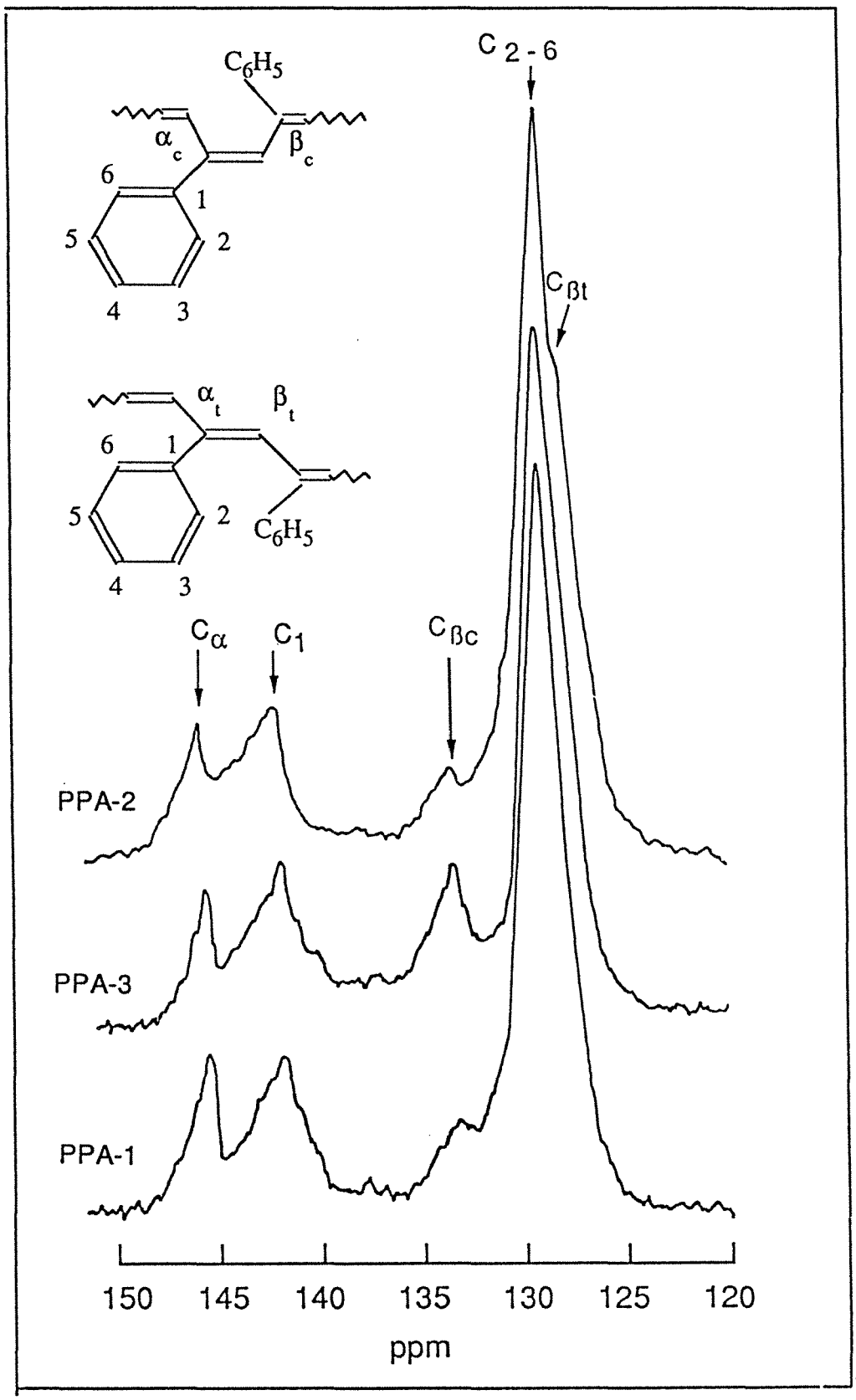


Figure 12 - spectre de RMN ^{13}C, à 50 Mhz dans $CDCl_3$, du PPA synthétisé en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$- $AlEt_3$ fraction soluble (PPA-1); fraction insoluble traitée 30 min à 150 °C (PPA-2) ; fraction insoluble traitée10 h à 150 °C (PPA-2) .

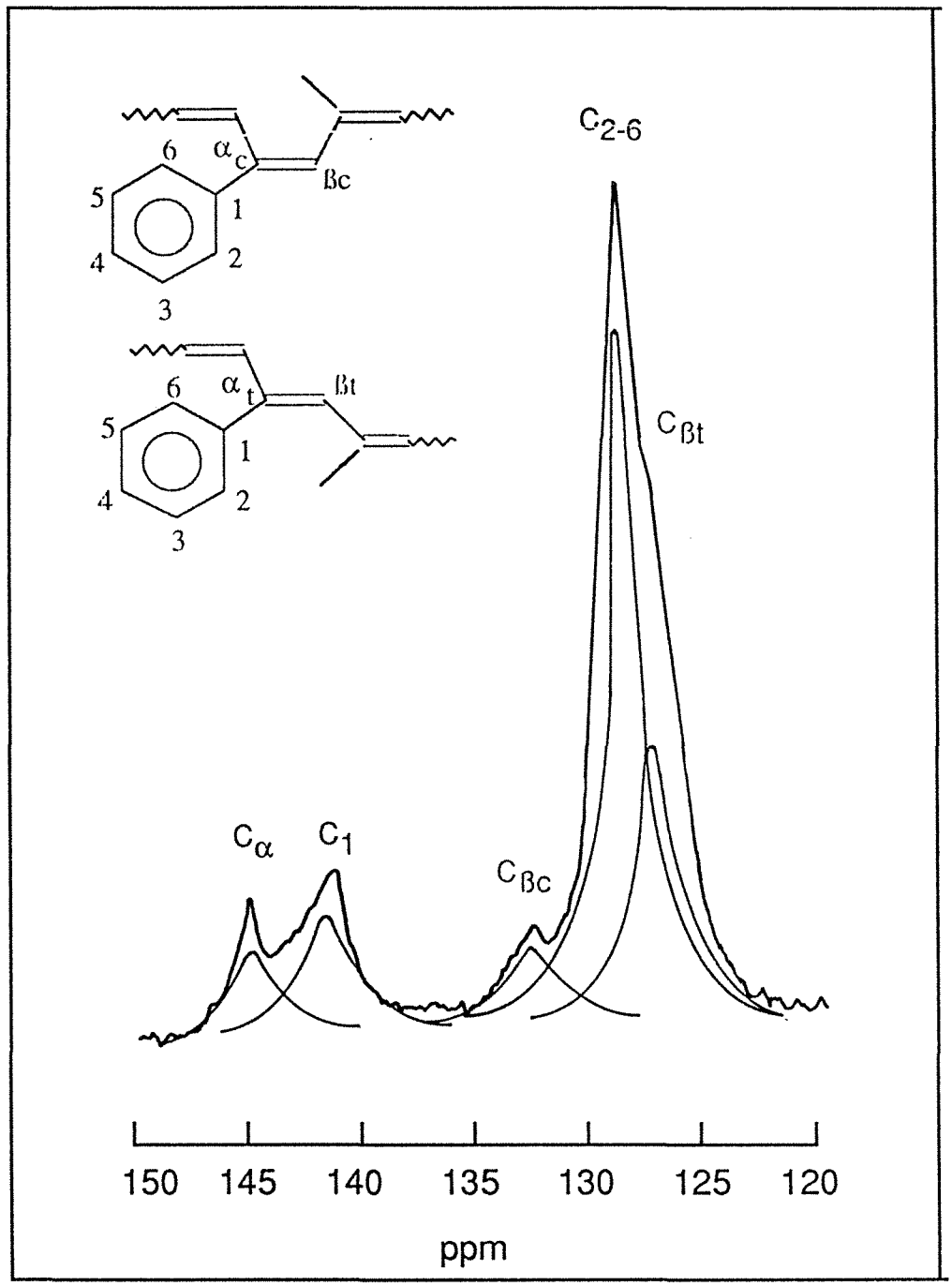


Figure 12bis - Spectres de RMN^{13}C, à 50 MHz dans $CDCl_3$ de la fraction insoluble d'un échantillon de PPA traité thermiquement à 150 °C pendant 10 h sous atmosphère d'azote(PPA-2), synthétisé en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$. Décomposition en singulets lorentziens des résonances des carbones éthyléniques et aromatiques; taux de configuration *cis* calculé selon l'équatiion (3) : 32 %.

Il est clair que le dosage des unités *cis* est possible aprés déconvolution et intégration (ex: PPA-2, Fig. 12bis, p.159) des pics de résonance situés entre 120 et 137,5 ppm sur la base de l'equation (3) :

$$\text{Cis}(\%) = 100 \times \frac{A_{133,3}}{A_{133,3} + A_{127,4}} \qquad (3)$$

où :

$A_{133,3}$ et $A_{127,4}$ représentent respectivement les aires des signaux de résonance situés à 133,3 ppm et à 127,4 ppm.

Les trois méthodes d'analyse spectroscopique conduisent à des résultats très voisins qui ont été regroupés dans le Tableau V afin d'en permettre la comparaison .

TABLEAU V - Microstructure des différentes fractions de polyphénylacétylène synthétisées en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$.

PPA [a)]	Taux de motifs *cis* (%)		
	IR	RMN^{1}H	RMN^{13}C
PPA- 1	86	87	-
PPA- 2	-	35	32
PPA- 3	98	98	-
PPA-4	96	-	-

a) PPA-1 : fraction soluble ; PPA-2 : fraction insoluble traitée à 150 °C pendant 10 h; PPA-3 : fraction insoluble traitée à 150 °C pendant environ 30 min ; PPA-4 : fraction insoluble non traitée.

II.2.2.5 - Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'examen par DSC des deux fractions soluble et insoluble du PPA entre - 20 et 250 °C révèle (Fig. 13, p.162) l'existence de deux transitions exothermiques , qui ont été antérieurement décrites par d'autres auteurs [16,27,30]. La première commune aux deux fractions, située entre 140 et 190 °C, est attribuée à un phénomène d'isomérisation *cis* →*trans* du squelette macromoléculaire du PPA; la seconde qui apparaît dans la région 190 - 250 °C coïncide avec la dégradation du polymère .

Il convient d'attirer l'attention sur le fait que la première transition correspond à celle mise en évidence par analyse spectroscopique IR et RMN dans les paragraphes qui précèdent .

II.2.2.6 - Viscosimétrie

Afin de déterminer la masse moléculaire moyenne des différents échantillons de PPA synthétisés, nous avons opéré par voie indirecte en mesurant leur viscosité intrinsèque[η] respective puis en traitant les données obtenues par l'équation (4) déduite de la droite d'étalonnage fournie dans la réf. [31] :

$$\text{Log } \overline{M}_n = 1{,}76 \text{ Log } [\eta] + 5{,}66 \qquad (4)$$

où :
[η] et exprimée en $dl.g^{-1}$

Cette façon de procéder nous a fourni les résultats analytiques qui sont rassemblés dans le Tableau VI (p.163) .

Il est important de signaler que l'évaluation de la masse moléculaire $\overline{M}_n$ caractérisant les fractions insolubles de PPA à été effectuée sur les fractions solubles correspondantes obtenues par traitement thermique à 150 °C durant 30 min (isomérisation *cis*→*trans*) sous atmosphère d'azote .

Bien que le spectre de RMN^{1}H du PPA " transformé " (Fig. 11: PPA-3, p.155) ne semble pas révéler de phénomène de dégradation accompagnée notamment de la formation de molécules de 1, 3, 5 - triphénylbenzène caractérisées par un signal de résonance à 7,60 ppm [5,8,9,16], l'éventualité de scissions homolytiques des chaînes ou de cyclisations intramoléculaires demeure toujours possible . De ce fait la comparaison des masses moléculaires des materiaux ainsi obtenus avec celles des fractions initialement solubles de PPA ne peut être faite qu'avec une certaine réserve .

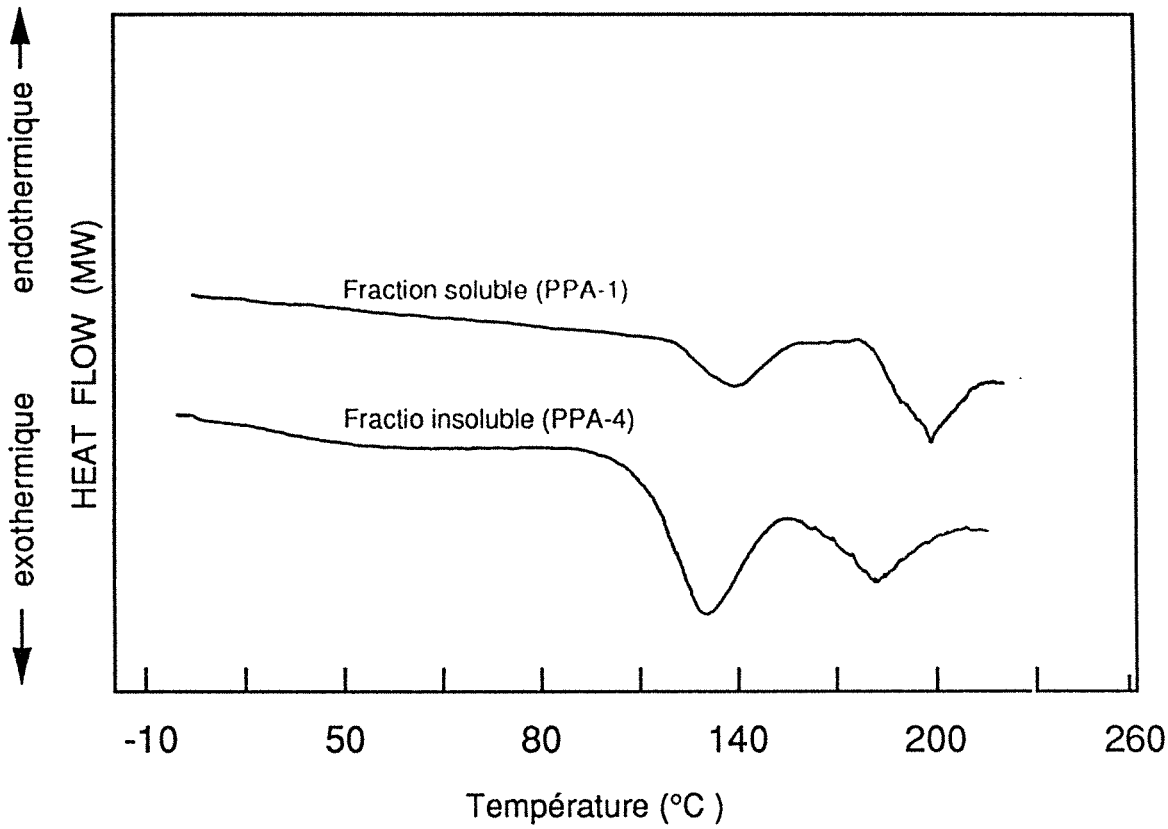


Figure 13 - Thermogrammes obtenus par DSC , sous atmosphère d'azote du polyphénylacétylène(PPA) préparé en présence du système bimétallique $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$. Conditions opératoires : prise d'essai1 mg; régime de montée en température 10 °C / min .

TABLEAU VI - Viscosités intrinsèques [η] et masses moléculaires moyennes $\overline{M}_n$ du polyphénylacétylène [a, b]

Système amorceur	Solvant	Polyphénylacétylène			
		Fraction soluble		Fraction insoluble	
		[η] [c] (dl.g^{-1})	$\overline{M}_n$ x 10^4 (g.mol^{-1})	[η] [c] (dl.g^{-1})	$\overline{M}_n$x 10^4 (g.mol^{-1})
$Fe(naph)_3$ - $AlEt_3$	toluène	0,25	3,80	0,18	2,80
"	cyclohexane	0,20	2,50	0,17	2,00
$Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$	toluène	0,30	5,70	0,27	4,80
"	cyclohexane	0,26	4,40	0,21	3,00

a) Abréviations ou symboles, voir liste p.9.
b) Conditions expérimentales : Tab. IV, p.148.
c) Déterminées en solution dans le toluène à 30 °C .

La lecture du Tableau VI révèle les faits suivants :

- les masses moléculaires moyennes de ces échantillons préparés en présence d'un système Ziegler-Natta à base de Fe(III) sont relativement plus élevées que celles qui caractérisent leurs homologues élaborés par d'autres systèmes du même type : comparer aux résultats fournis dans le Tableau I, Partie Bibliographique , p.30) . Ces valeurs restent toujours inférieures à celles qui correspondent aux PPA obtenus par les catalyseurs de métathèse($\overline{M}_n$=8.10^4 à 15 .10^4 g.mol^{-1}).

- le complexe $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$ permet l'élaboration de PPA dont la valeur de $\overline{M}_n$ est nettement plus haute que celle qui caractérise les produits formés, dans les mêmes conditions, sous l'action du système $Fe(naph)_3$ - $AlEt_3$.

- l'utilisation d'un solvant aromatique, en l'occurrence le toluène, est favorable à la production de PPA de masse moléculaire élevée .

II.3 - COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS

Au terme de nos expériences comparatives sur la polymérisation des trois hexynes terminaux ramifiés, en l'occurrence le 3 - méthylpent -1- yne , le 4 - méthylpent -1- yne et le *tert* - butylacétylène et sur celle du phénylacétylène conduite en présence des systèmes amorceurs $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$, $Fe(chc)_3$ - $AlEt_3$ et $Fe(naph)_3$ - $AlEt_3$ nous pouvons finalement formuler les conclusions suivantes :

- les amorceurs bimétalliques étudiés sont efficaces pour polymériser des alcynes monosubstitués autres que le hex -1- yne .

- les polyalcynes obtenus sont caractérisés par des masses moléculaires relativement hautes, comparées à celle obtenues en présence d' autres amorceurs Ziegler-Natta à base de Fe, Co ou Ti .

- le rendement de la polymérisation de ce type de monomères (alcynes vrais) dépends essentiellement de l'encombrement stérique du groupe alkyle qu' il porte . L'ordre des réactivités relatives est le suivant :

hex -1- yne >4 - méthylpent -1- yne > 3 - méthylpent -1- yne >phénylacétylène >>*tert* - butylacétylène

On notera que le *tert* - butylacétylène, dont le substituant est particulièrement volumineux, ne polymérise pas sous l'action de ces systèmes amorceurs .

- l'expérience montre que cette catégorie de systèmes amorceurs Ziegler-Natta à base de carboxylate de Fe(III) oriente la polymérisation du hex -1- yne et de ses homologues ramifiés selon un mode stéréospécifique de type *trans* (70 % et plus) . En revanche la polymérisation du phénylacétylène, reproduite dans les mêmes conditions, conduit à des enchaînement linéaires formés par addition univoque des motifs monomères en disposition *cis* .

Compte tenu de l'ensemble des faits expérimentaux que nous avons jusqu'ici rassemblés, il nous paraît maintenant possible de proposer un mécanisme de polymérisation des alcynes

terminaux par les complexes de Fe(III) (Schéma 1, p.166) en nous fondant d'une part sur celui qui a été envisagé par Champetier et Martynoff [32] concernant la polymérisation de l'acétylène par divers systèmes mixtes apparentés impliquant le Fe(III) sous forme de trichlorure ($FeCl_3$) et un coamorceur de type organomagnésien (PhMgBr) et d'autre part sur celui qui a été préconisé par Yu et coll. [33] dans le cas de la polymérisation de l'acétylène par des amorceurs à base de dérivés des lanthanoïdes, en l'occurrence le bis (2-éthylhexyl) phosphate de Néodyme combiné à $AlEt_3$.

Nous pensons en particulier que la gélification progressive, mais rapide, de la charge polymérisante au cours de la réaction et la disparition de ce pseudo-gel après introduction d'un agent désactivant(CH_3OH acidifié) dans le milieu réactionnel, peut être interprétée en imaginant la croissance simultanée de trois chaînes polymères au départ d'un site actif . La propagation se réalise par insertion successive en tête à queue des particules de monomère dans les trois liaisons unissant le fer au carbone selon une configuration répétitive préférentiellement *trans* (hexynes vrais) ou *cis* (phénylacétylène) selon la structure chimique du monomère impliqué .

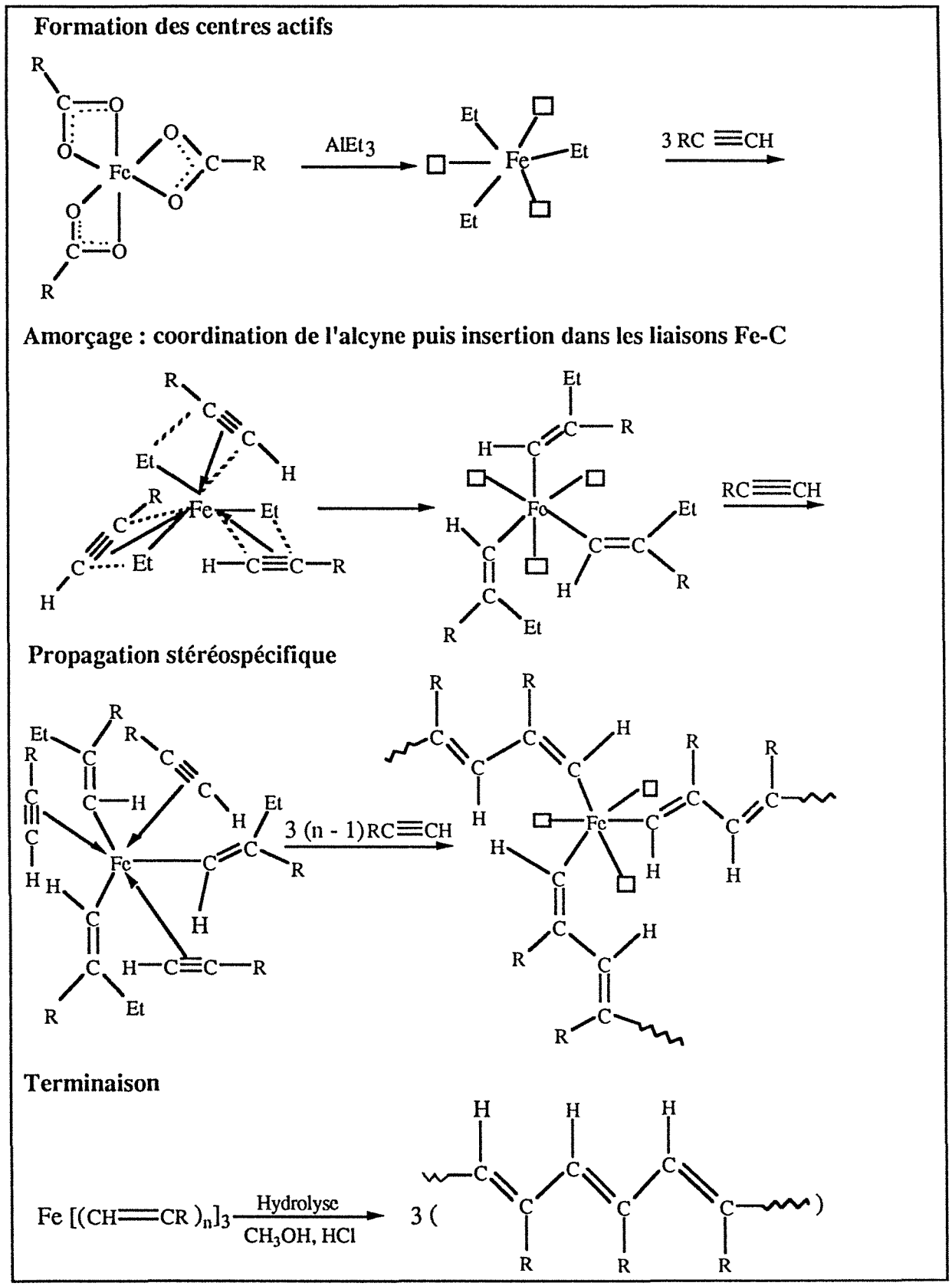


Schéma 1 - Mécanisme de la polymérisation stéréospécifique des hexynes terminaux par les amorceurs formés par réaction entre un carboxylate deFe(III) et le triéthylaluminium.

REFERENCES

[1] A.A. BERLIN, M.C. CHERKASHIN, I.P. CHERNISHEVA, E.I. ASEV, E. I. BORKAN, P.P. KISILITSO
Sructure of Phenoxy -and Phenylacetylene Polymers
Vysokomol.Soedin. Ser. A, **9,** 1840-1846 (1967) .

[2] R.J. KERN
Preparation and Properties of Isomeric Polyphenylacetylenes
J. Polym. Sci. Part A-1, **7,** 621-631 (1969).

[3] M.I. KUSHNEREV, G.I. BANTZIEV, M.T. CERKASHIN, A.A. BERLIN
X-ray Diffraction Studies of Polyphenylacetylene Prepared in the α - Titanium Trichloride- Triethylaluminum Catalytic System.
Izu. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **10,** 2291-2322 (1971) .

[4] N. SASAKI, T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Polymerisation of Phenylacetylenes.5. Polymérisation of Phenylpropyne Catalyzed by Tungsten Hexachloride-Tetraphenyltin
Macromolecules **9** , 664-667 (1976).

[5] C.I. SIMIONESCU, Sv. DUMITRESCU, I. NEGULESCU, V. PERCEC, M.GRIGORAS, T. DIAGONU, M. LEANCA, L. GORAS
Polymers from Aromatic Derivatives of Acetylene
Vysokomol. Soedin. Ser. A, **16,** 761-800 (1974) .

[6] S.H.C. CHANG, E.C. MERTZLUFFT, P. EHRLICH, R.D. ALLENDOERFER
Crystallisable Polyphenylacetylene Electron Spin Resonance of its Solutions
Macromolecules **8** , 642-644(1975) .

[7] T. MASUDA , T. HIGASHIMURA
Polymerization of Phenylacetylene. III . Structure and Properties of Poly(phenylacetylene) Obained by Tungsten Hexachloride or Molybdenium Pentachloride
Macromolecules **8,** 717-721 (1975) .

[8] C. I. SIMIONESCU, V. PERCEC, Sv. DUMITRESCU
Polymerization of Acetylenic Derivatives . XXX . Isomers of Polyphenylacetylene
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **15**, 2497-2509 (1977) .

[9] C. I. SIMIONESCU, Sv. DUMITRESCU, V. PERCEC
Isomeric Copolymers of Acetylenes
J. Polym. Sci. Polym. Symp. **64,** 209-227(1979) .

[10] Z. SHEN, M.F. FARONA
Polymerization of Phenylacetylene by Rare Earth Compound/Trialkylaluminum Catalysts
Polym. Bull. **10,** 8-13 (1983) .

[11] Z . SHEN , M . F . FARONA
Polymerization of Terminal Alkynes by Rare Earth Compound / Trialkylaluminum Catalysts
Polym. Bull. **10** , 298 - 302 (1983).

[12] Z . SHEN , M . F . FARONA
Polymerization of Terminal Alkynes by a New-Ziegler Catalyst System : Scandium Naphtenate / Trialkylaluminum
J . Polym. Sci ., Polym . Chem . Ed . **22** , 1009 - 1015 (1984) .

[13] T . MASUDA , T . HIGASHIMURA
Synthesis of High Polymers from Substituted Acetylenes : Exploitation of Molybdenium - and Tungsten - Based Catalysts
J . Am . Chem.Soc . **17** , 51 - 56 (1984) .

[14] T . MASUDA , M . KAWASAKI , Y .OKANO , T . HIGASHIMURA
Polymerization of Methylpentynes by Initiators Transition Metals Catalysts : Monomers Structures Reactivity and Polymers Properties
Polym . J . **14** , 371 - 377 (1982) .

[15] F . CIARDELLI , S . LANZILLO , O . PIERONI
Optically Active Polymers of 1 - Alkynes
Macromolecules **7** , 174 - 179 (1974).

[17] M . LECLERC , R.E. PRUD'HOMME
Conformational Analysis of Substituted Polyacetylenes
J . Polym . Sci. Polym. Phys. Ed. **23** , 2021 - 2023 (1985).

[18] M . LECLERC , R.E. PRUD'HOMME, A . SOUM , M . FONTANILLE
Determination of the Geometric Structure of Three Substituted Polyacetylenes : Polymethylacetylene, Polypentylacetylene, and Poly(t - butylacetylene)
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **23** , 2031 - 2041 (1985)

[19] D.MEZIANE
Etude de la polymérisation des alcynes amorcée par un dérivé μ-alkylidénique du tungstène
Thèse, Université de Paris XIII, France, 1986.

[20] T. MASUDA, Y. OKANO, K. TAMURA , T. HIGASHIMURA
Polymerization of i - Butyne and Isopropyl acetylene by Transition Metal Catalysts and Geometric Structure of Polymers
Polymer **26,** 793 - 797 (1985) .

[21] K. YOKOTA, M. OHTUBO, T. HIRABAYASHI, Y. INAI
Poly(1-Alkynes) as a Comb-Like Polymer with a Rigid Main - Chain
Polym. J. **25**, 1079-1086 (1993) .

[22] T. MASUDA, Y. KUWANE, K. YAMAMOTO, T. HIGASHIMURA
Polymerization of Acetylenes Derivatives Induced by UV Irradiation via Metal Carbonyls
Polym. Bull. **2**, 823-827 (1980) .

[23] ZH. S. KIYASHKINA, A.D. POMOGAILO,A.I. KUZAYEV,
G.V. LAGODZINSKAYA, F.S. DYACHKOVSKII
Polymerization of Acetylene Monomers by Molybdenium Compounds Fixed on the Macromolecular Supports
J. Polym. Sci. : Polym. Symp. **68**, 13-21 (1980) .

[24] T. MASUDA, T. TAKAHASHI, K. YAMAMOTO, T. HIGASHIMURA
Polymerization of Phenylacetylene by $WCl_6.Ph_4Sn$: Synthesis of High Polymer Achieved by Selection of Solvents
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **20**, 2603-2610 (1982) .

[25] S. GANESAMOORTHY, G. SUNDARARAJAN
Metathetical Polymerization of Alkynes with (Arene) $M(CO)_3$ Complexes (M = Cr, Mo or W; Arene = Toluene, o-Xylene or Mesitylene) by Electron-Tranfer-Chain Catalysis
J. Mol. Cat. **76**, 335-343 (1992) .

[26] Y. ABE, T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Polymerization of (o- Methylphenyl)acetylene and Polymer Characterization
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem. **27**, 4267-4279 (1989) .

[27] T.L. CHANG, L.J. HOLZKNECHT, H. B. MARK, Jr., T.H. RIDGWAY, H. ZIMMER
Synthesis of Regiospecifically Meta-Substituted Poly(phenylacetylene)s and Some of Their Electrical Properties
J. Polym. Sci.: Part A: Polym.Chem. **27**, 989-997 (1989) .

[28] R.M. SILVERSTEIN, G.C. BASSLER
Identification spectrométrique des composés organiques, Spectrophotométrie ultraviolette
Masson et Cie, Gautier-Villars,Ed., Paris, 1968, pp. 122 - 142 .

[29] V. PERCEC , L. RINALDI
A ^{13}C-NMR Study of the Microstructure of Polyphenylacetylene Prepared with $MoCl_5$ and WCl_6
Polym. Bull. **9** , 548 - 555 (1983).

[30] C. SIMIONESCU, I. NEGULESCU, C. MIHAILESCU, I. DIACONU, Gh. DRAGAN
Structural Transitions in Conjugated Polyenes. Polyphenylacetylene
International Symposium on Macromolecules, IUPAC - MACROFLORENCE,Florence, Italy,7-12 September 1980, Preprints **2**, pp.433- 436.

[31] J.S. PARK, SERWON, A. LANGNER, P. EHRLICH
The Polymerization of Phenylacetylene in Carbon Tetrachloride in the Presence of Light- Activated $W(CO)_6$
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem. **27**, 4281-4289 (1989) .

[32] G. CHAMPETIER, M. MARTYNOFF
Polymérisation de l'acétylène et du phénylacétylène sous l'influence des catalyseurs complexes à base d'organomagnésiens et d'halogénures métalliques
Bull. Soc. Chim. France, 2083 - 2087 (1961) .

[33] L. YU, Z. SHEN, M. YANG
The Kinetics and Mecanism of Polymerization of Acetylene by Rare Earth Coordination Catalysts
Synt. Met. **11**, 53-60 (1985) .

- CHAPITRE III -

POLYMERISATION D'ALCYNES MONOSUBSTITUES SILICIES EN PRESENCE DU SYSTEME BIMETALLIQUE ASSOCIANT LE PROPANOATE DE FER (III) ET LE TRIETHYLALUMINIUM

III.1- PREAMBULE

Les données publiées dans la littérature [1-6] et les résultats que nous avons obtenus lors de la précédente étude ont révélé que les monomères acétyléniques terminaux qui contiennent un substituant très encombré, tel que le groupe *tert*-butyle, en position α de la triple liaison ne peuvent être polymérisés de façon satisfaisante par les systèmes amorceurs Ziegler-Natta.

Ce comportement, comme il l'a été mentionné dans le chapitre précédent, semble être dû au fait que, dans ce type de structure, le groupement *tert*-butyle volumineux est capable de "protéger" efficacement la triple liaison vis-à-vis des centres actifs.

Nous avons alors cherché à exploiter délibérément et orienter ainsi nos investigations vers un domaine, à notre connaissance totalement non exploité à l'heure actuelle, qui concerne la polymérisation par voie Ziegler-Natta d'alcynes vrais porteurs d'un hétéroatome (oxygène, azote) ou d'un site supplémentaire de polymérisation (liaison double ou triple).

Avant de préciser plus en détail la nature des monomères et du système amorceur que nous avons sélectionnés pour réaliser cette étude, il nous a semblé utile de rappeler brièvement quelques données d'ordre général sur l'aptitude des complexes Ziegler-Natta à déclencher et à propager la polymérisation des monomères contenant un groupe polaire.

Il est bien connu que la polymérisation d'un réactif de ce type, *esters vinyliques ou acryliques, nitrile acrylique, chlorure de vinyle, etc...*, en présence d'un complexe Ziegler-Natta est une opération, le plus souvent , délicate à conduire en raison des difficultés que l'on rencontre lorsqu'il s'agit de trouver un promoteur dont l'activité polymérisante soit satisfaisante.

Le principal obstacle réside dans la grande réactivité chimique des deux partenaires organométalliques que l'on met en présence pour former l'espèce active en polymérisation. En effet, les alkylaluminiums aussi bien que les dérivés des métaux de transition sont des composés accepteurs d'électrons et donc susceptibles d'interagir séparément et rapidement avec tout produit pouvant leur en fournir par l'intermédiaire d'hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore ou de chlore. Il en est de même des complexes mono- ou bimétalliques, constituant les sites actifs, qui sont globalement électro-déficients et peuvent former avec les monomères polaires des complexes d'association permanents dénués de toute activité catalytique.

Compte tenu de ces considérations, on conçoit assez bien pourquoi l'application des promoteurs Ziegler-Natta à la polymérisation des monomères de cette catégorie, par ailleurs aisément polymérisables par voie radicalaire, n'ait point fait l'objet d'études très nombreuses comparativement au volume considérable de travail qui a été effectué sur les α-oléfines et les diènes conjugués ou encore d'autres réactifs hydrocarbonés insaturés (styréniques, acétyléniques).

Toutefois plusieurs études consacrées à cette question ont démontré la faisabilité, dans des conditions opératoires appropriées, de ce type de réaction qui nécessite la résolution d'un double problème :

- contrôler la réactivité du complexe catalytique pour empêcher toute interaction directe avec les substituants polaires portés par le monomère ou le polymère formé.

- créer les conditions qui favorisent un mécanisme de propagation selon un mode stéréospécifique impliquant la coordination de la molécule de monomère, sur le centre actif, avant son incorporation dans la chaîne de polymère en croissance.

L'examen de la littérature révèle qu'en ce qui concerne le second point, les conclusions des auteurs, fondées sur des études cinétiques et/ou structurales, qui découlent de spéculations formulées à partir d'observations expérimentales plus ou moins déterminantes, ne peuvent pas être toujours admises de façon définitive et restent ainsi controversables. Si certains obtiennent des résultats qui sont imputables à un mécanisme réactionnel de nature purement ionique-coordiné ou purement radicalaire, d'autres en revanche aboutissent à des données qu'ils ont interprétées, sur la base d'une coexistence des deux types de sites catalytiques, en envisageant une contribution simultanée des deux processus de croissance.

Il est clair, en se référant aux articles publiés sur le sujet qu'il demeure difficile, voire quasi-impossible, de prévoir avec certitude le comportement d'un système monomère/amorceur inédit : chaque cas étant singulier. Outre les études portant sur l'influence des facteurs expérimentaux "classiques": *température, solvant, nature et rapport molaire des deux constituants du catalyseur, séquence d'introduction des réactifs*, etc... , on trouve dans la littérature bon nombre de travaux axés sur les amorceurs Ziegler-Natta modifiés à l'aide d'un troisième agent, système catalytique ternaire, choisi dans la famille des composés donneurs d'électrons parmi lesquels les éthers, amides ou amines sont les plus fréquemment utilisés. L'expérience montre en effet que, souvent, l'opération qui consiste à associer une base de Lewis, en quantité optimale, à un système Ziegler-Natta binaire traditionnel permet non seulement de former un complexe catalytique qui est stabilisé vis-à-vis du monomère polaire, mais aussi d'en accroître considérablement l'activité polymérisante et même la stéréospécificité.

Pour ce qui concerne nos propres préoccupations, il convient de signaler qu'il a été montré que la présence d'un substituant volumineux, susceptible de "masquer" efficacement le groupement polaire porté par le monomère et par conséquent de prévenir toute réaction indésirable avec les constituants du catalyseur, s'avère un atout majeur pour pouvoir réaliser avec succès la polymérisation par voie Ziegler-Natta des molécules de ce type. Cette affirmation est notamment illustrée par la préparation, déjà décrite depuis longtemps, de polymères cristallins d'acrylate de *tert*-butyle [7] et de N-isopropylacrylamide [8].

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à la polymérisation de deux monomères acétyléniques vrais contenant un site réactif (O ou C≡C) protégé par un groupement volumineux, en l'occurrence le groupe triméthylsilyle, suffisamment éloigné du carbone hybridé sp qui le porte pour ne pas perturber la polymérisation.

Plus précisément, notre étude a concerné le comportement en présence de la combinaison formée en associant le propanoate de Fe (III) et le triéthylaluminium de trois alcynes siliciés :

- le 3-triméthylsiloxyprop-1-yne (TMSOP) contenant un atome d'oxygène.

- le 1–triméthylsilylpenta-1,4-diyne (TMSPD) porteur d'un centre d'insaturation supplémentaire.

- à ce titre comparatif nous avons entrepris également de polymériser le 3-triméthylsilylprop-1-yne (TMSP), dont l'encombrement stérique au voisinage de la triple liaison est plus marqué [-Si(CH_3)$_3$ en β de C≡C] que dans le cas des deux autres monomères précédemment cités, mais qui en revanche est dépourvu de tout site secondaire susceptible d'être à l'origine de réactions "parasites".

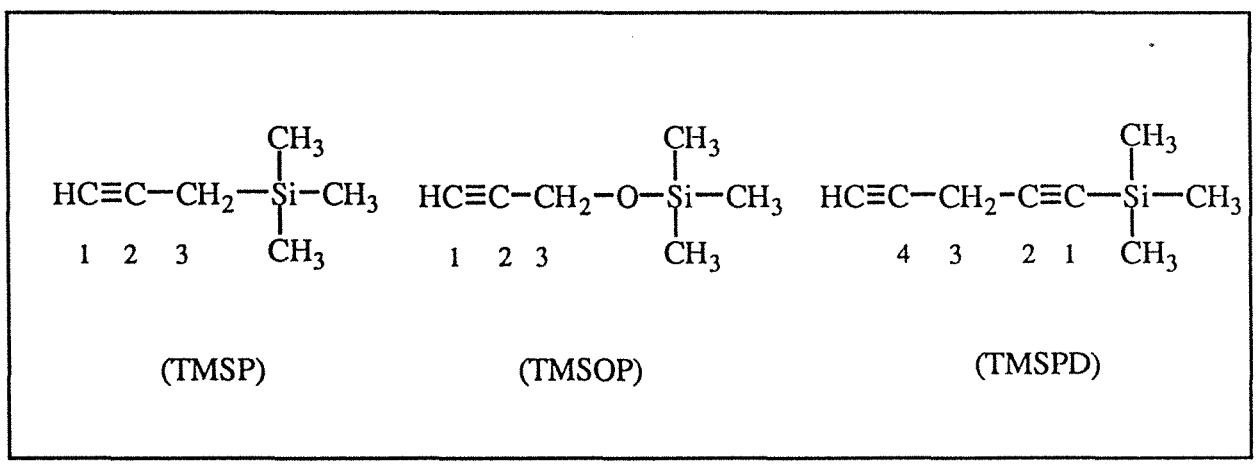


Schéma 1 - Structure chimique des monomères acétyléniques siliciés étudiés dans le présent travail.

III.2 - SYNTHESE ET CARACTERISATION DU 3-TRIMETHYLSILYLPROP-1-YNE

Avant d'aborder l'étude de la polymérisation de ces trois monomères particuliers, il convient de rappeler que, si les TMSOP et TMSPD que nous avons utilisés sont des réactifs d'origine commerciale, en revanche le 3-triméthylsilylprop-1-yne (TMSP) a été synthétisé au laboratoire selon le mode opératoire détaillé dans la Partie Expérimentale de ce mémoire (voir p.56).

La structure chimique du produit ainsi récupéré, dont la pureté a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse, a été contrôlée par spectroscopie IR et RMN^{1}H.

III.2.1 - Spectrométrie IR

Le spectre IR du TMSP est présenté dans la figure 1 ci-dessous. La position des bandes d'absorption caractéristiques est précisée dans l'encadré qui suit p.177.

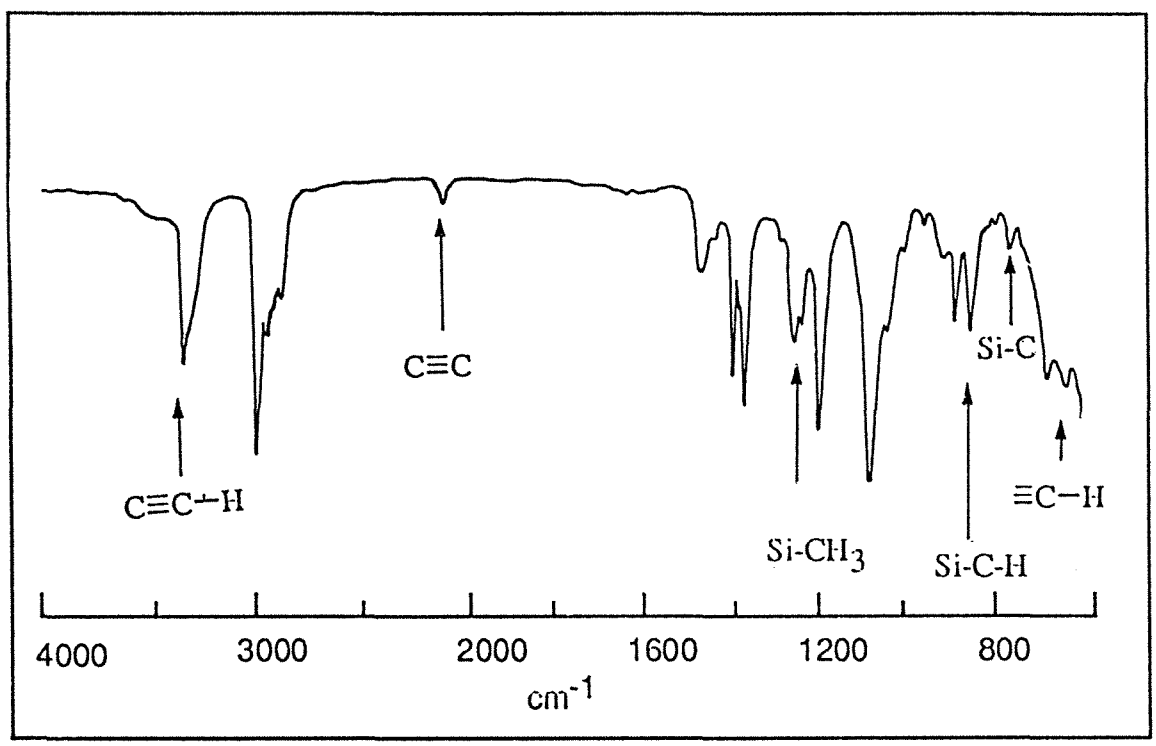


Figure 1 - Spectre IR du 3-triméthylsilylprop-1-yne : film liquide déposé entre disques de KBr

Fréquences d'absorption caractéristiques (cm^{-1}) :

• Triple liaison	C≡C	(Vibrations d'allongement)	2100
• Liaison	≡C-H	"	3305
• "	Si-C	"	760
• Angle de valence	C≡C-H	(Vibrations de déformation)	630
• "	Si-CH_3	"	1255
• "	Si-C-H	"	830

III. 2.2 - Spectrométrie de RMN^{1}H

Le spectre de RMN^{1}H du TMSP que nous avons synthétisé est reproduit dans la figure 2. L'analyse de ce tracé a confirmé la structure chimique du composé récupéré.

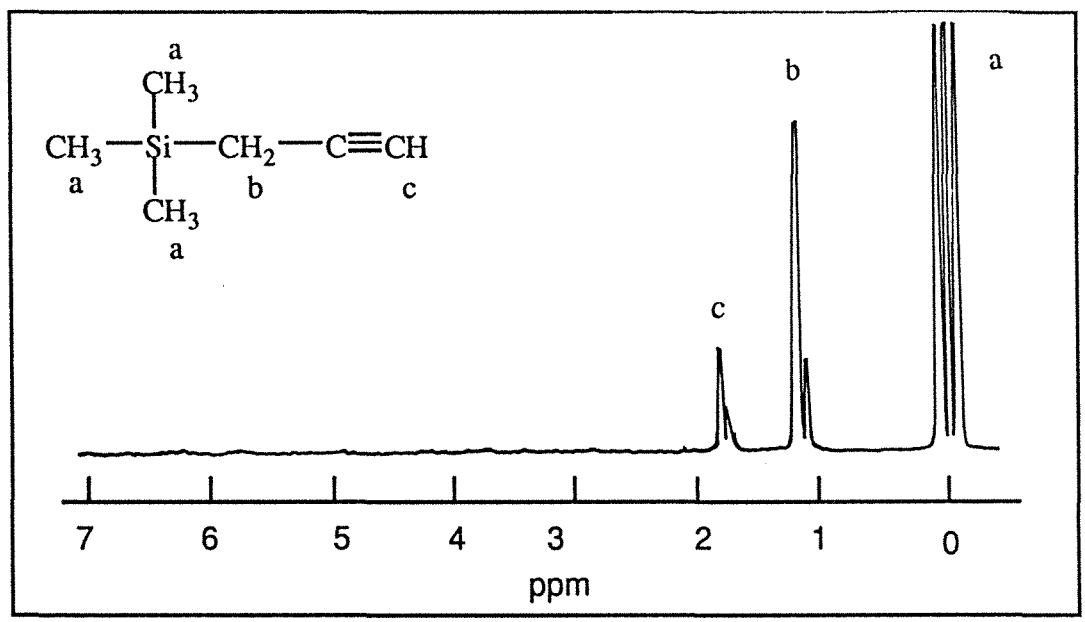


Figure 2 - Spectre de RMN^{1}H, à 200 MHz dans $CDCl_3$, du 3-triméthylsilylprop-1-yne (TMSP) .

III.3 - POLYMERISATION DES ALCYNES TERMINAUX SILICIES

III.3.1 - Synthèse des polymères

La polymérisation des trois alcynes TMSP, TMSOP, TMSPD et la récupération des polymères correspondants (respectivement notés dans la suite PTMSP, PTMSOP, PTMSPD), ont été réalisées selon le mode opératoire décrit précédemment (Partie Expérimentale, p. 61).

Les conditions opératoires ont été strictement identiques à celles choisies pour polymériser les hexynes ramifiés (Troisième Partie, Chap. II, p.132).

Nous avons constaté que l'addition d'un monomère silicié encombré à la solution contenant le complexe catalytique $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$ conduit aux mêmes observations que celles que nous avons relevées concernant la polymérisation des deux méthylpentynes décrite dans le chapitre précédent. Il convient d'attirer l'attention sur le fait que le PTMSOP et le PTMSPD sont très sensibles aux acides qui sont à l'origine de réactions de réticulation et/ou de cyclisation dans le cas du premier et de processus d'oxydation de la triple liaison du chaînon latéral dans celui du second. Cette situation nous a amené à traiter le mélange réactionnel par le méthanol pur (voir détails dans la Partie Expérimentale, p.63).

En effet, la désactivation du système catalytique par CH_3OH acidifié (5% en poids de HCl concentré) provoque en présence d'agent résiduel tel que $FeCl_3$ ou $AlCl_3$, la réticulation et/ou la cyclisation du PTMSOP [9] selon les mécanismes proposés dans le Schéma 3, p.180. Le polyalcyne récupéré est un polymère solide, de couleur jaune et totalement insoluble.

Par ailleurs, en ce qui concerne le PTMSPD, l'acide propanoïque formé lors de la désactivation du complexe amorceur peut conduire en présence de l'un ou l'autre des deux dérivés minéraux cités précédemment à l'oxydation de la liaison triple C≡C contenue dans le greffon latéral [10] selon la réaction présentée dans le Schéma 4, p.180 .

Contrairement au PTMSOP, le PTMSPD obtenu demeure soluble dans la plupart des solvants organiques.

Les résultats que nous avons obtenus en terme de rendement sont reportés dans le Tableau I (p.179) et montrent que les réactivités respectives du TMSOP et du TMSPD vis-à-vis de la combinaison $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$ sont identiques et tout à fait satisfaisantes, comparables à celles qui caractérisent les deux hexynes ramifiés, étudiés dans le chapitre précédent (voir Tab. I, p.133). Ces données traduisent le fait qu'un groupement très volumineux, comme $-Si(CH_3)_3$, ne semble exercer aucun effet particulier sur le déroulement de la polymérisation dès lors qu'il est suffisamment éloigné (en position γ dans TMSOP) des deux carbones triplement liés.

En revanche, s'il est situé en β du carbone sp qui le porte, son influence devient considérable, comme en témoigne la très faible valeur du rendement (5%) atteinte en polymérisant le TMSP.

Il convient de rappeler ici (voir Première Partie, Tab. IV, p.36), que le triméthylsilylacétylène dont le substituant triméthylsilyle est directement lié au carbone hybridé sp, ne polymérise pas ou très difficilement (production d'oligomères) en présence des systèmes mixtes du type $Fe(acac)_3$-$AlEt_3$ ou $Ti(O\text{-}n\text{-}Bu)_4$-$AlEt_3$ [11].

TABLEAU I - Polymérisation d'alcynes terminaux siliciés en présence du système bimétallique associant le propanoate de Fe (III) et le triéthylaluminium [a,b)]

Monomère	Polymère	
	Rdt (poids-%)	Aspect
$(CH_3)_3SiCH_2C{\equiv}CH$	5,3	Poudre, jaune-brun
$(CH_3)_3SiOCH_2C{\equiv}CH$	73,8	"
$(CH_3)_3SiC{\equiv}CCH_2C{\equiv}CH$	75,2	"

a) Abréviations ou symboles, voir p.9.

b) Conditions opératoires : solvant : cyclohexane ; temps de vieillissement du système amorceur : 1h à 50°C ; [Fe] = 1,15 mmol. l^{-1} ; [Al] / [Fe] = 2 ; [Monomère] = 2 mol. l^{-1} ; température : 50°C ; temps : 48h.

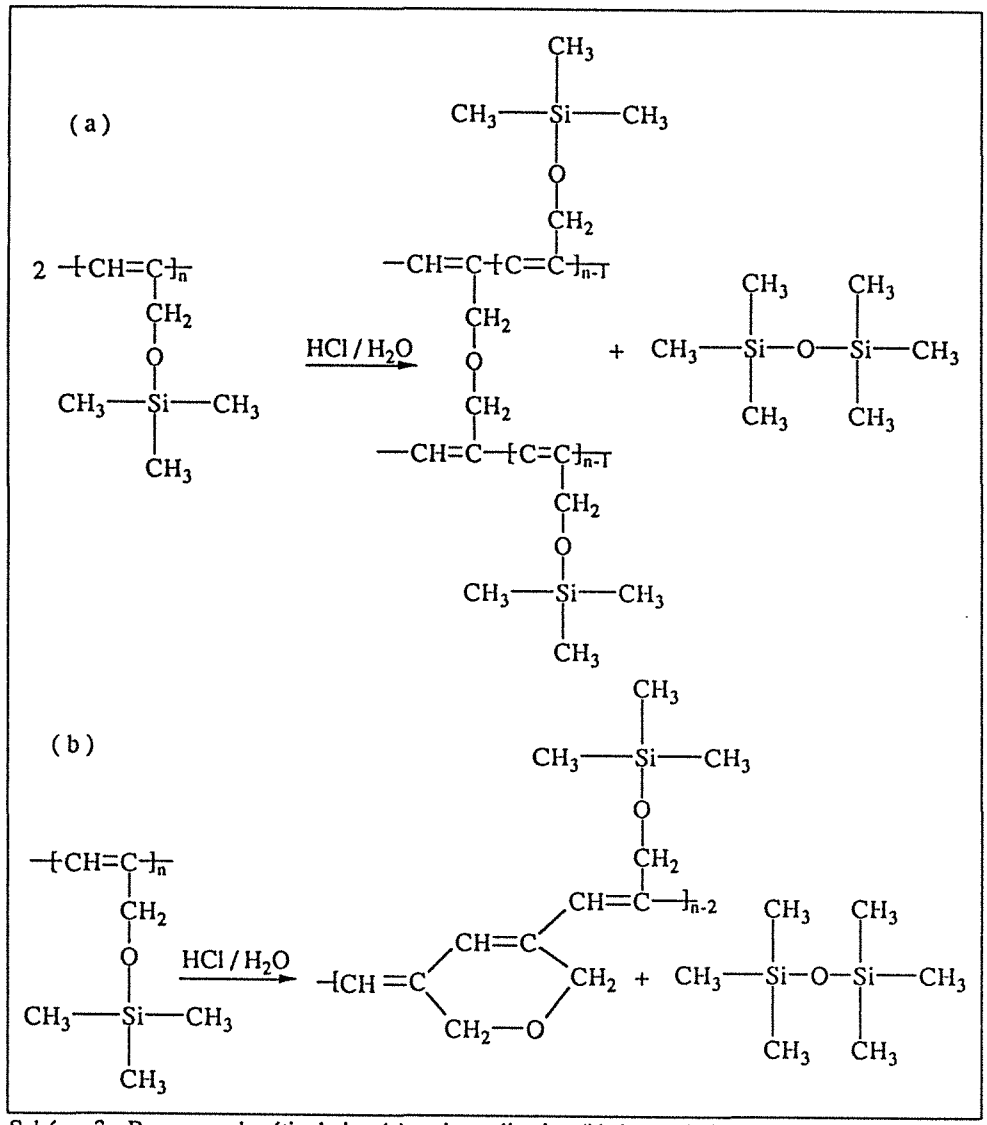


Schéma 3 - Processus de réticulation (a) et de cyclisation (b) des enchaînements de poly(3-triméthylsiloxyprop-1-yne) sous l'action de l'acide chlorhydrique [9].

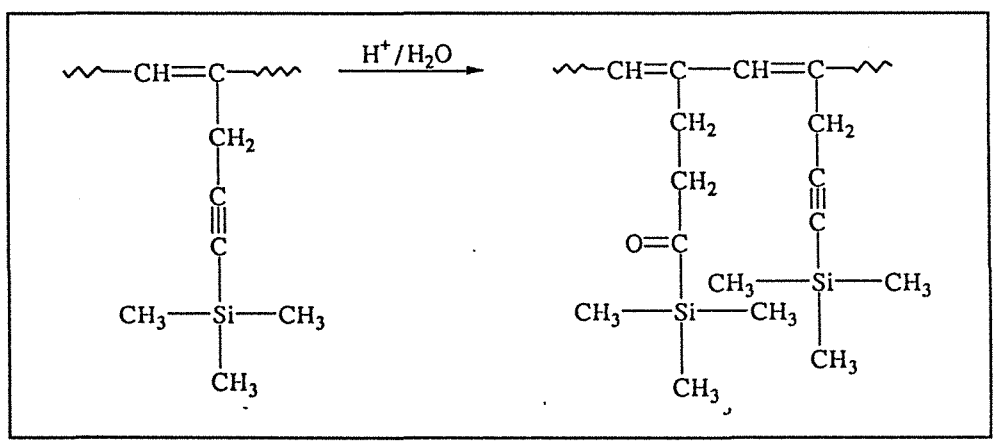


Schéma 4 - Réaction d'hydratation oxydante de la triple liaison résiduelle contenue dans le poly(1-triméthylsilylpenta -1, 4 -diyne) en milieu acide [10].

III.3.2 - Caractérisation des polyalcynes siliciés

L'analyse de la structure chimique et stéréochimique des échantillons purifiés a été effectuée au moyen des mêmes techniques que celles utilisées pour caractériser les polyhexynes.

III .3.2.1 - Spectrométrie d'absorption électronique

La figure 3 (p.182) montre clairement que le PTMSP et le PTMSOP sont caractérisés par des spectres UV-visible dont les profils respectifs sont tout à fait comparables. Ces tracés contiennent en particulier une bande d'absorption de forte intensité dans la région des UV-lointains dont le maximum est situé à environ 200 nm et qui est imputable, comme nous l'avons déjà précisé dans le cas des polyhexynes, aux électrons π non délocalisés dans l'enchaînement polyénique [1,12,13].

L'examen attentif des deux spectres en question permet d'y discerner la présence d'une seconde absorption de très faible intensité qui débute vers 400 nm et qui traduit l'existence d'un degré de polyconjugaison particulièrement bas.

Le spectre correspondant au PTMSPD contient (Fig. 3, p.182) pratiquement les mêmes absorptions que celles des deux autres polyalcynes siliciés :

- on remarque que la première est légèrement déplacée vers les faibles longueurs d'onde (λ_{max} = 195 nm). Cette bande est attribuée non seulement aux liaisons doubles isolées mais coïncide également avec l'absorption qui caractérise les triples liaisons acétyléniques disubstituées insérées dans les groupements latéraux [13].

- toutefois, la seconde est large et beaucoup plus intense que l'absorption homologue qui caractérise le PTMSOP et le PTMSP. Les positions des débuts et maximum d'absorption de cette bande, imputable aux liaisons doubles conjuguées, sont repérées vers 400 nm et 285 nm respectivement.

Compte tenu de ces dernières observations et des résultats publiés sur ce type de question [1,12], il est clair que l'on peut raisonnablement admettre que les chaînes macromoléculaires du PTMSPD adoptent une conformation plus plane, que les enchaînements de PTMSOP ou PTMSP, favorisant la délocalisation électronique.

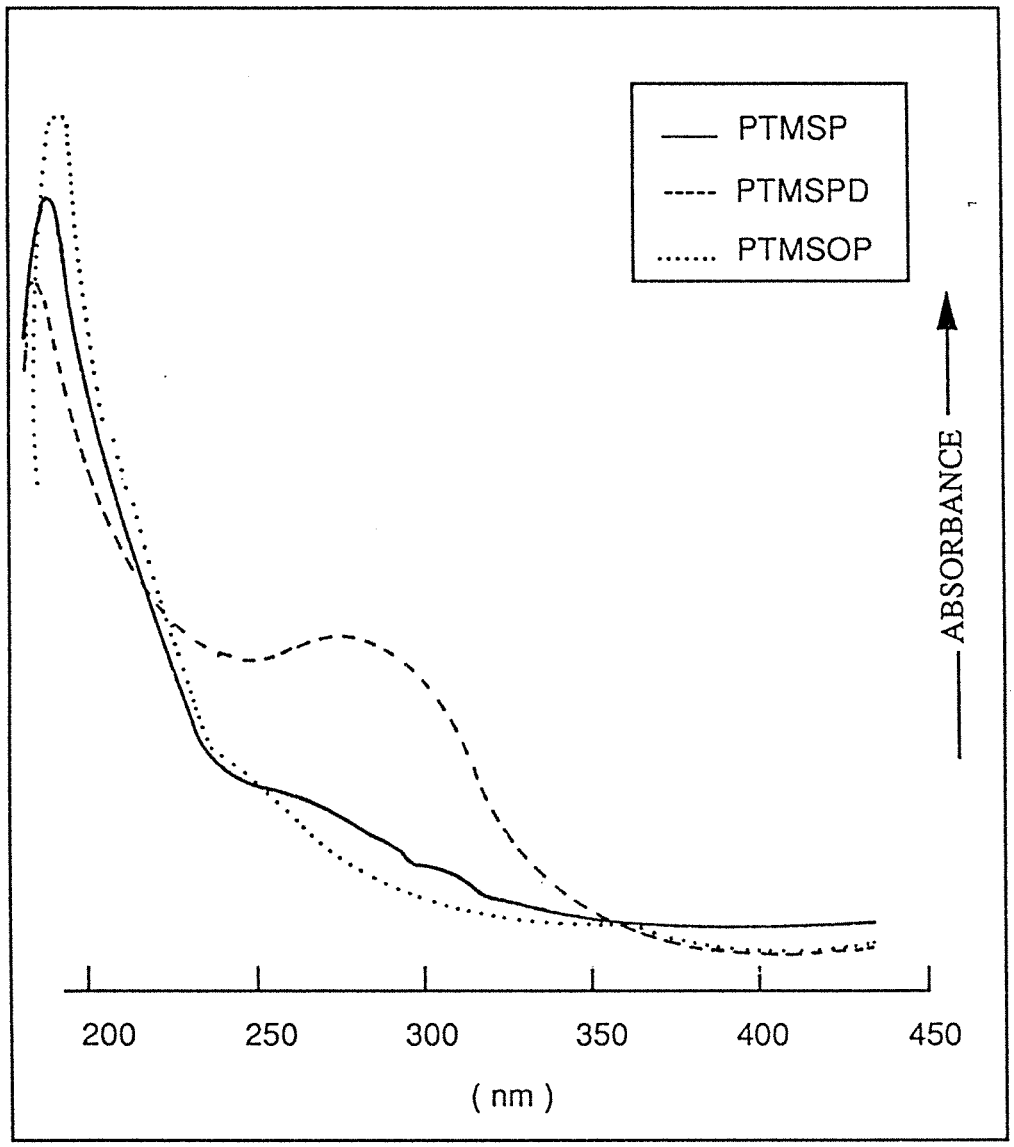


Figure 3- Spectres d'absorption UV-visible d'échantillons de poly(3-triméthylsilyl-prop-1-yne) (PTMSP); poly(3-triméthylsiloxyprop-1-yne) (PTMSOP) et poly(1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne) (PTMSPD), synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$.

Il est bien connu [1,11,15,16] que l'encombrement stérique des groupements latéraux influe considérablement sur la microstructure de ces polymères : c'est ainsi que la présence de groupes triméthylsilyle ou triméthylsiloxyle en position α des insaturations résiduelles (C=C) impose à la chaîne une stéréodisposition non plane. Dans cette conformation, le recouvrement des orbitales moléculaires, qui est alors réduit, entraîne "l'isolement" d'une fraction importante de l'ensemble des doubles liaisons qui se succèdent dans l'enchaînement polyénique.

Comme nous l'avons précédemment noté, les profils respectifs des spectres des deux polymères PTMSP et PTMSOP sont sensiblement identiques et présentent en outre une similitude notable avec celui qui caractérise le polyphénylacétylène de configuration *cis*-transoïdale (Fig. 8,p.150). En conséquence sur la base de ces tracés, nous pensons pouvoir attribuer à ces deux polyalcynes des microstructures comparables constituées majoritairement de résidus monomères insérés en *cis*.

Dans le cas du PTMSPD, le groupement triméthylsilyle positionné en δ du carbone trigonal caténaire, semble suffisamment distant de l'enchaînement principal pour ne pouvoir exercer qu'une influence relativement faible, comparée aux deux cas précédents, sur la géométrie adoptée par la macromolécule. Il est clair que le spectre UV de ce produit (Fig.3, p.182) révèle quelque similitude avec celui qui caractérise le poly(3-méthylpent-1-yne) (Fig. 2, p.135) pour lequel nous avons évalué une microstructure constituée d'environ 70% de motifs *trans*.

III. 3.2.2 - Spectrométrie IR

Les tracés qui caractérisent les trois polyalcynes siliciés sont rassemblés dans la figure 4 (p.184).

Ces spectres montrent une bande d'absorption située à 1600 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison éthylénique C=C ; un signal à 730 cm^{-1}, qui peut-être attribué par analogie avec ceux observés à 740, 805 et 810 cm^{-1} respectivement dans le cas du polyphénylacétylène (Fig. 9, p.152), poly(3-méthylpent-1-yne) (Fig.3, p.137) et poly(4-méthylpent-1-yne) (Fig. 3, p.137), à la vibration hors-du-plan de la liaison H-C= appartenant aux motifs de microstructure *cis*.

Par ailleurs, l'examen attentif de ces tracés permet de repérer un signal à 1000 cm^{-1} imputable aux vibrateurs H-C= contenus dans les segments monomères incorporés en configuration *trans* . La résolution est médiocre dans le cas du PTMSP et davantage encore dans celui du PTMSOP (interférence avec une bande siloxyle Si-O).

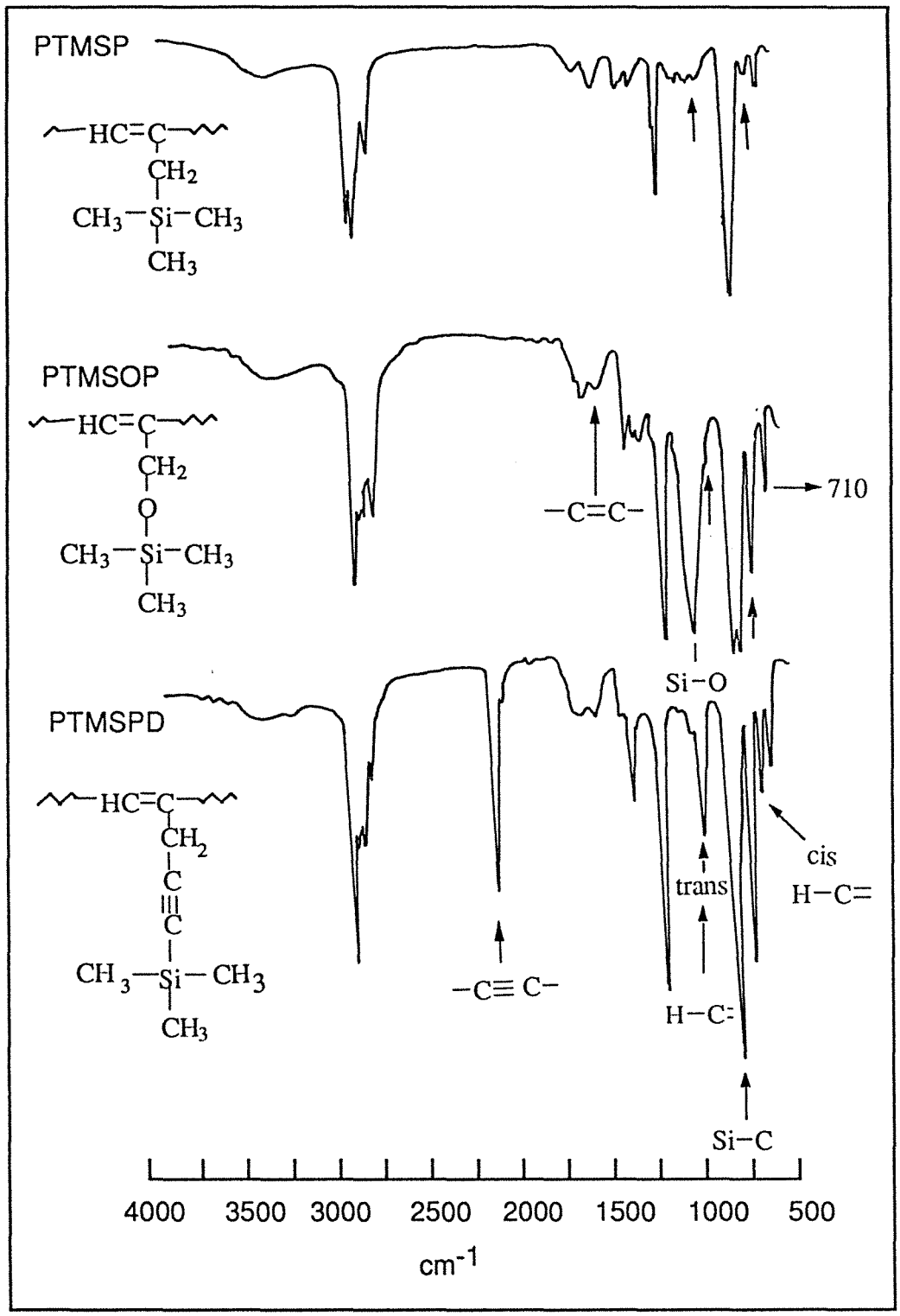


Figure 4 - Spectres IR d'échantillons de poly(3-triméthylsilylprop-1-yne)(PTMSP) poly(3-triméthylsiloxyprop-1-yne)(PTMSOP) et poly(1-triméthylpenta-1,4-diyne)(PTMSPD) synthétisés en présence du système $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$.

Le signal localisé à 710 cm^{-1} correspond, comme dans le cas des autres polyhexynes (PHX,P3MP et P4MP), à la vibration de déformation « rocking » du ou des groupes méthylènes contenus dans le substituant [13].

Il convient d'attirer l'attention sur le fait déjà rapporté par d'autres auteurs [3,5,17] que les bandes d'absorption de faible intensité que l'on discerne dans les spectres de ces polyalcynes vers 1730 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} correspondent selon toute vraisemblance aux oscillations d'élongation de fonctions carbonyle et hydroxyle respectivement dont l'application est, comme nous le verrons ultérieurement (Chapitre V,p.243), inhérente à un début de dégradation oxydante de ces polymères.

III. 3.2.3 - Spectrométrie de RMN^{1}H

Dans la figure 5 (p.186) sont rassemblés, pour comparaison, les spectres RMN du proton à 200 MHz des trois polyalcynes siliciés, objet de nos investigations.

Dans chacun de ces tracés, on peut distinguer trois régions principales de résonance :

- la première, centrée vers 0,10 ppm correspond aux protons méthyliques $-CH_3$ appartenant au groupement triméthylsilyle.

- la deuxième, dont la position moyenne évolue entre 1,5 ppm (PTMSP), 3,2 ppm (PTMSPD) et 4,20 ppm (PTMSOP), est attribuée aux protons des jonctions méthyléniques $-CH_2-$.

- finalement , on distingue, entre 5,0 et 6,5 ppm (PTMSOP et PTMSPD) et entre 4,0 et 6,0 ppm (PTMSP) un troisième groupe de signaux bien individualisés dans les spectres imputables aux résonances des protons éthyléniques liés aux carbones trigonaux caténaires =CH-.

Sur la base des travaux que nous avons cités précédemment à propos des deux polyhexynes P3MP et P4MP (Chapitre II, p.136) concernant l'identification des résonances et la détermination de la microstructure des polyalcynes hydrocarbonés [14,18], nous avons estimé, après déconvolution (Fig. 5 bis, p.187) des multiplets d'origine éthylénique et intégration de chacune des composantes, les fractions respectives de configuration *cis* ou *trans* qui caractérisent les deux échantillons PTMSOP et PTMSPD . Quand au PTMSP , le décalage considérable des signaux oléfiniques vers les hauts champs ne nous a pas permis de nous prononcer sur sa microstructure .

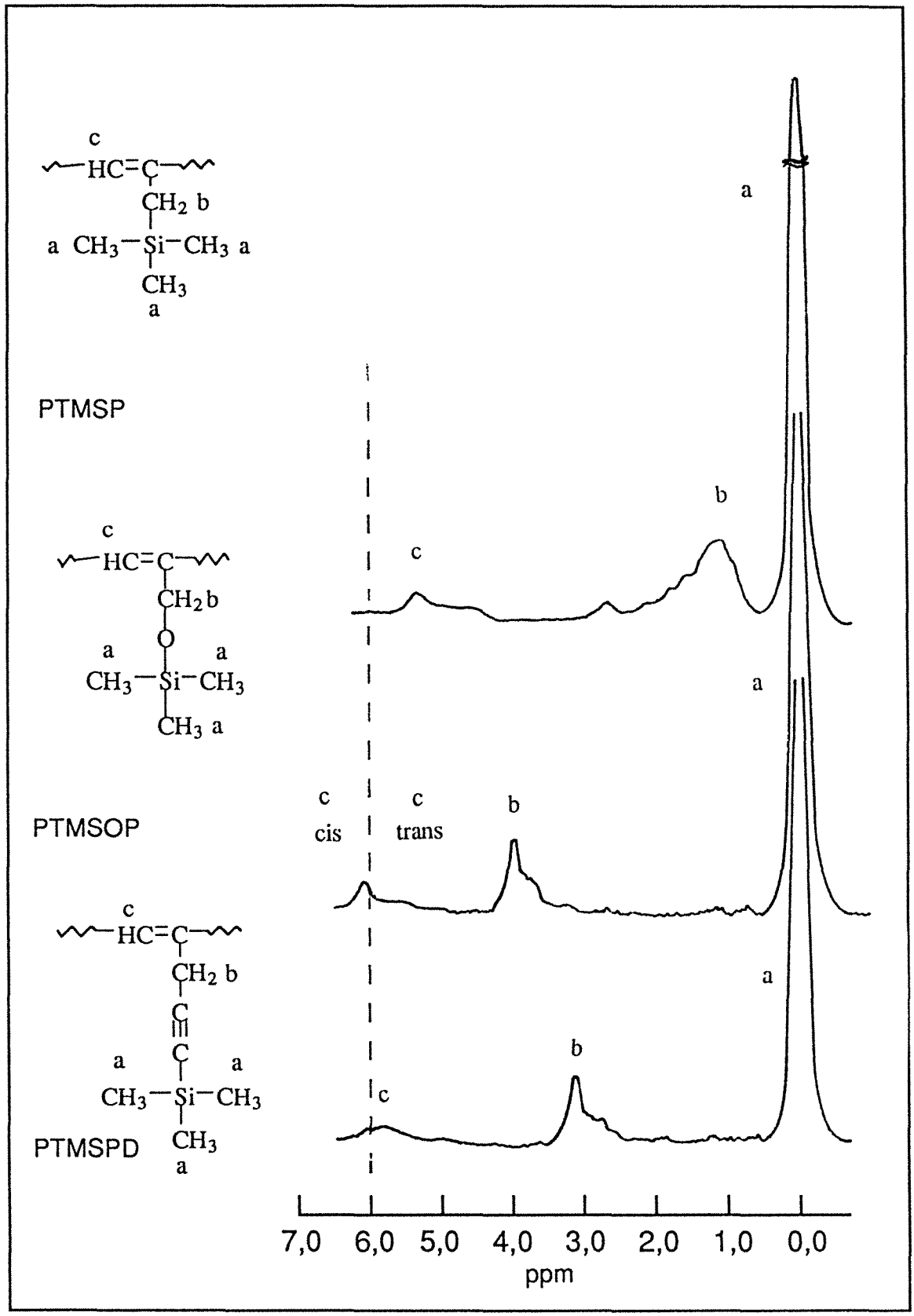


Figure 5 - Spectres de RMN^{1}H, à 200 MHz dans $CDCl_3$, d'échantillons de poly(3-triméthylsilylprop-1-yne)(PTMSP), poly(3-triméthylsiloxyprop-1-yne)(PTMSOP)et poly(1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne)(PTMSPD) synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$.

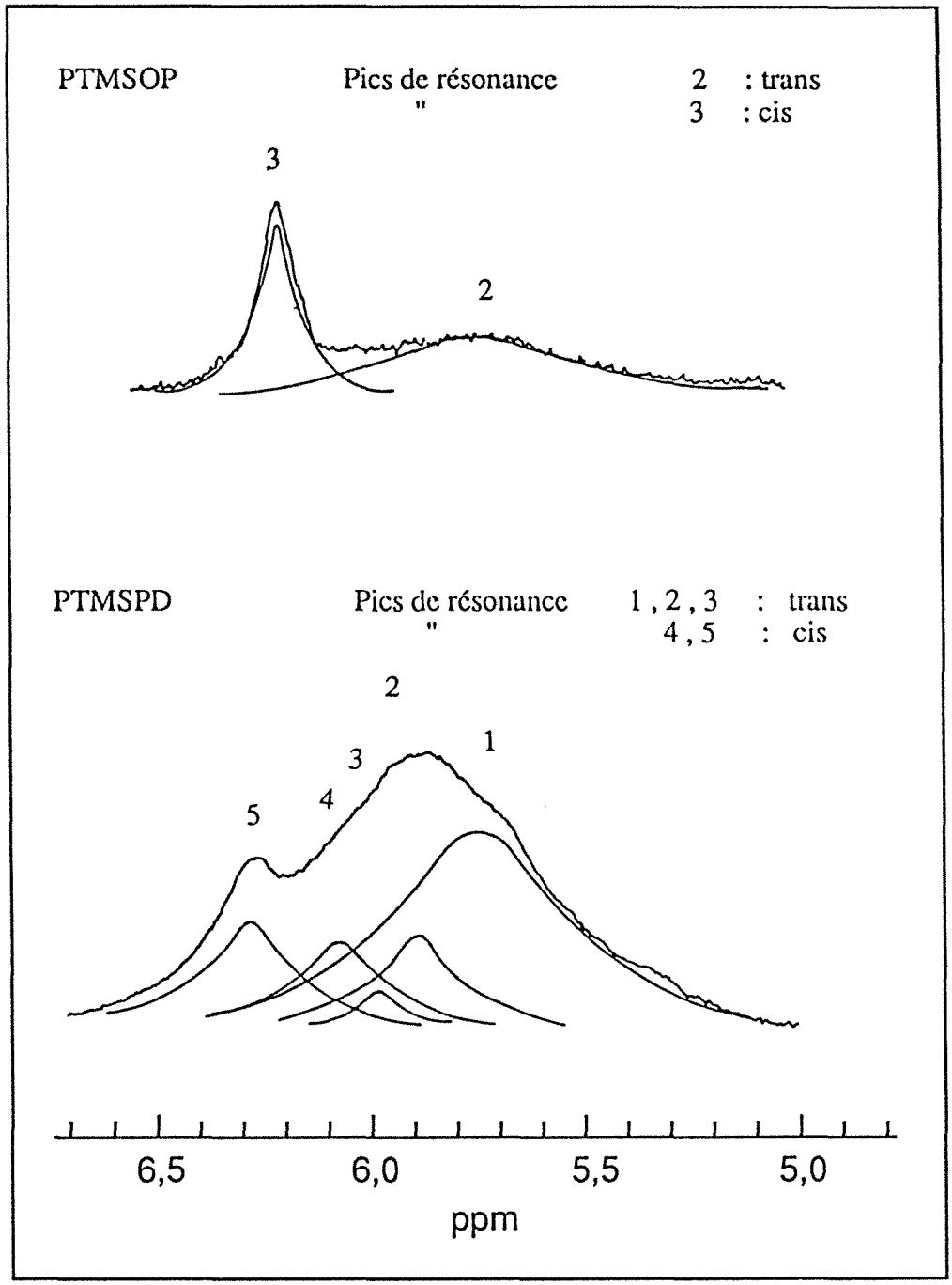


Figure 5 bis - Spectres de RMN ^{1}H, à 200 MHz dans $CDCl_3$, des échantillons de poly(3-triméthylsiloxyprop-1-yne)(PTMSOP) et poly(1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne)(PTMSPD) : décomposition en singulets lorentziens des résonances des protons éthyléniques Taux de configuration trans : PTMSOP-54 %; PTMSPD-73 % .

Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le Tableau II.

III. 3.2.4 - Spectrométrie de RMN ^{13}C

Il convient de préciser que par manque de produit (très faible rendement de polymérisation, Tab. I, p.179), nous n'avons pas pu analyser dans de bonnes conditions la microstructure du PTMSP au moyen de la RMN du carbone 13 que nous avons appliquée uniquement aux deux autres polyalcynes dont les spectres sont représentés dans la figure 6, (p.189).

Ces deux tracés confirment la structure chimique du PTMSOP et celle du PTMSPD dont la triple liaison insérée dans le substituant latéral n'est pas affectée au cours de la réaction de polymérisation.

L'analyse de ces deux spectres et tout spécialement la région de résonance d'origine oléfinique entre 115 et 150 ppm (Fig. 6, p.189) permet d'obtenir des renseignements précieux sur la microstructure du squelette polyénique de ces polymères. En dépit de la médiocre résolution, on y distingue en effet, par analogie avec le domaine homologue qui caractérise la résonance des carbones trigonaux du poly(hex-1-yne) (Fig. 7, p.93) un double signal dont les deux composantes repérées d'une part à 121,5 et 126 ppm (PTMSOP) et d'autre part à 124 ppm (PTMSPD) et 130 ppm (PTMSPD) ont été attribuées à la résonance du carbone caténaire sp^2 non substitué appartenant respectivement à des segments monomères disposés en *cis* et en *trans* dans l'enchaînement macromoléculaire.

Après déconvolution et intégration (Fig. 6bis, p.190), nous avons dénombré 70% d'unités en configuration *trans* pour le PTMSPD et 41% pour le PTMSOP, valeurs qui corroborentt celles précédemment obtenues par RMN du proton (Tab. II) et s'accordent par ailleurs avec les prévisions que nous avons faites par spectrométrie UV-visible (voir p.182).

TABLEAU II - Microstructure du poly (3-triméthyloxyprop-1-yne) et du poly(3-triméthylsilylpenta-1,4-diyne) synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$ [a,b]

Polyalcyne	Taux de motifs *trans* (mol - %)	
	RMN^{1}H	RMN^{13}C
PTMSOP	54	41
PTMSPD	73	70

[a] Abréviations ou symboles voir p.9.; [b] synthèse des échantillons : voir note b) Tab. I, p.179.

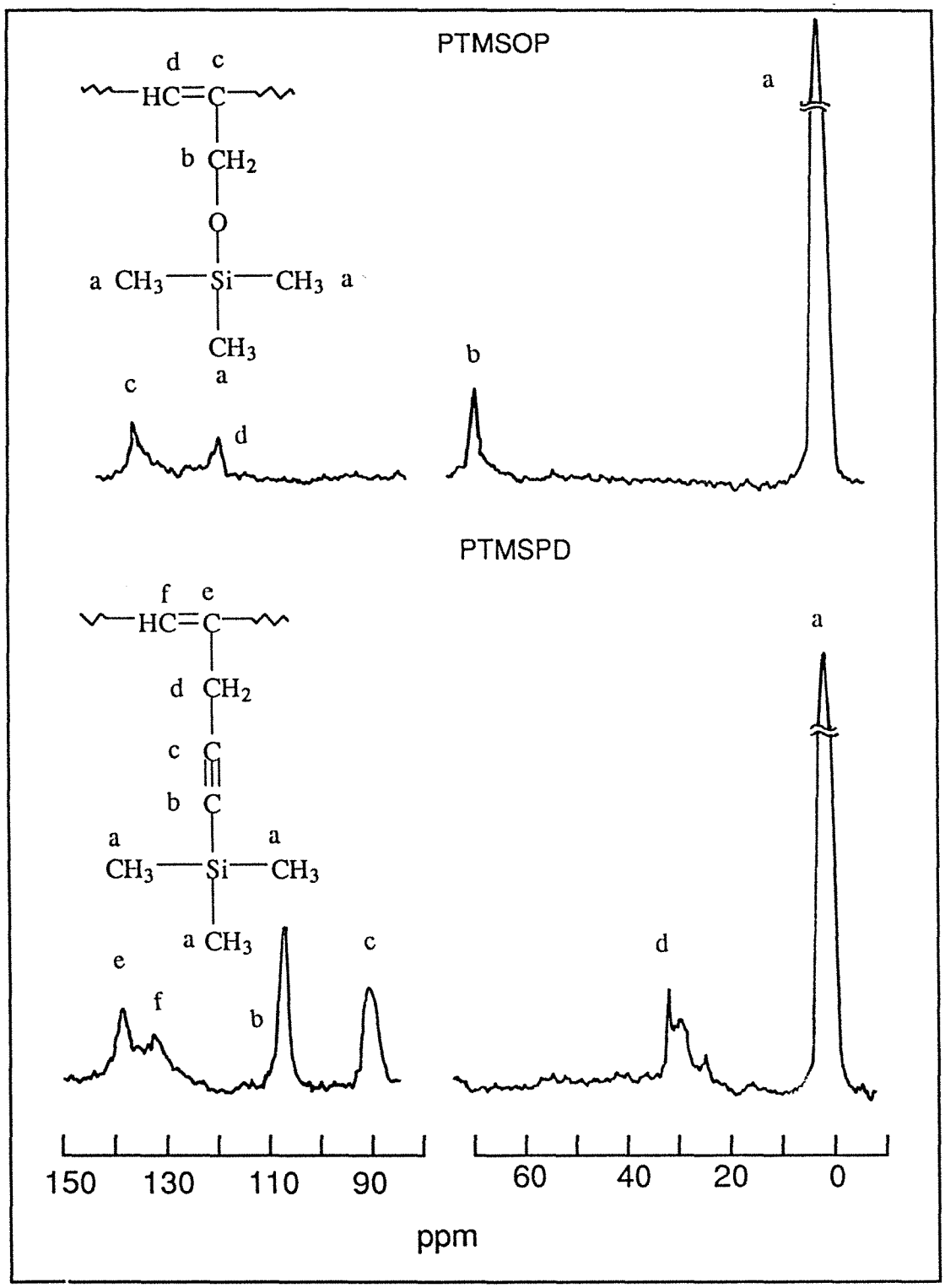


Figure 6 - Spectres de RMN^{13}C, à 50 MHz dans $CDCl_3$ d'échantillons de (PTMSOP) poly(3-triméthylsiloxyprop-1-yne) et(PTMSPD) poly(1-triméthylsilylpenta-1,4 -diyne) synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$.

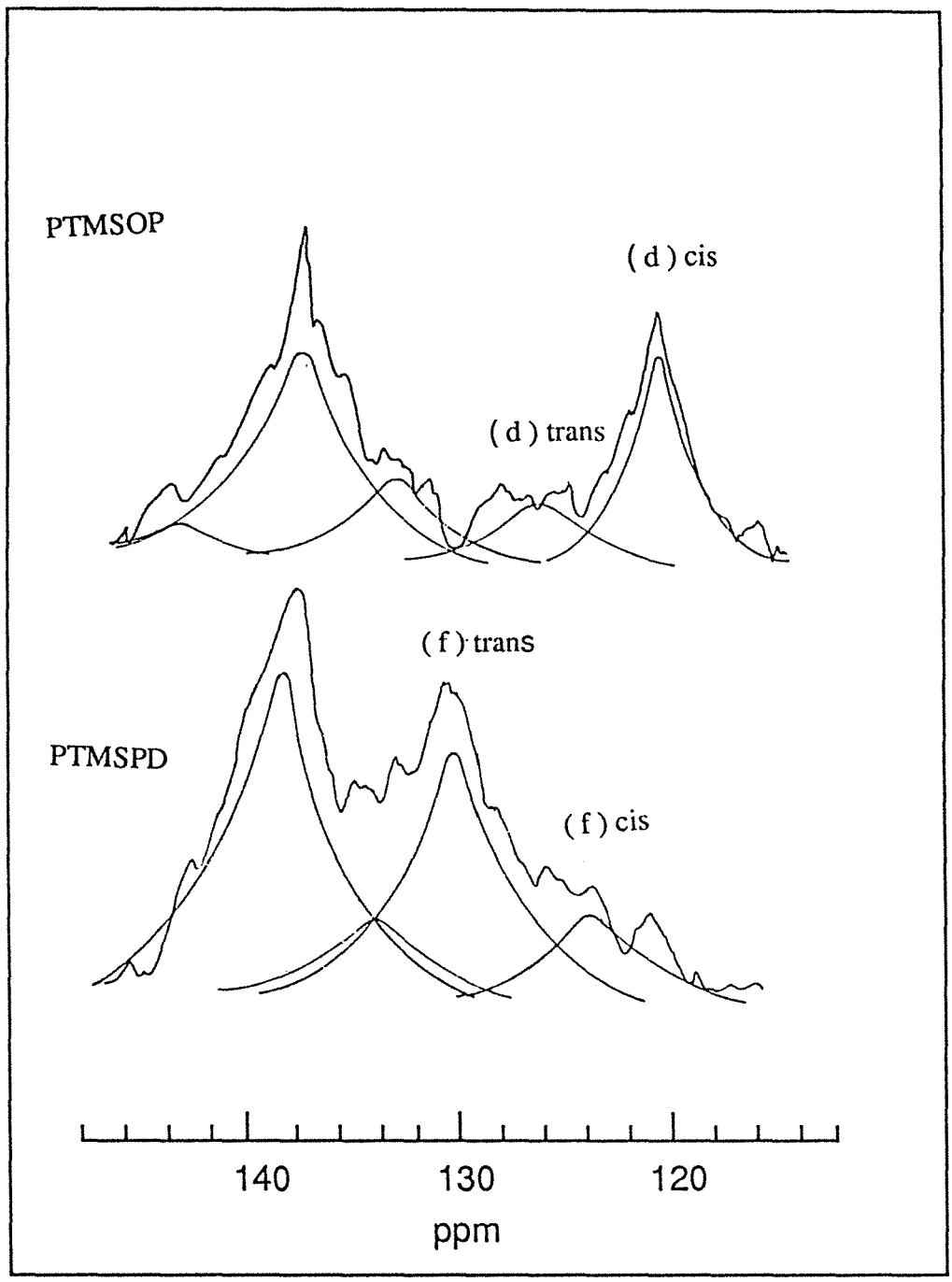


Figure 6bis - Spectres de RMN ^{13}C, à 50 MHz dans $CDCl_3$, des échantillons de poly(3-triméthylsiloxyprop-1-yne) (PTMSOP) et poly(1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne) (PTMSPD): décomposition en singulets lorentziens des résonances des carbones éthyléniques. Taux de configuration trans : PTMSOP-41 % ; PTMSPD - 70 % .

III. 3.2.5 - Détermination des masses moléculaires moyennes et de la distribution des masses moléculaires.

Les résultats des mesures effectuées dans des conditions identiques à celles réalisées dans le cas des polyhexynes sont reportés dans le Tableau III et la figure 7 (p.192).

L'examen de ces données analytiques et des courbes de distribution correspondantes met en évidence une grande similitude entre le comportement, en polymérisation sous l'action du système $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$, des deux alcynes siliciés PTMSOP et PTMSPD et celui des hexynes terminaux ramifiés (Chap. II, Tab. III, p.145 et Fig. 6,p.144).

TABLEAU III - Masses moléculaires moyennes $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$ et indice de polymolécularité (I) des polyalcynes monosubstitués siliciés PTMSOP et PTMSPD, synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$ [a,b]

Polyalcyne	$\overline{M}_n x10^{-4}$ ($g.mol^{-1}$)	$\overline{M}_w x10^{-4}$ ($g.mol^{-1}$)	I
PTMSOP	6,5	20,0	3,1
PTMSPD	10,0	17,0	1,7

a) Abréviations ou symboles voir p.9.
b) Synthèse des échantillons : voir note b) Tab. I, p.179.

III. 3.2.6 - Analyse enthalpique différentielle

L'examen des trois thermogrammes reportés dans la figure 8 (p.193) qui traduisent les comportements thermiques respectifs, entre -30°C et 230°C, des échantillons de polyalcyne silicié que nous avons synthétisés appelle les commentaires suivants :

- Le tracé correspondant au PTMSOP révèle trois transitions bien distinctes : la première située à environ 100°C peut-être attribuée à la transition vitreuse (Tg), les deux suivantes correspondant à des transformations exothermiques apparaissent vers 145°C et 185°C et pourraient

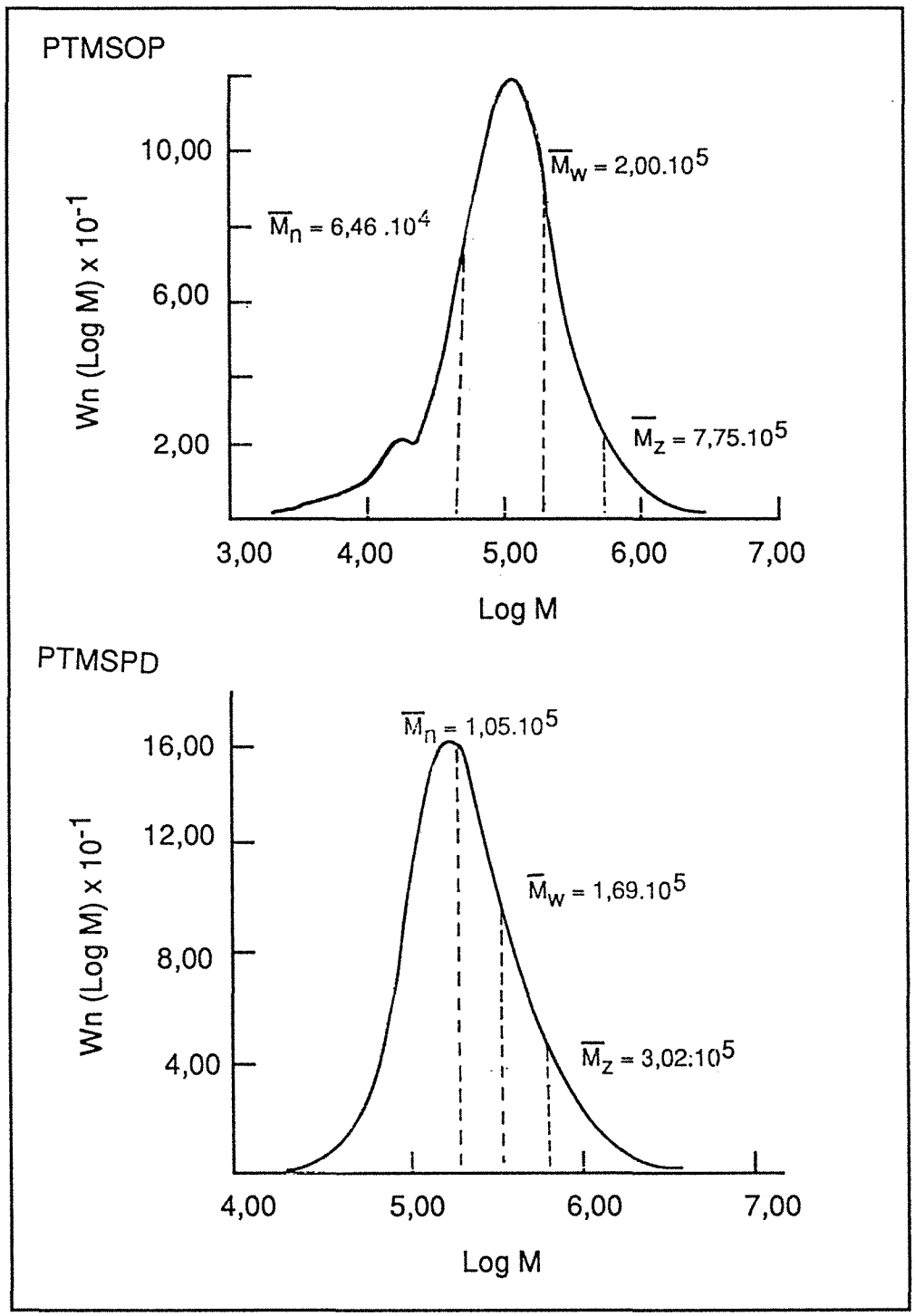


Figure7 - Distribution des masses moléculaires d'échantillons de poly(3-triméthylsiloxyprop-1-yne)(PTMSOP) et du poly(1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne) (PTMSPD) synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$.

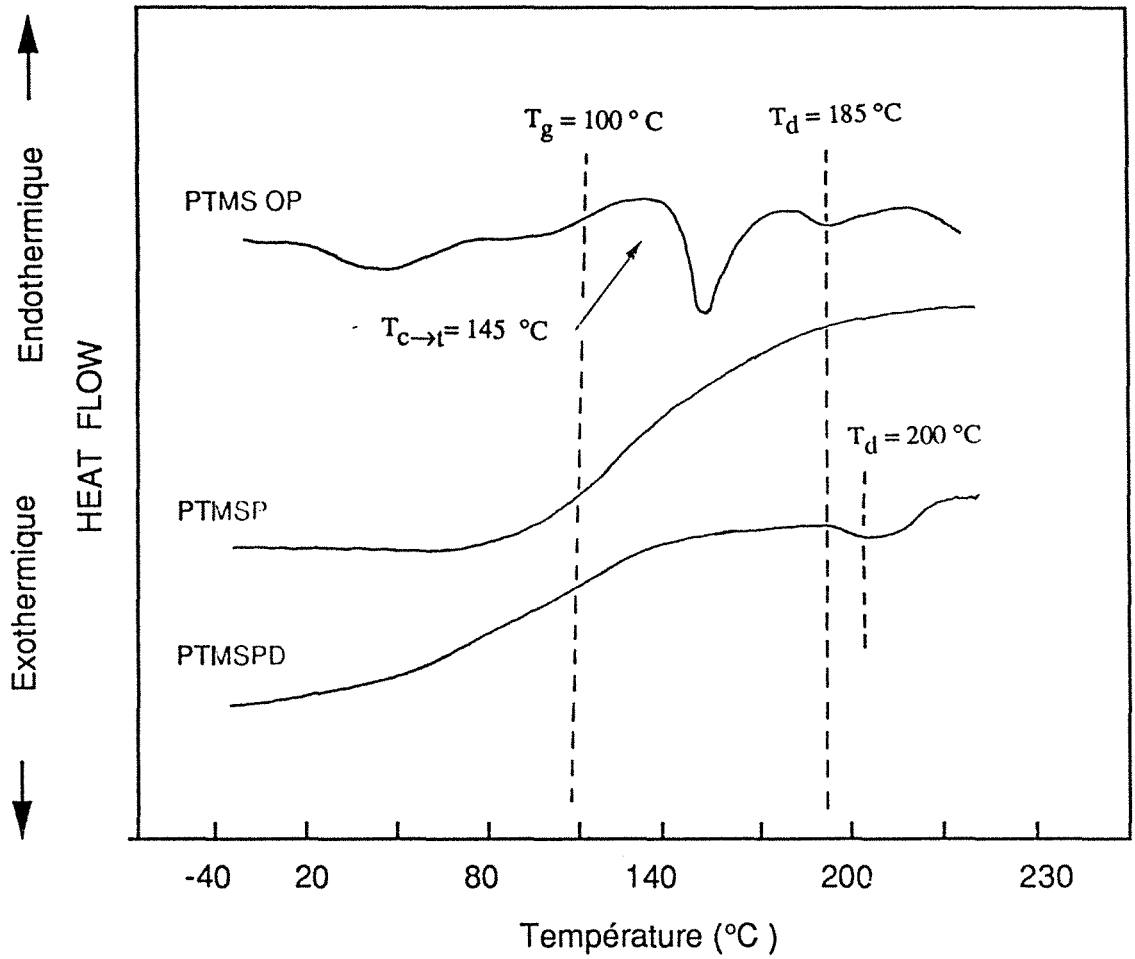


Figure 8 - Thermogrammes obtenus par DSC, sous atmosphère d'azote de polyalcynes siliciés préparés en présence du système bimétallique $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$: poly(3-triméthylsiloxyprop-1-yne) (PTMSOP), poly(3-triméthylsilylprop-1-yne) (PTMSP) et poly(1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne)(PTMSPD) .
Conditions opératoires : échantillon : 1 mg ; régime de montée en température 20 °C / min .

caractériser respectivement, comme dans le cas du polyphénylacétylène (Fig.13 p.162) un phénomène de type isomérisation *cis* → *trans* ($T_{c \to t}$) du squelette macromoléculaire suivi à T_d de processus de cyclisation aromatisante [19] ou de dégradation (T_d) du polymère [20].

• Le tracé qui caractérise le PTMSP présente une seule transition détectée par un changement de pente entre 60°C et 140°C imputable à la transition vitreuse du polymère (Tg ~ 100°C).

• Le thermogramme du PTMSPD met en évidence deux transitions dont la première repérée vers 100 °C qui est réversible et similaire à celles observées pour les deux autres polyalcynes étudiés semble correspondre à la température de transition vitreuse (T_g). Le signal exothermique centré à environ 200°C est imputable, par analogie avec le comportement du PTMSOP, à l'aromatisation ou à la dégradation du matériau.

• Finalement il convient de souligner que le PTMSOP est le seul des trois polyalcynes à subir une modification de microstructure *cis* → *trans* par effet thermique.

II. 4 - COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS

Les expériences que nous avons conduites sur la polymérisation des trois alcynes terminaux siliciés : le 3-triméthylsilyl prop-1-yne (TMSP), le 3-triméthylsiloxy prop-1-yne (TMSOP) et le 1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne (TMSPD) en présence du système amorceur Fe $(prp)_3$-$AlEt_3$ ont permis de dégager les faits principaux suivants :

• La polymérisation des TMSOP et TMSPD peut-être réalisée de façon satisfaisante sous l'action du complexe bimétallique Fe$(prp)_3$-$AlEt_3$ en fournissant avec un bon rendement des polyalcynes siliciés de masse moléculaire moyenne $\overline{M}_n$ pouvant atteindre 10^5 g.mol^{-1}. et un indice de polymolécularité relativement bas compris entre environ 1,5 et 3. A l'opposé, le TMSP est doué d'une réactivité considérablement plus basse, voire quasi nulle si l'on compare les rendements des polymérisations effectuées dans les mêmes conditions.

Cette différence de comportement très marquée résulte directement de l'effet d'encombrement stérique exercé par le groupe -$Si(CH_3)_3$ sur la réactivité de la triple liaison impliquée dans la réaction de polymérisation. Il est clair que si l'influence est faible lorsque le substituant organosilicié est en γ (TMSOP) et à fortiori en δ (TMSPD) du carbone hybridé sp qui

le porte, en revanche elle devient prépondérante dès lors que le groupe en question se trouve lié en position β (TMSP).

- L'analyse des spectres de RMN^{1}H et ^{13}C du PTMSOP et du PTMSPD montre que les substituants latéraux contenant respectivement un atome d'oxygène ou un site insaturé n'interagissent pas avec le complexe catalytique pendant la réaction de polymérisation.

- Les rendements de polymérisation et les masses moléculaires des PTMSOP et PTMSPD formés sont similaires à ceux obtenus en polymérisant les 3- ou 4- méthylpent-1-ynes dans les mêmes conditions.

A travers ces résultats , il apparaît clairement que l'encombrement stérique du groupement -Si(CH_3)$_3$ est suffisamment important pour "masquer" très efficacement le site réactif (O ou C≡C), auquel il est lié , vis-à-vis des deux constituants organométalliques du système amorceur, sans toutefois perturber le processus de polymérisation en chaîne linéaire dont le caractère stéréospecifique s'est avéré finalement peu marqué, voire inexistant.

REFERENCES

[1] F. CIARDELLI, S. LANZILLO, O. PIERONI
Optically Active Polymers of 1-Alkyenes
Macromolecules **7**, 174-179 (1974).

[2] T. MASUDA, Y. OKANO, Y. KUWANE, T. HIGASHIMURA
Polymerization of t-Butylacetylene Catalyzed by $MoCl_5$ and WCl_6
Polym. J. **12**, 907-914 (1980).

[3] T.MASUDA, M. KAWASAKI, Y. OKANO, T. HIGASHIMURA
Polymerization of Methylpentynes by Transition Metal Catalysts : Monomers Structures, Reactivity and Polymers Properties
Polym. J. **14**, 371-377 (1982).

[4] T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Synthesis of High Polymers from Substituted Acetylenes : Exploitation of Molybdenium- and Tungsten-Based Catalysts
Acc. Chem. Res. **17**, 51-56 (1984).

[5] T. MASUDA, Y. OKANO, K. TAMURA, T. HIGASHIMURA
Polymerization of 1-Butyne and Isopropylacetylene by Transition Metal Catalysts and Geometric Structure of Polymers
Polymer **26**, 793-797 (1985).

[6] Y. OKANO, T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Polymerization of tert-Alkylacetylenes by Mo-and W-Based Catalysts
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **23**, 2527-2537 (1985).

[7] E.A.H. HOPKINS, M.L. MILLER
Polymerization of tert-ButylAcrylate in the Presence of n-Butyllitium and Titanium Tetrachloride
Polymer **4**, 75-79 (1963).

[8] D.J. SHIELDS, H.W. COOVER, Jr.
Crystalline poly(N-isopropylacrylamide)
J. Polym. Sci. **39**, 532-533 (1959).

[9] W. NOLL, G. HECHT
Chemistry and Technology of Silicones : Reactions of Organoalkoxylsilanes with Hydrogen Chloride
Germany, Academie Press, New York and London **5**, p. 205 (1968).

[10] R.C. FAHEY, D.J. LEE
Polar Additions to Olefins and Acetylenes -V. Bimolecular and Termolecular Mecanisms in the Hydrochlorination of Acetylenes
J. Am. Chem. Soc. **90**, 2124-2131 (1968).

[11] Y. OKANO, T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Polymerization of Trimethylsilylacetylene by WCl_6-Based Catalysts
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **22**, 1603-1610 (1984).

[12] M. LECLERC, R.E. PRUD'HOMME
Conformational Analysis of Substituted Polyacetylenes
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **23**, 2021-2023 (1985).

[13] R.M. SILVERSTEIN, G.C. BASSLER
Identification spectrométrique des composés organiques
Masson et Cie, Gautiers-villars, Paris, 1968.

[14] M. LECLERC, R.E. PRUD'HOMME, A. SOUM, M. FONTANILLE
Determination of the Geometric Structure of Three Substituted Polyacetylenes : Polymethylacetylene, Polypentylacetylene and Poly (t-butylacetylene)
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **23**, 2031-2041 (1985).

[15] Z. SHEN, M.F. FARONA
Polymerization of Terminal Alkynes by Rare Earth Compound/Trialkylaluminum Catalysts
Polym. Bull. **10**, 298-302 (1983).

[16] Z. SHEN, M.F. FARONA
Polymerization of Terminal Alkynes by Ziegler-Natta Catalysts System : Scandium Naphtenate/Trialkyluminum
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **22**, 1009-1015 (1984).

[17] W.J. TREPKA, R.J. SONNENFELD
Polymerization of Terminal Acetylenes by the Ferric Naphtenate-Triisobutylaluminum Initiatior System
J. Polym. Sci. Part A-1, **8**, 2721-2724 (1970).

[18] D. MEZIANE
Etude de la polymérisation des alcynes amorcée par un dérivé μ-alkylidénique du tungstène
Thèse, Université de Paris XIII, France, 1986.

[19] C.I. SIMIONESCU, V. PERCEC
Polyarylacetylenes : Structure and Properties
J. Polym. Sci. Polym. Symp. **67**, 43-71 (1980).

[20] T.L. CHANG, L.J. HOLZKNECHT, H.B. MARK, Jr., T.H. RIDGWAY, H. ZIMMER
Synthesis of Regiospecifically Meta-Substituted Poly(phenylacetylene)s and Some of Their Electrical Properties
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem. **27**, 989-997 (1989).

- CHAPITRE IV -

COPOLYMERISATION D'ALCYNES MONOSUBSTITUES AMORCEE PAR LE SYSTEME BIMETALLIQUE ASSOCIANT LE PROPANOATE DE FER (III) ET LE TRIETHYLALUMINIUM

Dans les chapitres précèdants nous avons décrit la polymérisation, amorcée par des complexes solubles formés par réaction entre un carboxylate de Fe (III) (notamment le propanoate) et le triéthylaluminium, de plusieurs alcynes monosubstitués parmi lesquels trois réactifs siliciés.

Il nous a semblé intéressant de prolonger ce travail et de compléter les résultats obtenus en examinant le comportement en copolymérisation de quelques couples de monomères composés en associant deux partenaires choisis parmi les alcynes étudiés. Cette démarche nous apparaissait d'autant plus utile qu'elle constitue, à notre connaissance, le premier exemple d'investigations consacrées à la copolymérisation d'alcynes en présence d'un système Ziegler-Natta (voir Première Partie, Chap. I.5, p.41).

A cette fin, nous nous sommes attachés à étudier de façon très systématique la copolymérisation des quatre paires de comonomères suivantes :

phénylacétylène (PA) / hex-1-yne (HX)

hex-1-yne (HX) / 3-triméthylsiloxyprop-1-yne (TMSOP)

phénylacétylène / 3-triméthylsiloxyprop-1-yne

phénylacétylène / 1-triméthylpenta-1,4-diyne (TMSPD)

que nous avons choisies, non pas de façon totalement arbitraire, mais en tenant compte de leur potentialité d'application en qualité de membrane dans les techniques de fractionnement (pervaporation, perméation gazeuse). En fonction de cet objectif nous avons pris notamment en considération divers paramètres parmi lesquels : les propriétés filmogènes de ces produits ; leur bonne stabilité dans le temps, nettement supérieure à celle des copolymères du type HX-3MP ou HX-4MP que nous avions synthétisés au cours de quelques expériences préliminaires et aussi la possibilité avec les systèmes constitués de TMSOP ou TMSPD d'obtenir des matériaux susceptibles de pouvoir être aisément transformés ultérieurement par différents procédés comme par exemple la réticulation contrôlée.

Ayant constaté dans un premier temps, au cours d'essais exploratoires sur la question, que l'analyse spectroscopique RMN^{1}H ou ^{13}C des produits isolés ne suffit pas pour affirmer de façon irréfutable la formation "d'espèces copolymères" puisque les spectres qui les caractérisent ne contiennent pas de signaux spécifiques mais correspondent très exactement à la superposition des

tracés des homopolymères, nous nous sommes efforcés de prouver leur "réalité" en nous fondant sur les résultats de diverses études complémentaires telles que :

- les propriétés de solubilité
- le comportement sous l'effet de la température

Après nous être ainsi assurés que les réactions mises en jeu conduisaient effectivement à des copolymères, nous avons entrepris de déterminer avec précision, par RMN du proton et du carbone ^{13}C, la composition des échantillons formés à faible taux de conversion à partir de charges de titre différent afin d'identifier le schéma cinétique et d'en déduire les valeurs des rapports de réactivité qui caractérisent le comportement spécifique des quatre couples de monomères examinés.

IV.1 - SYNTHESE DES COPOLYMERES

Les échantillons ont été préparés et purifiés selon les méthodes décrites dans la "Partie Expérimentale" de ce mémoire (Chap. II. 2, p.61) au départ de binaires générateurs contenant de 5 à 95 mol- % environ de l'un ou l'autre des monomères impliqués. Les réactions ont été conduites en solution dans le cyclohexane en présence du système bimétallique $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$ et poursuivies jusqu'à un taux de conversion pondéral n'excèdant pas 15%. Les conditions opératoires et les résultats obtenus pour chacun des couples étudiés sont regroupés dans les Tableaux II, III, IV et V (p.219, 220, 221et 222 respectivement).

Il convient de préciser que préalablement à la réalisation de ces essais, nous avons suivi la cinétique d'homopolymérisation (Tab. I, p.202 et Fig. 1, p.203) des quatre alcynes en question afin de pouvoir choisir aussi judicieusement que possible, selon les mélanges à copolymériser, une durée de réaction juste nécessaire pour obtenir un échantillon de polymère suffisant pour les besoins de l'analyse tout en réduisant au maximum la dérive de composition du mélange résiduel des deux comonomères.

TABLEAU I - Cinétique de polymérisation : variation du rendement (Rdt) en polyalcyne en fonction du temps [a,b)]

Temps	Rendement (poids - %)			
(h)	PHX	PPA	PTMSOP	PTMSPD
3	29	2	4	9
6	50	4	11	17
9	66	7	19	25
20	88	16	42	57
30	98	20	53	66
48	100	25	62	72

a) Abréviations ou symboles, voir p.9.

b) Conditions expérimentales : solvant : cyclohexane, temps de vieillissement du système amorceur : 1 h à 50°C, [monomère] = 1 mol. l^{-1}, [Fe] = 1,15 mmol. l^{-1}, [Al] / [Fe] = 2 ; T= 25°C

IV.2 - CARACTERISATION DES COPOLYMERES

IV.2.1 - Mise en évidence de la formation de copolymères

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'absence de signaux particuliers dans les spectres enregistrés en spectroscopie de RMN pouvait laisser subsister un doute quant à la nature exacte des polymères obtenus (copolymère ou mélange d'homopolymères). Nous avons comparé les propriétés de solubilité et le comportement thermique par analyse enthalpique différentielle des produits formés avec les caractéristiques homologues des homopolymères correspondants, afin de s'assurer de la formation effective de copolymères dans les conditions expérimentales utilisées avant d'entamer des études systématiques sur la question.

Ces expériences ont été conduites sur les trois systèmes impliquant le phénylacétylène en supposant raisonnablement que les conclusions que l'on pouvait en tirer s'appliquaient également au couple associant le hex-1-yne et le 3-triméthylsiloxyprop-1-yne.

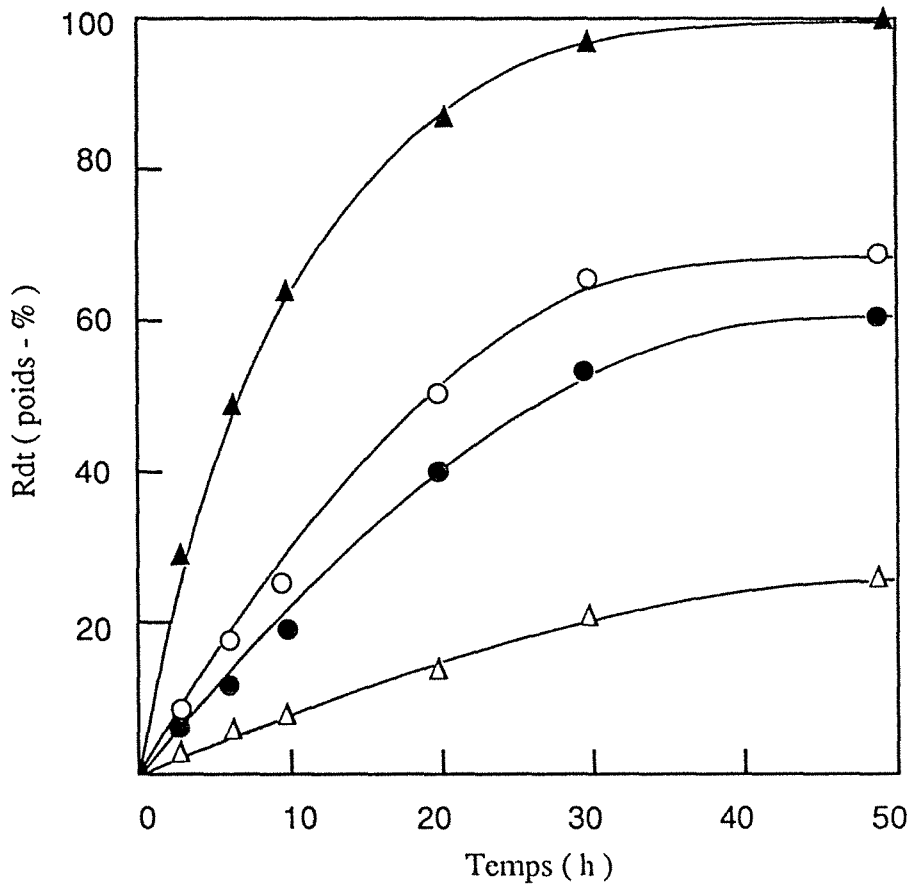


Figure 1 - Cinétique de polymérisation : variation du rendement (Rdt) en polyalcyne en fonction du temps : (▲) PHX, (○) PTMSD, (●) PTMSOP, (Δ) PPA .
Conditions opératoires : voir Tab. I , note b) , p. 202.

IV. 2.1.1 - Propriétés de solubilité

Les essais de solubilité ont montré que les trois produits formés par polymérisation des mélanges PA / HX, PA / TMSOP et PA / TMSPD sont totalement solubles dans le THF : on ne récupère aucun résidu insoluble par filtration des solutions à travers une membrane microporeuse.

Compte tenu du fait que le PPA est rigoureusement insoluble dans le THF quelle que soit sa microstructure, il semble incontestable que les composés synthétisés selon les méthodes que nous avons indiquées sont des copolymères.

IV. 2.1.2 - Analyse enthalpique différentielle

La multiplicité des transitions observées dans la plupart des thermogrammes qui caractérisent cette catégorie de (co)polymères, inhérente en particulier au phénomène d'isomérisation *cis / trans* qui s'ajoute aux transitions classiques (vitreuse, fusion, dégradation etc....) complique l'interprétation de ces tracés (Figs. 2,3,4 ; p. 205, 206, 207). Néanmoins l'examen attentif des thermogrammes de DSC permet d'obtenir des informations intéressantes qui s'accordent avec les conclusions formulées à l'issue des tests de solubilité.

En effet les résultats des mesures, que nous avons effectuées, présentés dans les figures 2, 3, et 4 (p. 205, 206, 207) révèlent les faits suivants :

- l'existence d'un copolymère de type PA-HX par l'apparition d'une transition vitreuse (Fig. 2, p.205) située à environ 67°C, valeur intermédiaire entre la température de transition vitreuse du poly(hex-1-yne) (Tg = -5°C) et la transformation (145°C) due au phénomène d'isomérisation *cis* → *trans* du PPA.

- l'absence d'un mélange d'homopolymères à partir de la transition attribuée à la dégradation du PA-TMSOP: on constate en effet (Fig.3,p.206) que la température correspondante (185 °C) s'élève progréssivement en fonction de l'enrichissement du copolymère en unités PA, pour finalement atteindre 220 °C dans le cas du PPA.

- la copolymérisation du PA avec le TMSPD sur la base de la disparition du signal exothermique à 220°C (dégradation du PPA) et de l'abaissement de la température d'isomérisation

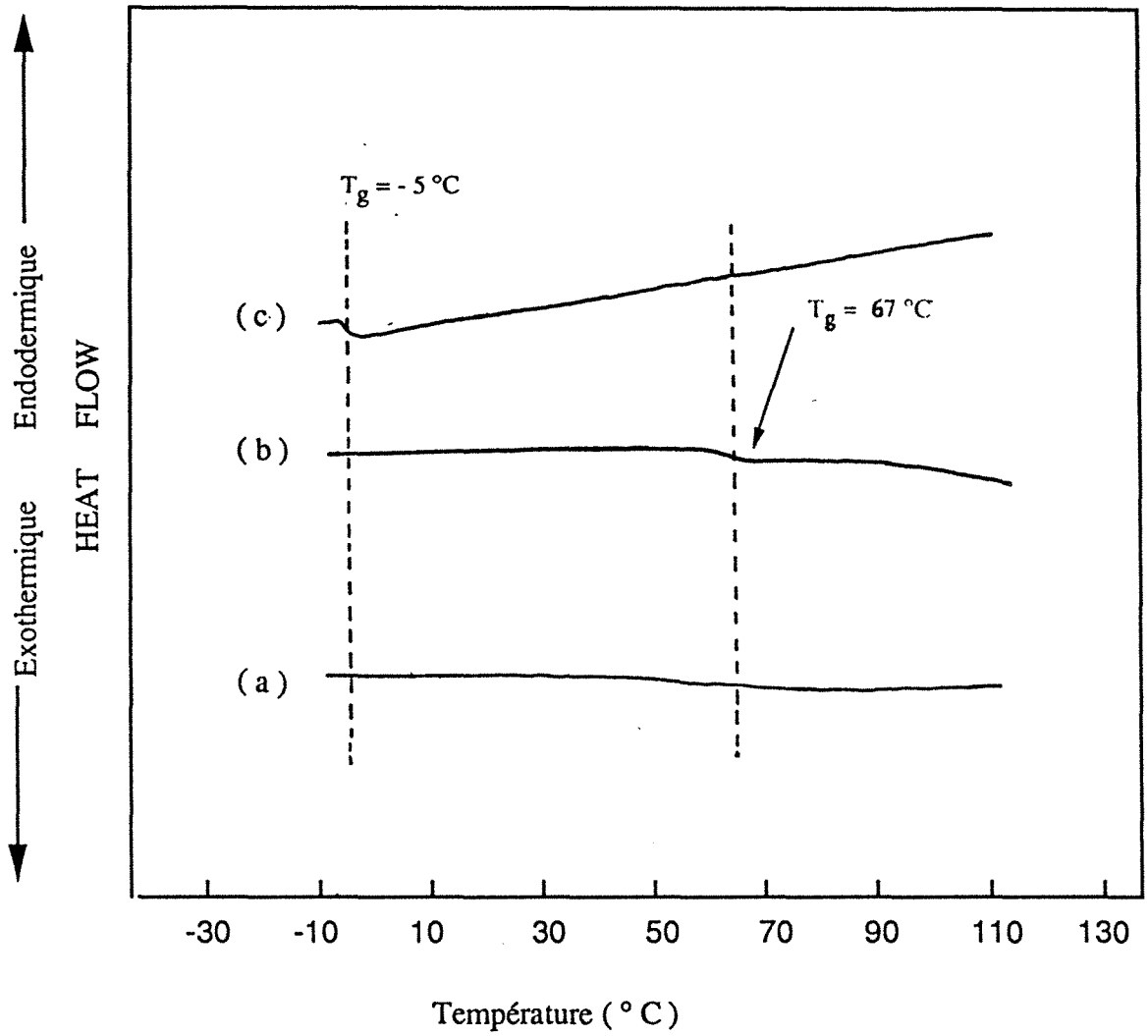


Figure 2 - Thermogrammes de DSC : (a) polyphénylacétylène(PPA); (b) copolymère phénylacétylène - hex-1-yne (PA-HX) contenant 12 mol - % de motifs PA;(c) poly(hex-1-yne) (PHX).
Conditions opératoires : échantillon : 1 mg ; régime de montée de température : 10 °C / min .

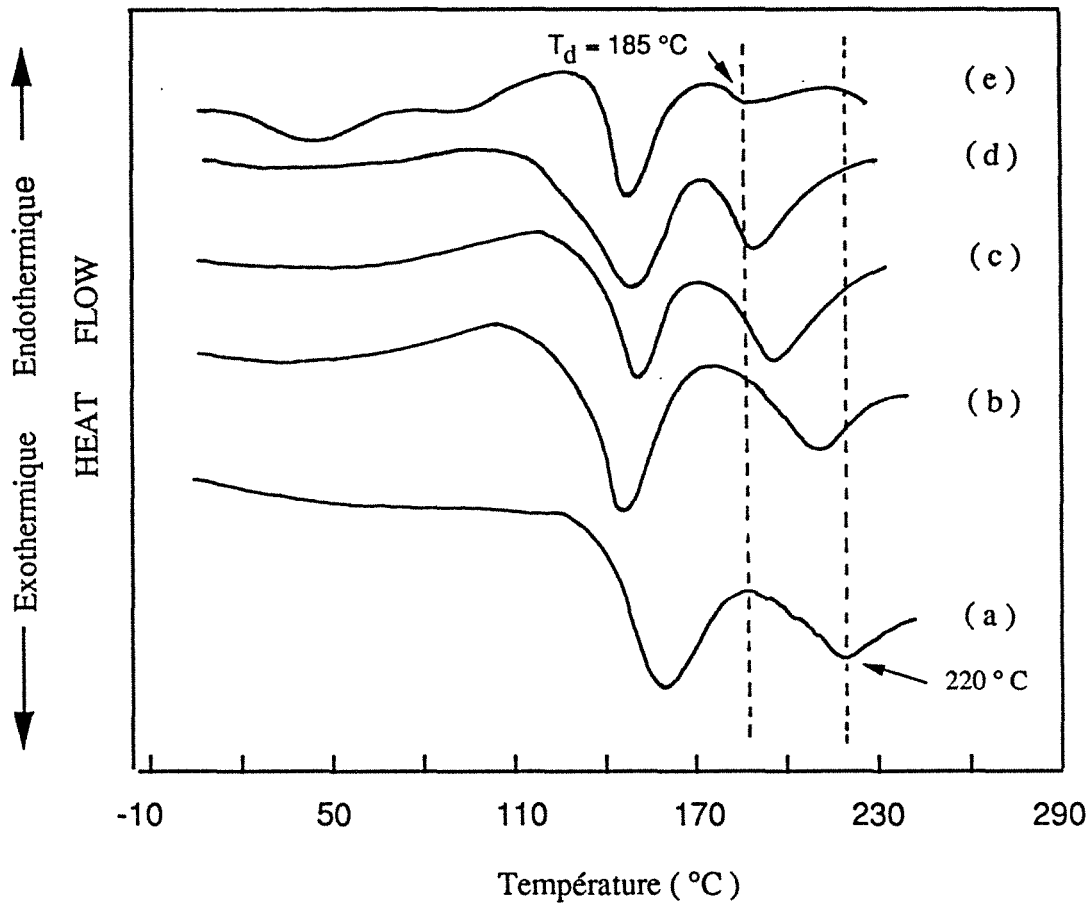


FIgure 3 - Thermogrammes de DSC : (a) polyphénylacétylène (PPA); (b) (c) (d) copolymères phénylacétylène - 3-triméthylsiloxyprop-1-yne (PA-TMSOP) contenant respectivement un tauxmolaire de motifs PA égal à: 65,7 mol-% , 49 mol -% , 31,6 mol-% ; poly(3-triméthylsiloxyprop-1-yne) . Conditions opératoires : échantillon : 1 mg ; régime de montée en température: 20 °C / min sauf dans lecas du PPA: 10 °C /min .

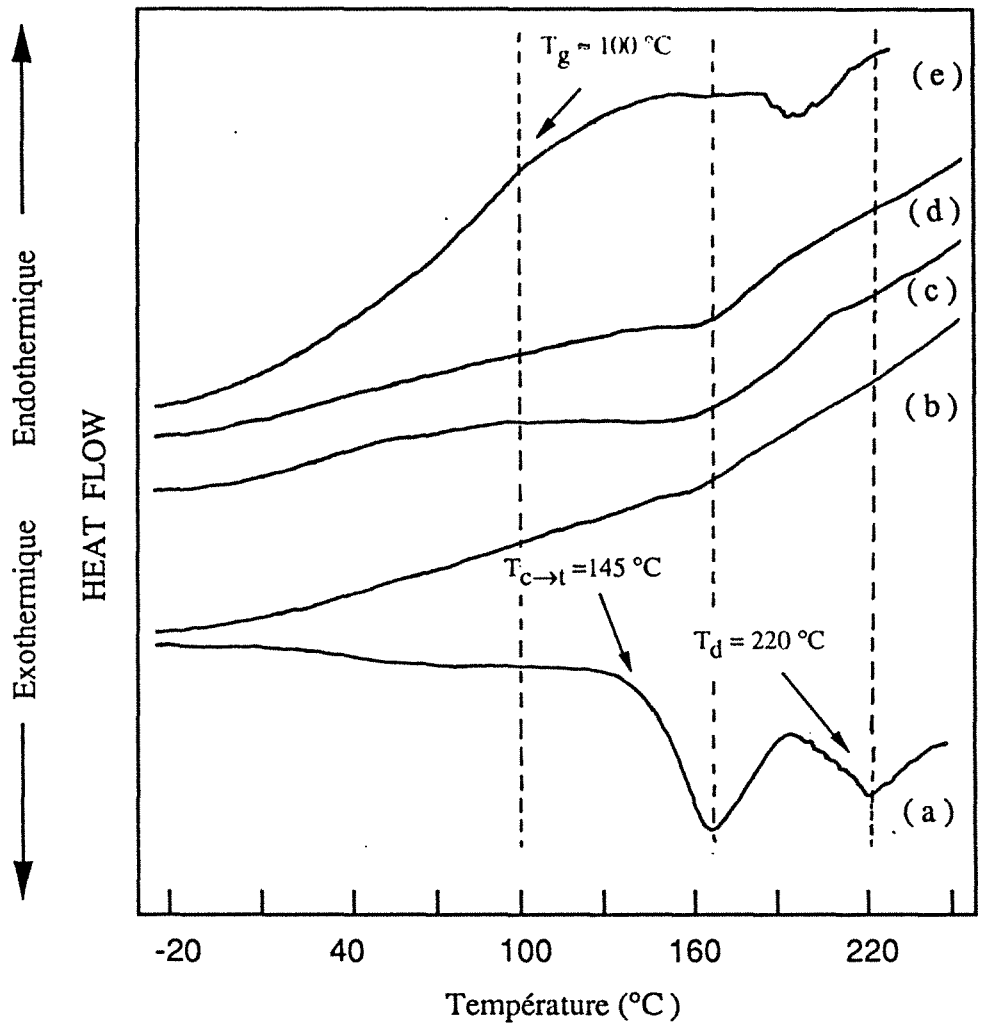


Figure 4 - Thermogrammes de DSC : (a) polyphénylacétylène (PPA); (b),(c),(d) copolymères phénylacétylène-1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne (PA-TMSPD) contenant respectivement un taux molairede motifs PA égal à 75,7 mol-% , 16,3 mol-% , 7,8 mol-% ; (e) poly(1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne)(PTMSPD) .
Conditions opératoires : échantillon : 1 mg ; régime de montée en température:20 °C / min sauf dans le cas du PPA: 10 °C / min .

cis $\rightarrow$ *trans* (PPA : 145°C) dans les thermogrammes (Fig. 4, p.207) qui caractérisent le comportement des produits formés par polymérisation des mélanges de ces monomères.

IV.2.2 - Détermination de la composition des copolymères

La composition des échantillons de copolymère que nous avons préparés, autrement dit le taux de chacun des deux comonomères incorporés dans l'enchaînement, a été déterminée par RMN du proton et du carbone 13.

IV.2.2.1 - Spectrométrie de RMN^{1}H

A titre d'exemples les figures 5-8 (p.209-212) rassemblent les spectres de RMN^{1}H à 200 MHz de quelques copolymères typiques parmi ceux que nous avons synthétisés ainsi que pour comparaison ceux des homopolymères correspondants. On reconnaît dans le cas de ces derniers les profils spectraux qui ont été déjà décrits précédemment dans ce mémoire.

On constate en examinant ces quatre figures que, parmi les systèmes étudiés, quelle que soit la composition chimique de l'échantillon de copolymère, le tracé qui le caractérise correspond très exactement, au plan qualitatif, à la superposition des spectres des deux homopolymères. On n'y distingue en effet ni signal de résonance nouveau, ni translation de pic imputable à un effet de séquence chimique ou stéréochimique. Il est clair néanmoins que si ces tracés ne fournissent aucune information sur la microstructure en matière de séquençage des copolyalcynes, en revanche ils peuvent être utilisés pour déterminer avec précision la composition chimique de ces derniers.

Pour y parvenir nous avons comparé l'aire cumulée H_I de l'ensemble des signaux d'origine insaturés (aromatiques et / ou éthyléniques) contenus dans la région 4,5 - 8,0 ppm et celle (H_S ou H'_S) qui correspond respectivement au pic de résonance bien séparé dans le spectre à 0,16 ppm caractérisant les 9 protons liés à l'atome de Si inclus dans les résidus monomères siliciés (Figs. 6 - 8, p.210 - 212) ou à l'ensemble des signaux repérés dans l'intervalle 0,5 - 2,5 ppm (copolymères PA-HX, Fig. 5, p.209) attribués à la résonance des protons acycliques portés par le groupement *n*-butyle.

Dans la mesure où l'on admet que les copolymères étudiés sont, à l'instar des homopolymères correspondants, exempts de cycles et / ou de ponts et si l'on désigne, selon la notation proposée par Ito et Yamashita [1], $P_I(M)$ la fraction molaire de motifs monomères M incorporés dans l'échantillon examiné, il en résulte que les compositions recherchées sont fournies par les expressions suivantes :

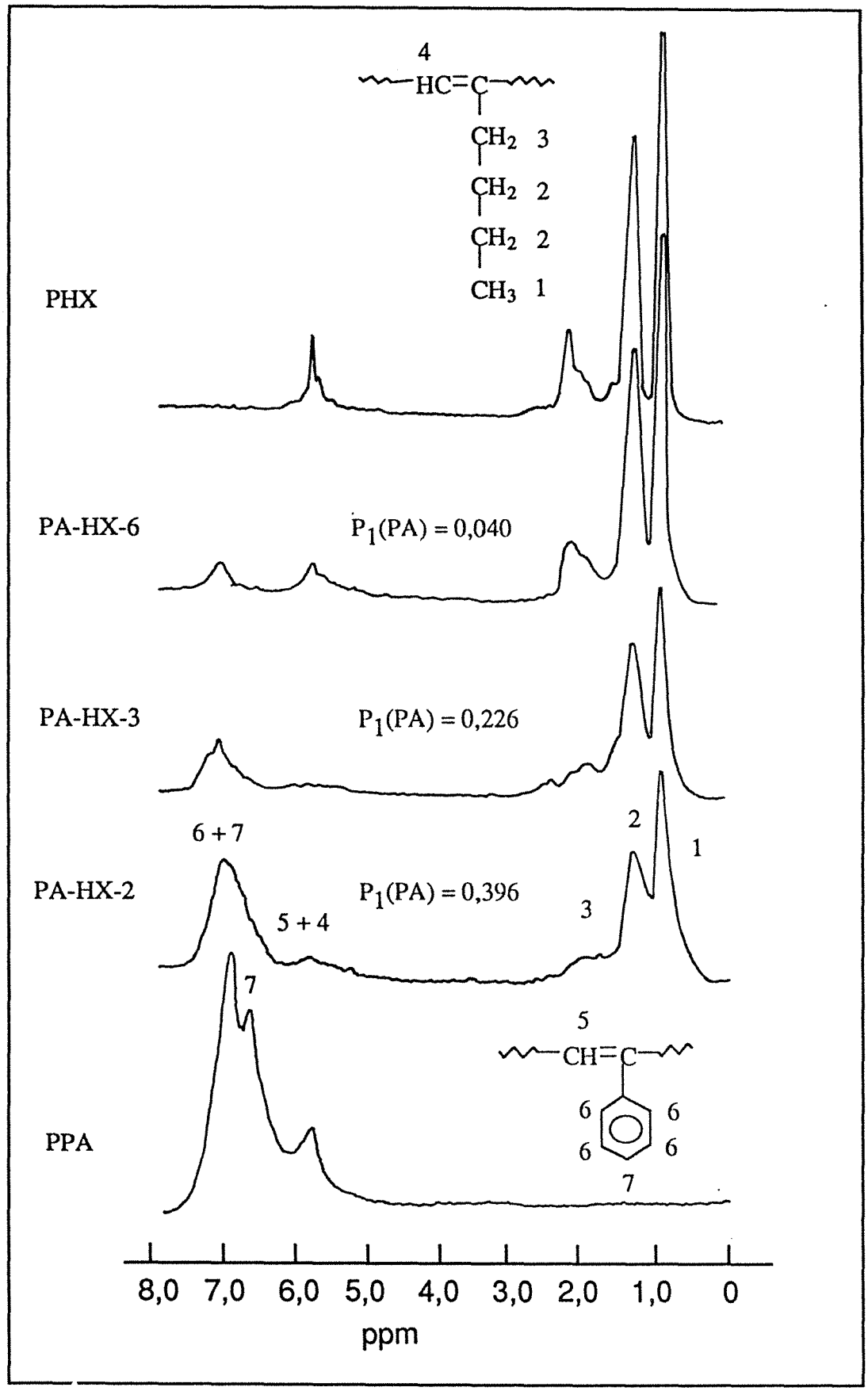


Figure 5 -Spectres de RMN^{1}H, à 200 MHz dans CCl_4, des polymères PA et PHX et des copolymères PA-HX à différentes compositions, synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$.
Conditions expérimentales (voir Tableau II , p.219).

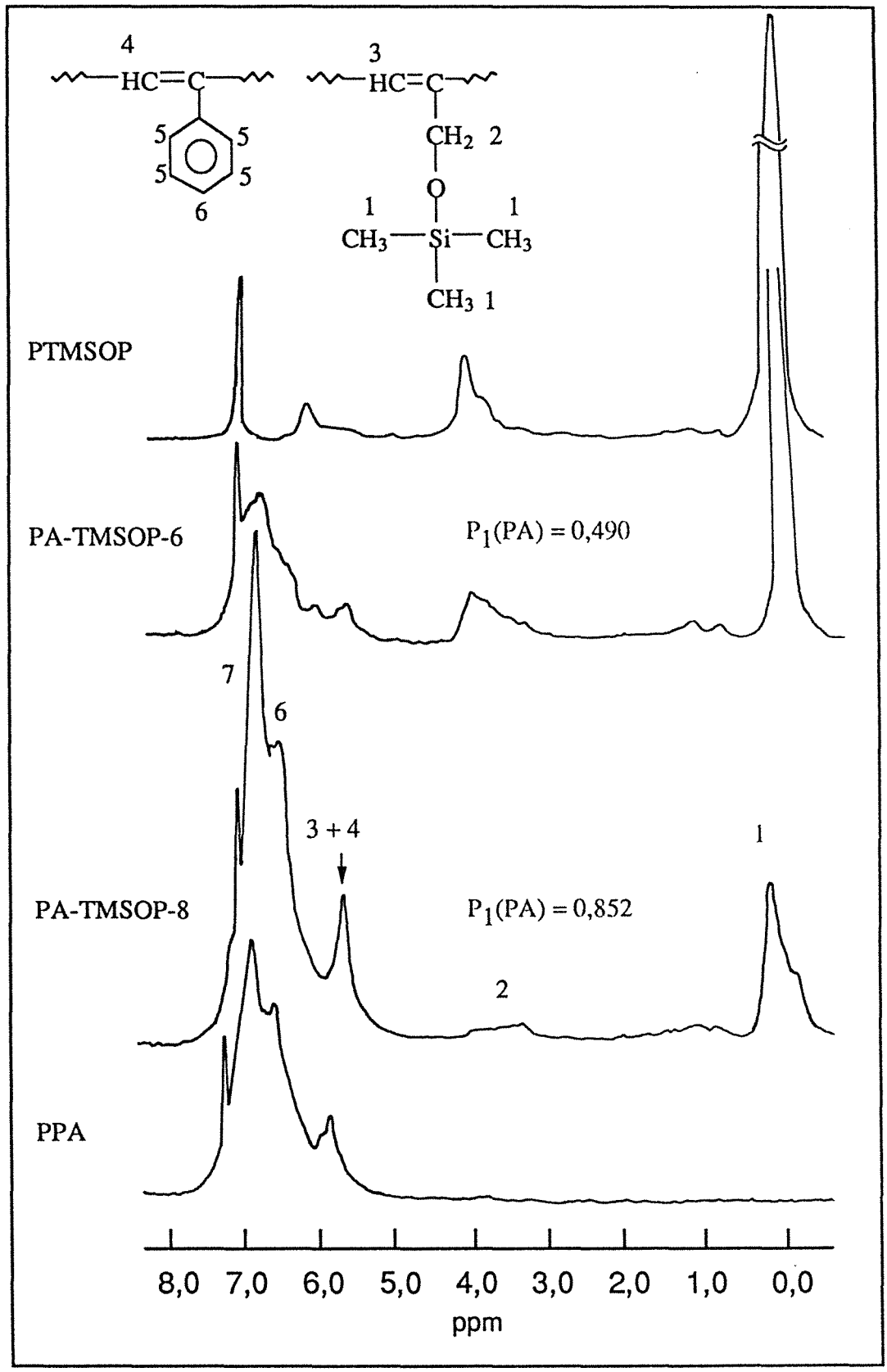


Figure 6 - Spectres de RMN^{1}H, à 200 MHz dans $CDCl_3$, des polymèresPA et PTMSOP, et des copolymères PA-TMSOP à différentes compositions,synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$.
Conditions expérimentales (voir Tableau III , p. 220) .

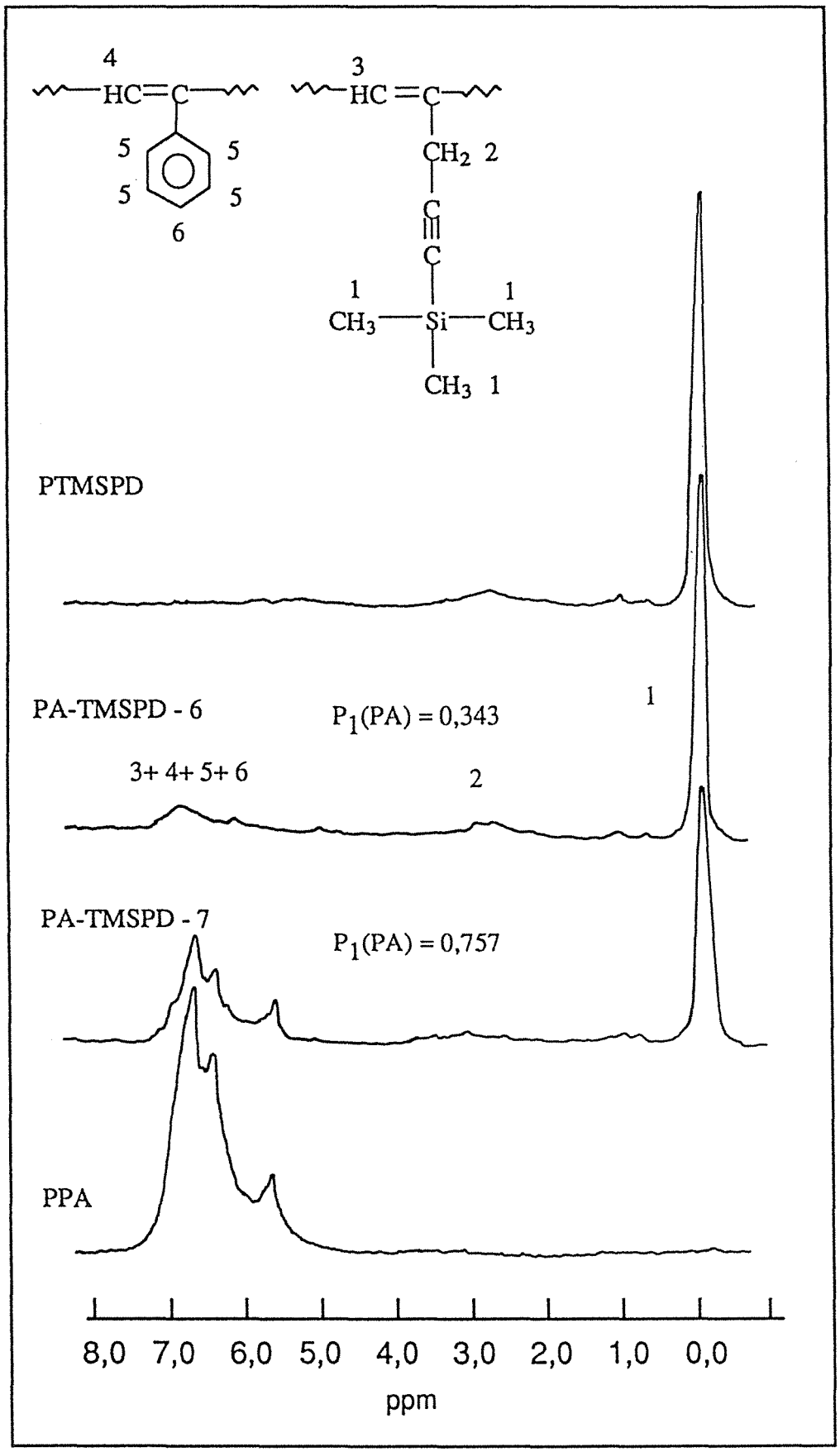


Figure 7 - Spectres de RMN^{1}H, à 200 MHz dans CCl_4, des polymères PPA et PTMSPD et des copolymères PA-TMSPD à différentes compositions, synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$.
Conditions expérimentales (voir Tableau IV, p. 221) .

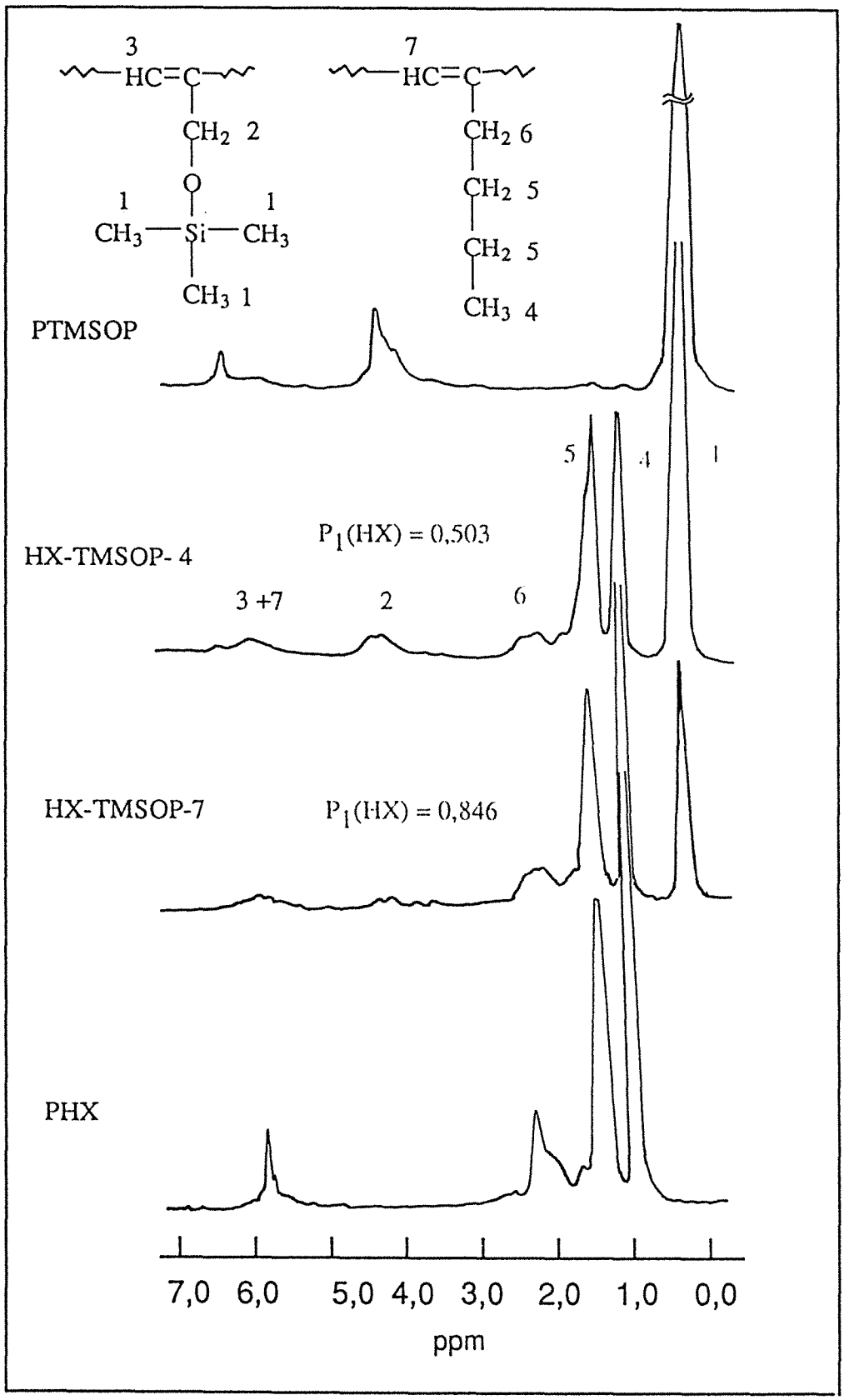


Figure 8 - Spectres de RMN^{1}H, à 200 MHz dans $CDCl_3$, des polymères : PHX et PTMSOP et des copolymères HX-TMSOP à différentes compositions , synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$.
Conditions expérimentales (voir TableauV , p. 222) .

A -Cas des copolymères impliquant le PA : PA-HX, PA-TMSOP, PA-TMSPD

$$P_I(PA) = \frac{9-\rho}{9+5\rho} \qquad (1)$$

où $\rho = H_S / H_I$

B - Cas du copolymère HX - TMSOP

$$P_I(HX) = \frac{3\rho'}{1+3\rho'} \qquad (2)$$

où $\rho' = H'_S / H_I$

Les valeurs obtenues par ces méthodes sont reportées dans les Tableaux II-V (p.219 - 222).

IV. 2.2.2 - Spectrométrie de RMN ^{13}C

Des raisonnement analogues peuvent être développés en considérant les spectres de RMN du carbone 13 dont nous avons représentés dans les figures 9 -12 (p.215 - 218) ceux qui caractérisent les échantillons précédemment pris comme exemples en RMN ^1H.

A - Cas du copolymère PA-HX

En se référant au paramètre expérimental τ défini par le quotient C_{CH3} / C_I des amplitudes des résonances attribuées dans l'ordre aux carbones primaires CH_3 (Fig.9 : 14,4 ppm) appartenant spécifiquement aux entités HX et aux carbones insaturés (aromatiques et trigonaux : 120-150 ppm), il vient :

$$P_I(PA) = \frac{1-2\tau}{1+6\tau} \qquad (3)$$

B - Cas des copolymères PA-TMSOP et PA-TMSPD

La méthode de calcul consiste à comparer (Figs. 10 et 11, p.216 et 217) l'aire cumulée (C_I) des signaux, à bas champ dans la région comprise entre 120 et 150 ppm, qui caractérisent les résonances respectives des carbones éthyléniques caténaires et aromatiques et l'intensité C_{CH3} du pic bien individualisé, à 0,16 ppm, imputable aux carbones méthyliques unis à l'élément silicium. Si l'on note $\tau' = C_{CH3} / C_I$, on aboutit à l'équation :

$$P_1(PA) = \frac{3-2\tau'}{3+6\tau'} \qquad (4)$$

C - Cas du copolymère HX-TMSOP

L'estimation de la composition des échantillons de ce type de copolymère (Fig. 12, p.218) a été faite sur la base de la valeur du rapport $\tau'' = C_{CH3} / C_{CH3(Si)}$ des aires des singulets de résonance qui, à 14,4 ppm et 0,16 ppm, caractérisent respectivement les carbones méthyliques contenus dans les unités HX [$C_{CH3(n\text{-}Bu)}$] et ceux appartenant aux résidus siliciés [$C_{CH3(Si)}$].

Il en résulte :

$$P_1(HX) = \frac{3\tau''}{1+3\tau''} \qquad (5)$$

Tous ces procédés conduisent à des résultats qui ont été rassemblés dans les Tableaux II-V (p.219 - 222) afin d'en permettre la comparaison avec les valeurs précédemment obtenues par RMN du proton. On constate que l'accord entre les deux séries de données est très satisfaisant, à l'exception de quelques cas rares pour lesquels on observe un écart significatif, dont nous n'avons pas pu expliquer l'origine, entre les compositions déterminées par RMN^{1}H et celles, déduites des mesures de RMN^{13}C.

Il convient de préciser que la détermination de la composition de quelques-uns des échantillons synthétisés n'a pu être réalisée dans de bonnes conditions par RMN ^{13}C en raison de la trop faible quantité de copolymère dont nous disposions après purification.

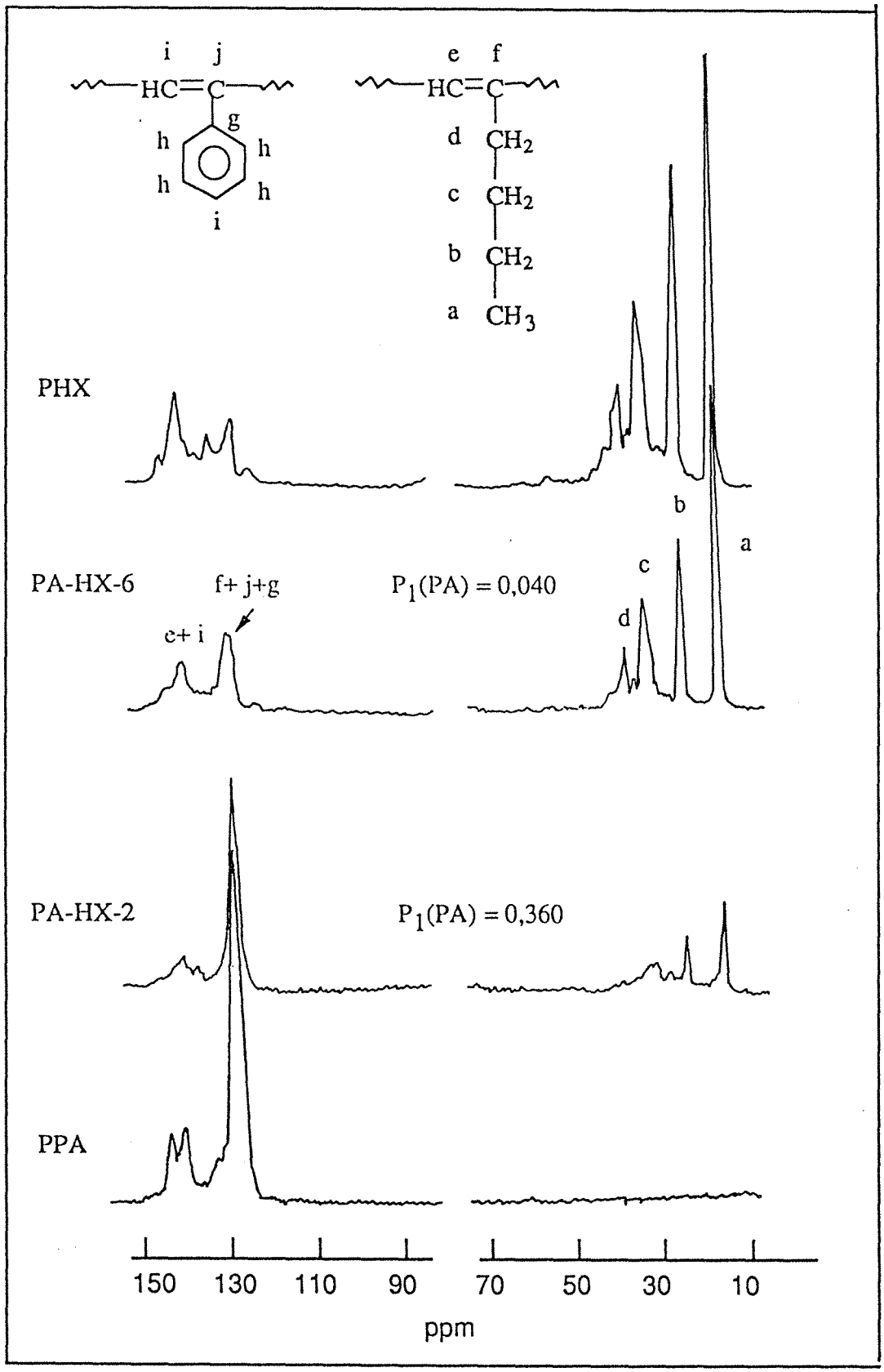


Figure 9 - Spectres de RMN^{13}C, à 50 MHz dans $CDCl_3$ des polymères PPA et PHX, et des copolymères PA-HX à différentes compositions synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$.
Conditions expérimentales (voir Tableau II , p. 219) .

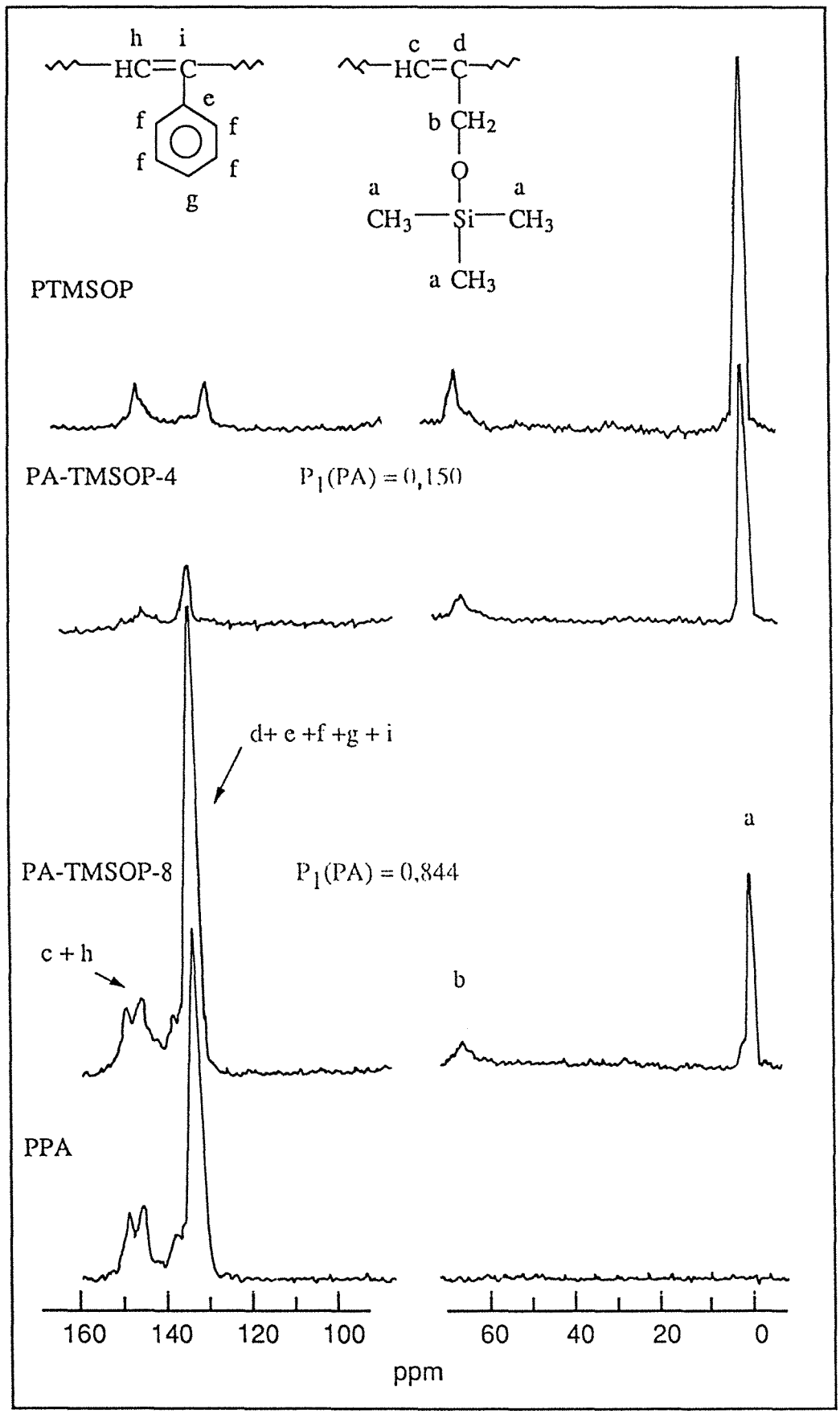


Figure 10 - Spectres de RMN^{13}C, à 50 MHz dans $CDCl_3$, des polymères PPA et PTMSOP et des copolymères PA-TMSOP à différentes compositions, synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$. Conditions expérimentales (voir Tableau III, p. 220).

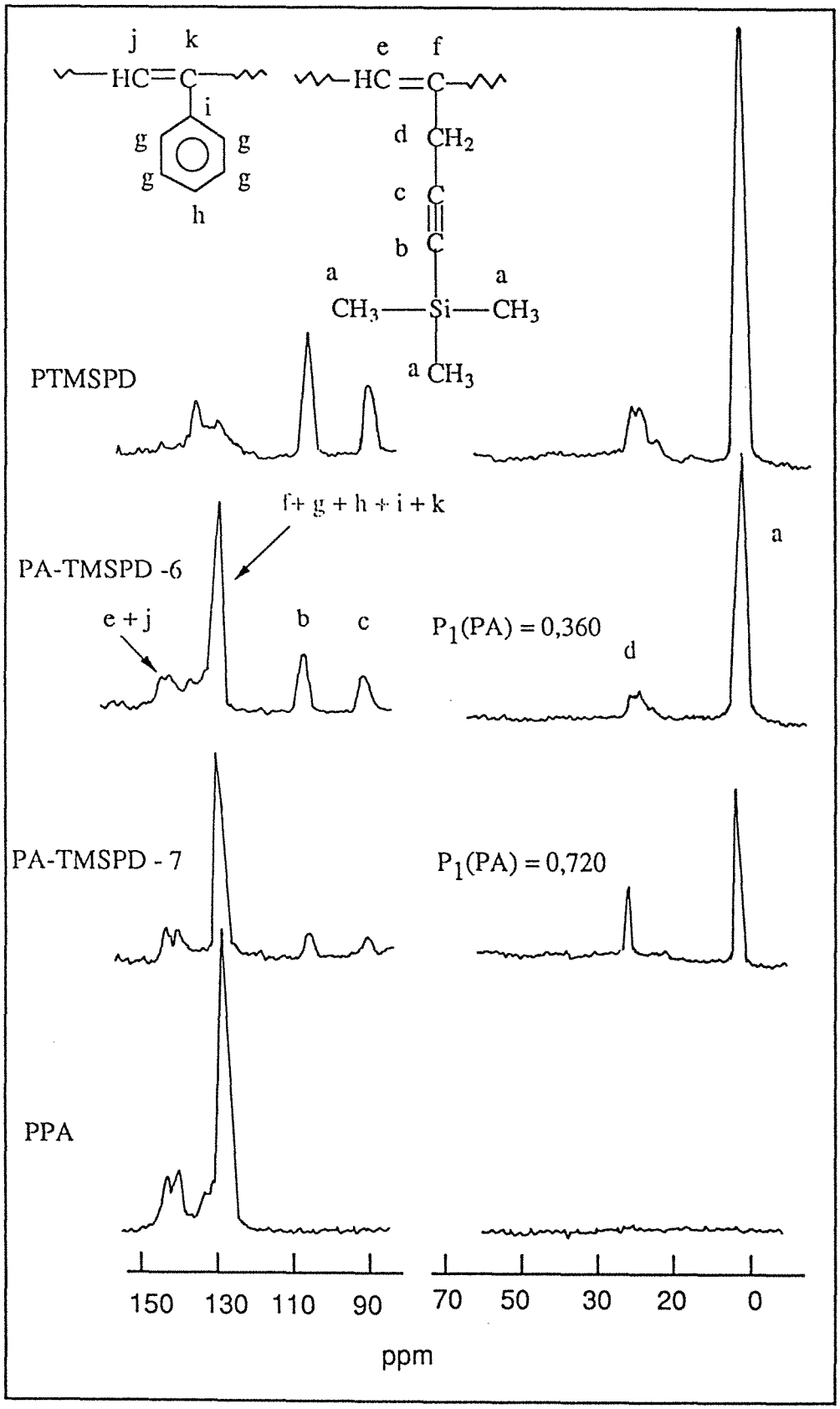


Figure 11 - Spectres de RMN^{13}C, à 50 MHz dans $CDCl_3$, des polymères PPA et PTMSPD et des copolymères PA-TMSPD à différentes compositions synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$.
Conditions expérimentales (voir Tableau IV, p. 221).

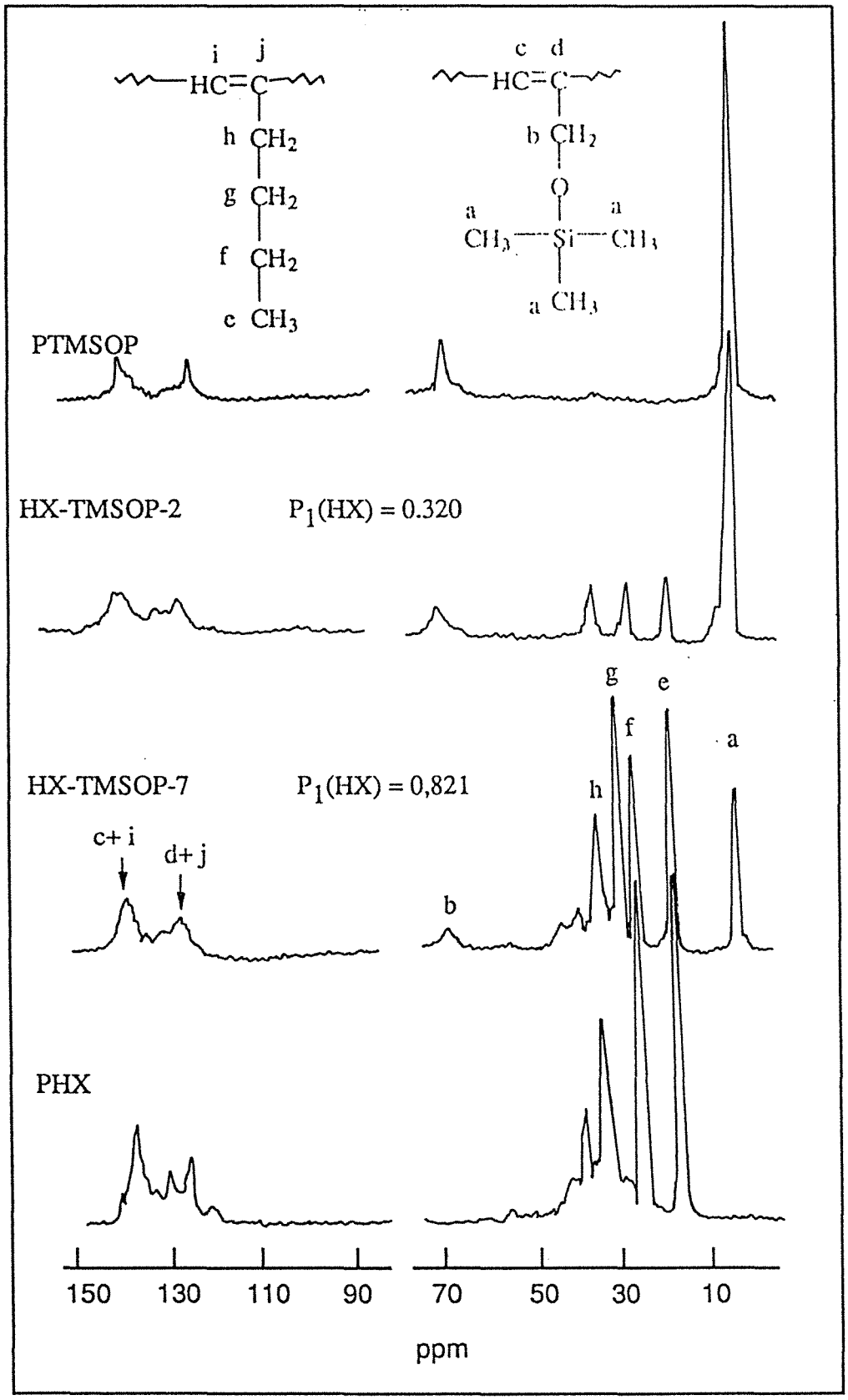


Figure12- Spectres de RMN^{13}C, à 50 MHz dans $CDCl_3$,despolymères PHX et PTMSOP et des copolymères HX-TMSOP à différentes compositions synthétisés en présence du système amorceur $Fe(prp)_3$ - $AlEt_3$. Conditions expérimentales (voir Tableau V, p. 222) .

TABLEAU II - Copolymérisation du phénylacétylène (PA) et du hex-1-yne (HX) en présence du système bimétallique associant le propanoate de Fe (III) et le triéthyl-aluminium [a,b)]

Echantillon	F_{PA} [c)]	Temps de réaction (h)	Rendement (poids-%)	P_1(PA)		
				RMN^{1}H [e)]	RMN^{13}C [f)]	Moyenne [g)]
PA-HX-1	0,92	3	5,9	0,600	0,700	0,650
PA-HX-2	0,80	3	6,1	0,396	0,360	0,378
PA-HX-3	0,60	3	7,8	0,226	-	0,226
PA-HX-4	0,36	3	8,1	0,120	-	0,120
PA-HX-5	0,30	3	9,0	0,090	0,110	0,100
PA-HX-6	0,15	3	12,2	0,040	0,040	0,040
PA-HX-7	0,10	3	16,3	0,025	0,020	0,022

a) Abréviations et symboles, voir p.9.

b) Conditions expérimentales : solvant : cyclohexane, temps de vieillissement du système amorceur : 1h à 50°C, [PA] + [HX] = 1 mol. l^{-1}, [Fe] = 1,15 mmol. l^{-1}, [Al] / [Fe] = 2, température : 25°C.

c) Fraction molaire de PA dans le mélange générateur

d) Fraction molaire de PA incorporé dans le copolymère

e) Valeur obtenue par l'équation (1)

f) Valeur obtenue par l'équation (3)

g) Moyenne arithmétique des valeurs fournies par les deux méthodes d'estimation de P_1 (PA).

TABLEAU III - Copolymérisation du phénylacétylène (PA) et du 3-triméthylsiloxyprop-1-yne (TMSOP) en présence du système bimétallique associant le propanoate de Fe(III) et le triéthylaluminium [a,b]

Echantillon	F_{PA} [c]	Temps de réaction (h)	Rendement (poids - %)	P_1(PA) [d]		
				RMN^{1}H [e]	RMN^{13}C [f]	Moyenne [g]
PA-TMSOP-1	0,10	1	11,6	0,000	0,060	0,030
PA-TMSOP-2	0,20	1	10,2	0,035	0,031	0,033
PA-TMSOP-3	0,30	1	8,2	0,040	0,062	0,051
PA-TMSOP-4	0,40	1	6,5	0,162	0,150	0,156
PA-TMSOP-5	0,50	1	5,7	0,311	0,180	0,245
PA-TMSOP-6	0,70	1	4,3	0,490	0,460	0,475
PA-TMSOP-7	0,80	1	3,6	0,657	0,716	0,686
PA-TMSOP-8	0,90	1	2,8	0,852	0,844	0,848

a) Abréviations et symboles, voir p.9.

b) Conditions expérimentales : solvant : cyclohexane, temps de vieillissement du système amorceur : 1h à 50°C, [PA] + [TMSOP] = 1 mol. l^{-1}, [Fe] = 1,15 mmol.$^{-1}$, [Al] / [Fe] = 2, température : 25°C

c) Fraction molaire de PA dans le mélange générateur

d) Fraction molaire de PA incorporé dans le copolymère

e) Valeur obtenue par l'équation (1)

f) Valeur obtenue par l'équation (4)

g) Moyenne arithmétique des valeurs fournies par les deux méthodes d'estimation de P_1 (PA).

TABLEAU IV - Copolymérisation du phénylacétylène (PA) et du 1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne (TMSPD) en présence du système bimétallique associant le propanoate de Fe (III) et le triéthylaluminium [a,b]

Echantillon	F_{PA} [c]	Temps de réaction (h)	Rendement (poids - %)	P_1(PA) [d]		
				RMN^{1}H [e]	RMN^{13}C [f]	Moyenne [g]
PA-TMSPD-1	0,10	3	15,0	0,024	-	0,024
PA-TMSPD-2	0,20	3	13,8	0,044	-	0,044
PA-TMSPD-3	0,30	3	9,8	0,078	-	0,078
PA-TMSPD-4	0,50	3	7,6	0,151	-	0,151
PA-TMSPD-5	0,60	3	7,0	0,163	0,226	0,194
PA-TMSPD-6	0,79	3	6,2	0,343	0,360	0,351
PA-TMSPD-7	0,97	3	5,1	0,757	0,720	0,738

a) Abréviations et symboles, voir liste fournie p.9.

b) Conditions expérimentales : solvant : cyclohexane, temps de vieillissement du système amorceur : 1h à 50°C, [PA] + [TMSPD] = 1 mol. l^{-1}, [Fe] = 1,15 mmol.$^{-1}$, [Al] / [Fe] = 2, température : 25°C

c) Fraction molaire de PA dans le mélange générateur

d) Fraction molaire de PA incorporé dans le copolymère

e) Valeur obtenue par l'équation (1)

f) Valeur obtenue par l'équation (4)

g) Moyenne arithmétique des valeurs fournies par les deux méthodes d'estimation de P_1 (PA).

TABLEAU V - Copolymérisation du hex-1-yne (HX) et du 3-triméthylsiloxyprop-1-yne (TMSOP) en présence du système bimétallique associant le propanoate de Fe (III) et le triéthylaluminium [a,b]

Echantillon	F_{HX} [c]	Temps de réaction (h)	Rendement (poids - %)	$P_1(HX)$ [d]		
				RMN^{1}H [e]	RMN^{13}C [f]	Moyenne [g]
HX-TMSOP-1	0,10	1,5	11,0	0,157	-	0,157
HX-TMSOP-2	0,20	1,5	9,3	0,287	0,320	0,303
HX-TMSOP-3	0,28	1,5	-	0,375	-	0,375
HX-TMSOP-4	0,40	1,5	11,0	0,503	-	0,503
HX-TMSOP-5	0,50	1,5	11,5	0,595	-	0,595
HX-TMSOP-6	0,68	1,5	-	0,750	0,750	0,750
HX-TMSOP-7	0,80	1,5	14,2	0,846	0,821	0,833
HX-TMSOP-8	0,90	1,5	15,1	0,908	0,920	0,914

a) Abréviations et symboles, voir liste fournie p.9.

b) Conditions expérimentales : solvant : cyclohexane, temps de vieillissement du système amorceur : 1h à 50°C, [HX] + [TMSOP] = 1 mol. l^{-1}, [Fe] = 1,15 mmol.$^{-1}$, [Al] / [Fe] = 2, température : 25°C

c) Fraction molaire de HX dans le mélange générateur

d) Fraction molaire de HX incorporé dans le copolymère

e) Valeur obtenue par l'équation (2)

f) Valeur obtenue par l'équation (5)

g) Moyenne arithmétique des valeurs fournies par les deux méthodes d'estimation de P_1 (HX).

IV.2.3 - Rapports de réactivité

IV.2.3.1 - Considérations générales

La copolymérisation est une réaction de polyaddition entre deux composés insaturés ou cycliques M_1 et M_2 qui donne naissance à des chaînes macromoléculaires où coexistent en proportions variables des motifs monomères de l'un et l'autre type. L'amorçage du processus est déclenché en créant dans le milieu des espèces réactives C* (radicaux libres, anions, cations, complexes Ziegler-Natta) qui s'additionnent rapidement aux monomères impliqués en créant deux espèces activées :

$$C^* + M_1 \longrightarrow CM^*_1$$

$$C^* + M_2 \longrightarrow CM^*_2$$

qui réagissent ensuite sur d'autres particules de monomère et la réaction engendre par une suite d'additions un enchaînement polymère de taille croissante. Cette phase de propagation constitue l'étape principale du mécanisme et détermine à la fois la composition et la microstructure du copolymère formé qui dépendent des vitesses d'addition de chacun des comonomères sur les centres actifs.

L'expérience montre [2,3] que généralement la copolymérisation de deux monomères peut-être décrite de façon satisfaisante par la loi de Mayo-Lewis [4] ou modèle de copolymérisation à "effet terminal". Dans ce schéma cinétique où il est postulé que la réactivité d'une chaîne en croissance, vis-à-vis de l'un ou l'autre des comonomères en présence, ne dépend que de la nature de son extrémité active, la cadence d'incorporation des deux comonomères M_1 et M_2 est déterminée par quatre constantes de vitesse k_{ij} (i,j = 1 ou 2) correspondant aux réactions élémentaires suivantes :

$$\cdots M^*_1 + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \cdots M_1M^*_1$$

$$\cdots M^*_1 + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \cdots M_1M^*_2$$

$$\cdots M^*_2 + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \cdots M_2M^*_2$$

$$\cdots M^*_2 + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \cdots M_2M^*_1$$

La vitesse de disparition (ou d'incorporation) des monomères M_1 et M_2 s'exprime par les deux équations :

$$- d\,[M_1] / dt = k_{11}\,[\cdots M^*_1][M_1] + k_{21}\,[\cdots M^*_2]\,[M_1]$$

$$- d\,[M_2] / dt = k_{22}\,[\cdots M^*_2]\,[M_2] + k_{12}\,[\cdots M^*_1]\,[M_2]$$

où les valeurs entre "crochets" sont les concentrations molaires des espèces.

En admettant l'établissement d'un état stationnaire dans lequel la concentration de chaque type de sites propageants $[\cdots M^*_1]$ et $[\cdots M^*_2]$ est constante et en introduisant les deux paramètres adimensionnels :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad \text{et} \qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

usuellement désignés sous le terme de rapports de réactivité associés aux monomères M_1 et M_2, on aboutit en faisant le rapport des deux différentielles $d[M_1]$ et $d[M_2]$ à l'équation de copolymérisation établie initialement par Mayo et Lewis [4] dans le cas particulier d'un processus radicalaire mais qui peut être étendue aux réactions déclenchées par d'autres amorceurs :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1]+[M_2]}{r_2[M_2]+[M_1]} \qquad (6)$$

Cette relation qui exprime l'évolution de la composition instantanée du copolymère formé en fonction de celle du mélange générateur est d'un emploi peu commode parce que les compositions y sont exprimées par les rapports $d[M_1] / d[M_2]$ et $[M_1] / [M_2]$. Elle est plus généralement utilisée sous la forme :

$$P_1(M_1) = \frac{(r_1 - 1)F_1^2 + F_1}{(r_1 + r_2 - 2)F_1^2 + 2(1 - r_2)F_1 + r_2} \qquad (7)$$

appelée fonction d'incorporation, obtenue en substituant dans (6) les concentrations par les fractions molaires correspondantes :

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \qquad P_1(M_1) = 1 - P_1(M_2) = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

Les deux rapports de réactivité r_1 et r_2 traduisent l'amplitude de l'effet terminal en décrivant l'aptitude d'une extrémité active ···-M^*_1 ou ···-M^*_2 à réagir préférentiellement avec l'un ou l'autre des comonomères M_1 ou M_2. La connaissance précise de ces constantes cinétiques, objectif principal de la plupart des travaux qui ont été consacrés à la copolymérisation [2,3,5] est particulièrement utile puisqu'elle suffit en principe pour décrire, à partir du titre de la charge, non seulement la composition du produit formé mais aussi la répartition, le long de la chaîne, des deux unités -M_1- et -M_2- qui le constituent [1,6,7].

Il convient de souligner que les nombreuses données accumulées dans la littérature sur cette question [2,3,5] attestent que le "modèle terminal" rend bien compte de l'expérience pour la grande majorité des systèmes qui ont été examinés. Néanmoins, il n'est pas exceptionnel d'observer des écarts à ce schéma qui ont été imputés à diverses causes [1,6,7,8-12] et notamment à une influence d'origine stérique ou électrostatique [11,13,14] exercée par l'unité structurale pénultième (modèle à "effet pénultième") sur la réactivité du site de propagation.

IV . 2.3.2 - Mesure expérimentale

Expérimentalement l'estimation des taux de réactivité est réalisée en comparant les évolutions respectives de la composition $P_1(M_1)$ du copolymère, isolé à faible taux de conversion (généralement voisin ou inférieur à 10%) à celle F_1 (fraction molaire du monomère M_1) du mélange générateur. Pour y parvenir plusieurs procédés, basés sur la linéarisation de l'équation différentielle (6) de Mayo-Lewis, ont été proposés parmi lesquels nous avons retenu la formulation préconisée par Kelen-Tüdös dont les avantages ont été largement reconnus [15].

Il s'agit de la relation :

$$\eta = (r_1 + \frac{r_2}{\alpha})\xi - \frac{r_2}{\alpha} \qquad (8)$$

qui définit une droite η vs.ξ dont l'extrapolation à $\xi = 0$ et celle à $\xi = 1$ correspondent respectivement aux valeurs $\eta = -r_2 / \alpha$ et $\eta = r_1$ et dans laquelle

$$\eta = \frac{x(y-1)}{\alpha y + x^2} \quad , \quad \xi = \frac{x^2}{\alpha y + x^2} \quad , \quad x = \frac{F_1}{1 - F_1} \quad , \quad y = \frac{P_1(M_1)}{1 - P_1(M_1)}$$

α étant une constante positive arbitraire de symétrisation dont la valeur est généralement égale au produit

$$[(\frac{x^2}{y})_{max} \times (\frac{x^2}{y})_{min}]^{1/2}$$

dont les deux facteurs sont respectivement les valeurs maximale et minimale du rapport x^2/y.

D'autres méthodes faisant également intervenir la linéarisation de l'équation de copolymérisation ont été proposées, en particulier celle plus simple qui a été préconisée par Fineman et Ross [16]. Sur cette dernière, la formule de Kelen-Tüdös présente l'avantage de conduire à un diagramme dans lequel les relevés expérimentaux sont très régulièrement répartis sur tout l'intervalle de variation de ξ, soit (0,1). Le tracé obtenu permet notamment d'apprécier pleinement la linéarité de cette distribution et en conséquence de pouvoir administrer la preuve que l'incorporation des deux monomères est bien déterminée par le seul effet terminal.

Une autre façon d'atteindre les constantes r_1 et r_2 recherchées consiste à en ajuster les valeurs numériques par une méthode de régression non linéaire sur la base de l'équation de composition et des données expérimentales $P_1(M_1)$ et F_1. Dans le présent travail nous avons utilisé comparativement les deux procédés.

En appliquant la formule (8) de Kelen-Tüdös aux résultats [F_i et $P_1(M_i)$ moyens] rassemblés dans les Tableaux II-V (p.219 - 222), nous avons abouti à des distributions de points parfaitement linéaires (Figs. 13A-16A ,(p.228 - 231) dont le traitement par régression linéaire (facteurs de

corrélation voisins de l'unité) nous a conduit aux taux de réactivité reportés dans le Tableau VI(p.233). L'intervalle de confiance à 95% des valeurs ainsi trouvées a été déterminé selon la méthode décrite dans la réf. [17]. Si on reproduit les calculs par régression non linéaire (algorithme de Rosenbrock), on trouve pour chacune des quatre paires de monomères examinées un couple de valeurs comparables (Tab. VI, p.233).

Le strict alignement des diagrammes de Kelen-Tüdös (Fig. 13A-16A, p.228 - 231) sur tout l'intervalle de composition montre que la copolymérisation des alcynes monosubstitués, examinés ici, sous l'action du système mixte formé en combinant le propanoate de Fe (III) et le triéthylaluminium est uniquement déterminée par "l'effet terminal". Il en résulte donc, comme l'indique les quatre figures 13B-16B (p.228 - 231) que les relevés expérimentaux se superposent très exactement sur les courbes d'incorporation théoriques calculées selon l'équation générale (7).

L'examen des résultats rassemblés dans le Tableau VI (p.233) conduit à formuler les remarques suivantes :

(i) Le produit des rapports de réactivité $r_1r_2 \neq 1$ qui caractérisent chacune des paires de monomères étudiées révèle qu'il s'agit de copolymérisations non idéales.

(ii) Dans le cas des systèmes HX / TMSOP, PA / HX et PA / TMSPD, on constate que la valeur du produit r_1r_2 est inférieure à l'unité indiquant que pour les trois couples en question la propagation croisée est favorisée. Néanmoins il convient de remarquer que les produits r_1r_2 compris entre 0,34 et 0,72 sont très largement supérieurs à la valeur zéro qui est l'indice d'une alternance régulière des deux unités structurales le long de la chaîne. On constate par ailleurs que le comportement de ces trois systèmes ne peut donner lieu à une azéotropie (égalité du titre du mélange générateur et de la composition du copolymère formé quel que soit le taux de conversion) puisque les valeurs des deux invariants cinétiques r_1 et r_2, qui les caractérisent, encadrent l'unité. Cette situation est illustrée par l'allure des courbes d'incorporation correspondantes (Figs. 13B,15B,16B, p.228, 230, 231) qui sont situées entièrement d'un même côté de la diagonale du diagramme carré.

On peut noter ici l'influence exercée par le type d'amorçage sur le processus de la réaction en rappelant que le produit r_1r_2 corespondant au couple PA/HX polymérisé en présence d'un système de type méthathèse WCl_6-Ph_4Sn (Première Partie,Tab.VIII,p.43) est dans ces conditions supérieur à l'unité (1,19) .

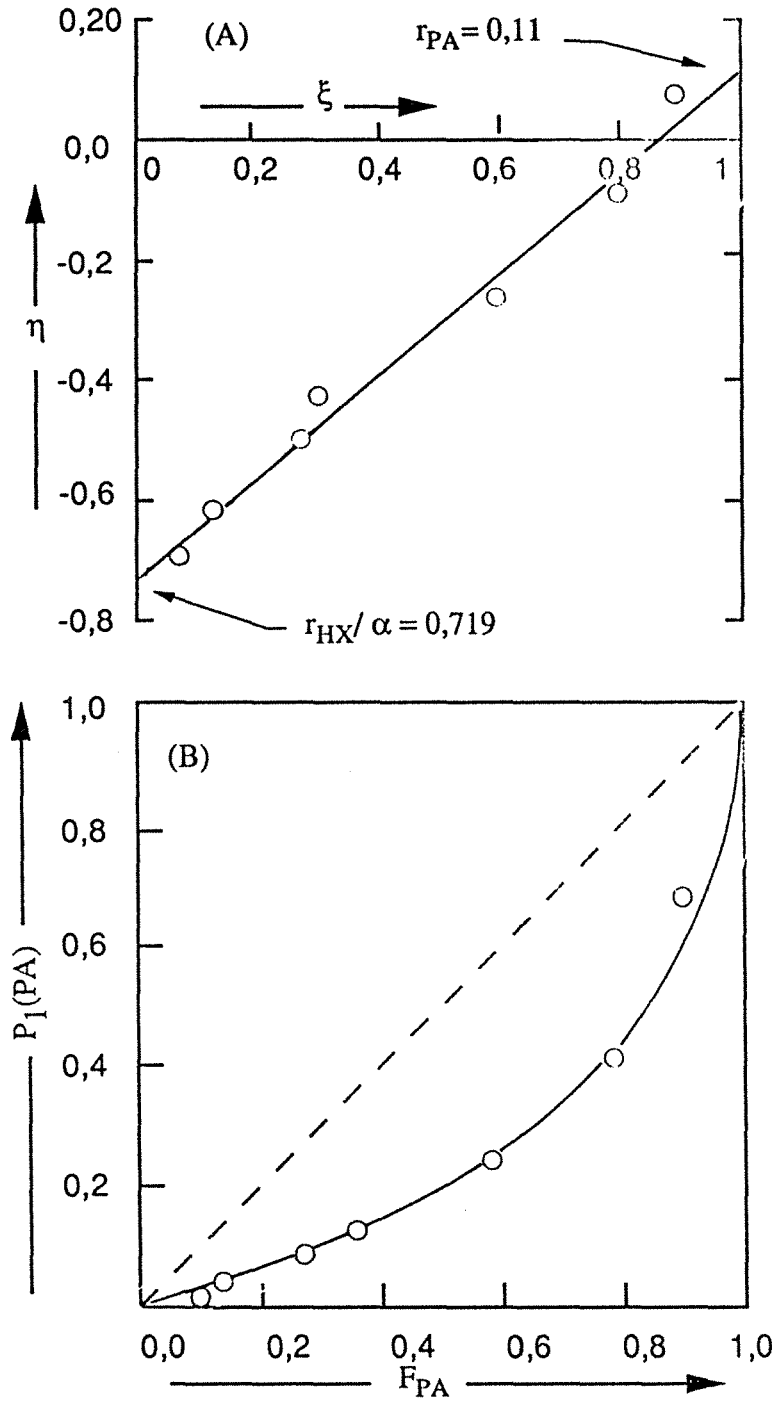


Figure 13 - (A) Diagramme de Kelen-Tüdös pour la copolymérisation du couple phénylacétylène (PA) / hex-1-yne (HX) en présence d'un amorceur formé par réaction entre le propanoate de Fe(III) et le triéthylaluminium. Constante de l'équation de Kelen Tüdös : $\alpha = 5,855$.

(B) Variation de la fraction molaire P_1(PA) de motifs phénylacétylène incorporés dans les copolymères phénylacétylène(PA)-hex-1-yne(HX) synthétisés en présence d'un amorceur formé par réaction entre le propanoate de Fe(III) et le triéthylaluminium, en fonction du taux molaire F_{PA} de phénylacétylène contenu dans le mélange générateur.
O : donnée expérimentale; — : courbe théorique pour le modèle à effet terminal calculée avec $r_{PA} = 0,11$ et $r_{HX} = 4,21$

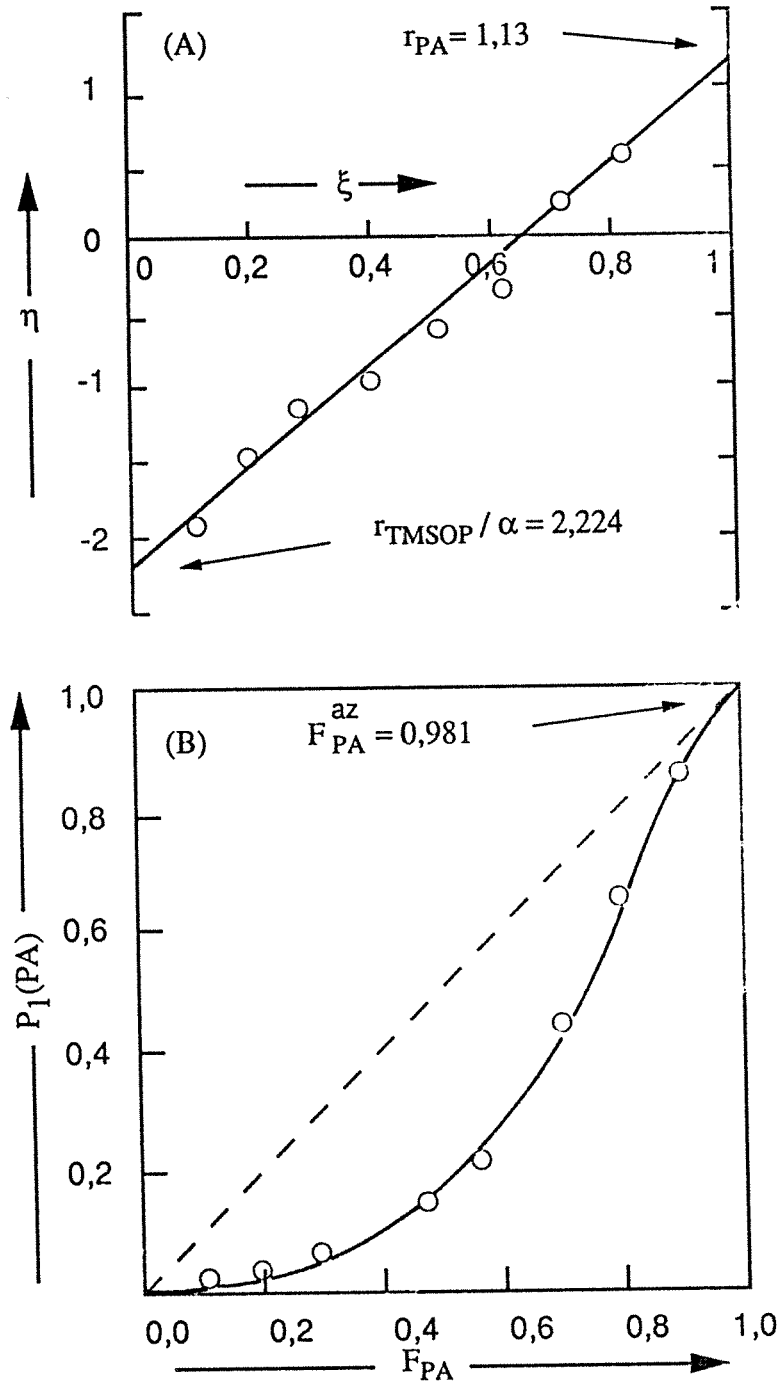


Figure 14 -(A) Diagramme de Kelen-Tüdös pour la copolymérisation du couple phénylacétylène (PA) / 3-timéthylsiloxyprop-1-yne (TMSOP) en présence d'un amorceur formé par réaction entre le propanoate de Fe(III) et le triéthylaluminium. Constante de l'équation de Kelen Tüdös : α = 0,344.

(B) Variation de la fraction molaire P_1(PA) de motifs phénylacétylène incorporés dans les copolymères phénylacétylène (PA) - 3-triméthyl-siloxyprop-1-yne(TMSOP) synthétisés en présence d'un amorceur formé par réaction entre le propanoate de Fe(III) et le triéthylaluminium, en fonction du taux molaire F_{PA} de phénylacétylène contenu dans le mélange générateur . O: donnée expérimentale; — : courbe théorique pour le modèle à effet terminal calculée avec r_{PA} = 1,13 et r_{TMSOP} = 7,71.

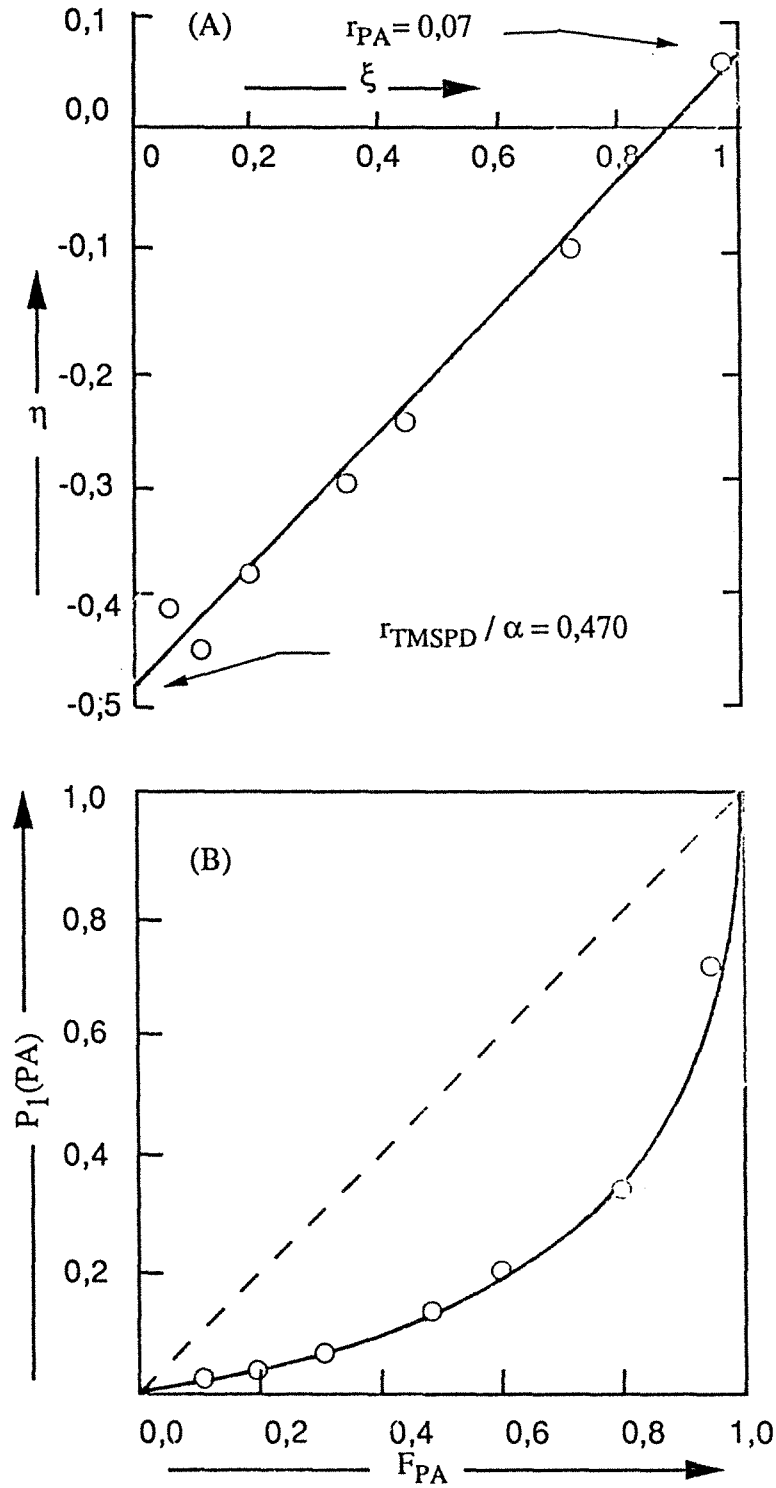


Figure 15 - (A) Diagramme de Kelen-Tüdös pour la copolymérisation du couple phénylacétylène (PA) / 1-triméthylsilypenta-1,4-diyne (TMSPD) en présence d'un amorceur formé par réaction entre le propanoate de Fe(III) et le triéthylaluminium. Constante de l'équation de Kelen Tüdös : $\alpha = 10{,}342$.

(B) Variation de la fraction molaire P_1(PA) de motifs phénylacétylène incorporés dans les copolymères phénylacétylène (PA)-1-triméthylsilyl-penta-1,4-diyne (TMSPD) synthétisés en présence d'un amorceur formé par réaction entre le propanoate de Fe(III) et le triéthylaluminium, en fonction du taux molaire F_{PA} de phénylacétylène contenu dans le mélange générateur. O : donnée expérimentale;
— : courbe théorique pour le modèle à effet terminal calculée avec $r_{PA} = 0{,}07$ et $r_{TMSPD} = 4{,}86$.

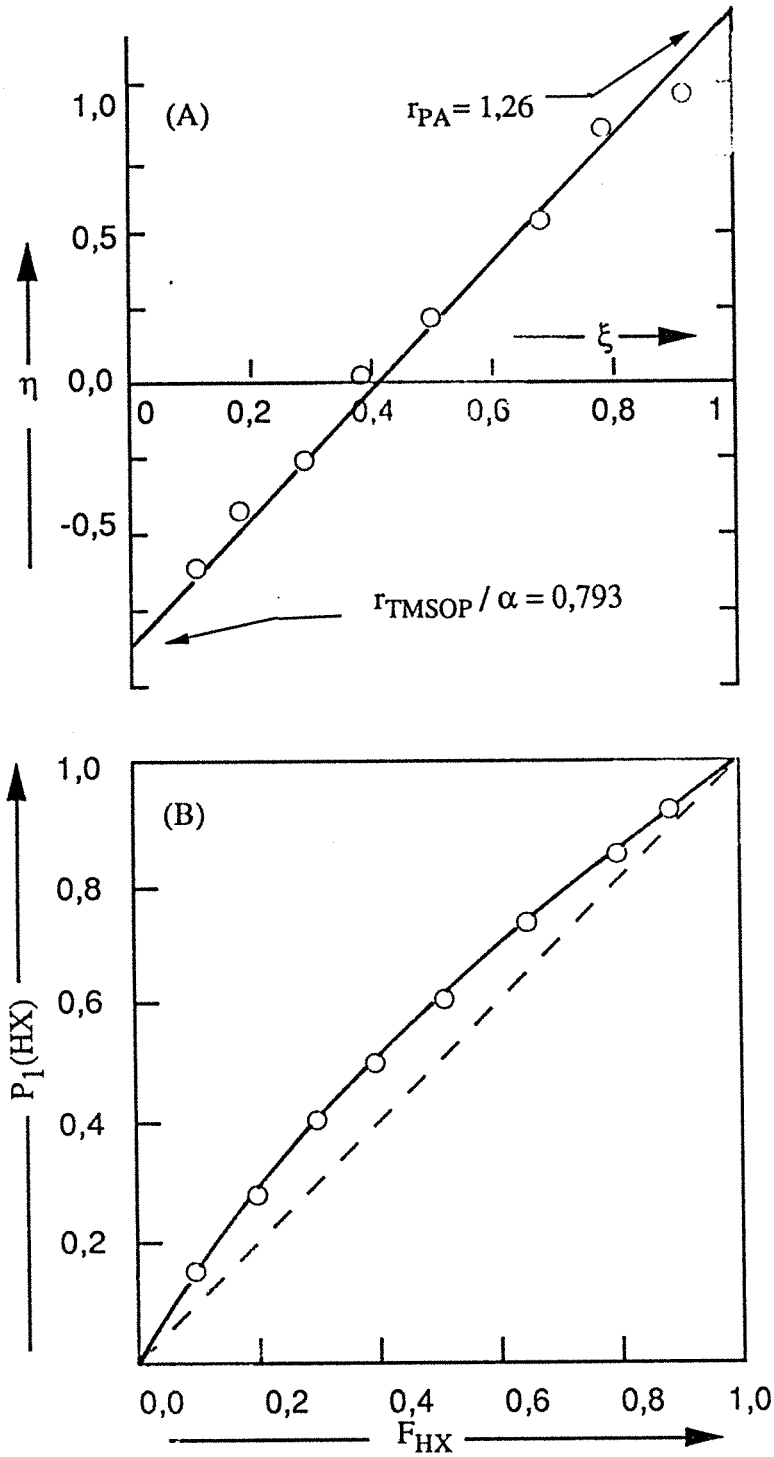


Figure 16 - (A) Diagramme de Kelen-Tüdös pour la copolymérisation du couple hex-1-yne (HX) / 3-triméthylsiloxyprop-1-yne (TMSOP) en présence d'un amorceur formé par réaction entre le propanoate de Fe(III) et le triéthylaluminium. Constante de l'équation de Kelen Tüdös : $\alpha = 0{,}718$..

(B) Variation de la fraction molaire P_1(HX) de motifs hex-1-yne incorporés dans les copolymères hex-1-yne (HX)-3-triméthylsiloxyprop-1-yne (TMSOP), synthétisés en présence d'un amorceur formé par réaction entre le propanoate de Fe(III) et le triéthylaluminium, en fonction du taux molaire F_{HX} de hex-1-yne contenu dans le mélange générateur . O : donnée expérimentale; — : courbe théorique pour le modèle à effet terminal calculée avec $r_{HX} = 1{,}26$ et $r_{TMSOP} = 0{,}57$.

(iii) La paire PA / TMSOP se distingue très nettement des trois précédentes puisque ces deux alcynes ont tendance à former des copolymères à longues séquences homogènes si l'on se réfère au produit $r_1r_2 = 8{,}712$, très supérieur à l'unité, et aux relations $r_1>1$ et $r_2>1$. Il convient de rappeler que ce type de comportement est fréquent pour les copolymérisations ioniques qui sont généralement plus sélectives dans leur incorporation que les propagations radicalaires et donc peu favorables à la formation d'enchaînements alternés.

Dans ces conditions le phénomène d'azéotropie est possible et la composition en question, notée F_{PA}^{az}, qui est donnée par l'expression

$$F_{PA}^{az} = \frac{1 - r_{PA}}{2 - r_{PA} - r_{TMSOP}} = 0{,}981$$

dans laquelle r_{PA} et r_{TMSOP} désignent les taux de réactivité associés respectivement au PA et au TMSOP, correspond dans la figure 14B (p.227) à l'intersection (délicate à bien discerner) entre la courbe d'incorporation et la diagonale du diagramme carré.

(iv) Finalement si l'on considère la valeur du rapport

$$\frac{1}{r_1} = \frac{k_{12}}{k_{11}}$$

comme un indice permettant d'apprécier la réactivité d'une extrémité réactive $\cdots$-M_1*, conservée invariante, envers différents monomères M_2, on peut classer ces derniers dans l'ordre de leur réactivité vis-à-vis de $\cdots$-M_1*.

Sur la base des constantes r_1 et r_2 rassemblées dans le Tableau VI (p.233) on aboutit aux échelles de réactivité suivantes :

- ordre de réactivité décroissante des alcynes vis-à-vis d'une extrémité active du type $\cdots$-PA*.

  — **TMSPD** (14,28) > **HX** (11,1) >> **TMSOP** (0,88) →

- ordre de réactivité décroissante des alcynes vis-à-vis d'une extrémité active du type $\cdots$-HX*

TABLEAU VI - Rapports de réactivité pour la copolymérisation de quelques couples associant deux alcynes terminaux déclenchée sous l'action d'un amorceur formé par réaction entre le propanoate de Fe(III) et le triéthylaluminium.

Alcyne		Rapport de réactivité				f [d]	r_1r_2 [e]
		r_1		r_2			
M_1	M_2	KT [b]	RNL [c]	KT [b]	RNL [c]		
PA	HX	0,11± 0,03	0,13 ± 0,02	4,21 ± 0,16	4,63 ± 0,08	0,991	0,463
PA	TMSOP	1,13 ± 0,20	1,11 ± 0,26	7,71 ± 0,72	6,71 ± 1,49	0,997	8,712
PA	TMSPD	0,07 ± 0,04	0,07 ± 0,02	4,86 ± 0,31	5,04 ± 0,13	0,996	0,340
HX	TMSOP	1,26 ± 0,07	1,28 ± 0,04	0,57 ± 0,05	0,55 ± 0,03	0,991	0,718

a) HX : hex-1-yne ; PA : phénylacétylène ; TMSOP : 3-triméthylsiloxypro-1-pyne ; TMSPD : 1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne .

b) Valeur déterminée selon la méthode de Kelen-Tüdös [15,17].

c) Valeur déterminée par régression non linéaire.

d) Facteur de corrélation linéaire pour la droite de Kelen -Tüdös.

e) Produit calculé sur la base des valeurs KT .

— TMSOP (0,79) > PA (0,24) ⟶

IV.3 -COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS

Les alcynes monosubstitués, en l'occurrence le hex-1-yne (HX), le phénylacétylène (PA), le 3-triméthylsiloxyprop-1-yne (TMSOP) et le 1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne (TMSPD), peuvent être copolymérisés, en solution, en présence du système mixte soluble formé par réaction entre le propanoate de Fe (III) et le triéthylaluminium.

La spectrométrie de RMN^{1}H à 200 MHz ou ^{13}C à 50 MHz permet de déterminer avec précision la composition des copolyalcynes. Les données fournies par les deux méthodes sont sensiblement équivalentes. En revanche aucune information sur la microstructure de ces copolymères ne peut-être atteinte en utilisant l'une ou l'autre de ces deux techniques.

L'analyse de la composition de quatre séries d'échantillons (HX-TMSOP, PA-HX, PA-TMSOP, PA-TMSPD), préparés à partir de charges contenant des proportions variables des deux comonomères impliqués dans la réaction, a permis de montrer en évaluant les rapports de réactivité par la formulation de Kelen-Tüdös ou au moyen d'une méthode de régression non linéaire que, pour chacun des quatre systèmes examinés, l'incorporation des deux comonomères obéit à la loi cinétique de Mayo-Lewis (modèle à effet terminal). Pour les couples HX / TMSOP, PA / HX et PA / TMSPD les valeurs trouvées, dont le produit est inférieur à l'unité, indiquent que l'azéotropie est impossible et que l'incorporation des deux alcynes tend à former un enchaînement où les deux résidus se succèdent en alternant. Il en est tout autrement du comportement de la paire PA / TMSOP caractérisée par deux constantes de réactivité supérieures à l'unité qui montrent d'une part l'existence d'une composition azéotrope et révèlent d'autre part que la copolymérisation de ces deux réactifs favorise l'élaboration d'un enchaînement où les deux unités structurales se rassemblent en séquences homogènes .

La connaissance des rapports de réactivité nous a finalement permis d'évaluer et de classer les réactivités relatives des alcynes étudiés.

REFERENCES

[1] K. ITO, Y. YAMASHITA
Copolymer Composition and Microstructure
J. Polym. Sci. Part A-1, **3**, 2165-2187 (1965).

[2] L.J. YOUNG
Copolymerization Reactivity Ratios.
Polymer Handbook, 2nd Edn,J. Brandrup and E.H. Immergut, Eds., Wiley, New York, 1975, p. II-105.

[3] R.Z. GREENLEY
Free radical copolymerization reactivity ratios.
Polymer Handbook, 3 rd Edn, J. Brandrup and E.H. Immergut, Eds., Wiley, New York, 1989,p.II / 153.

[4] F.R. MAYO, F.M. LEWIS
Copolymerization . I . A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization : The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate
J. Am. Chem. Soc. **66**, 1594-1601 (1944).

[5] F.M. PENG
The Reactivity Ratios of Acrylonitrile Copolymerization
J. Macromol. Sci. Chem. **22**, 1241-1269 (1985).

[6] J.L. KOENIG
Chemical Microstructure of Polymer Chains
Wiley, New York, 1980.

[7] G.E. HAM
Theory of Copolymerization.
Copolymerization, High Polymers Series, G.E. Ham, Ed., Wiley, New York, 1964, vol. XVIII, p. 1.

[8] M. BERGER, I. KUNTZ
Distinction Between Terminal and Penultimate , Copolymerization Models,

J. Polym. Sci. Part A, **2**, 1687-1698 (1964).

[9] D.J.T. HILL, J.H.O' DONNEL, P.W. O'SULLIVAN
Analysis of the Mechanism of Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile
Macromolecules **15**, 960-966 (1982).

[10] T. FUKUDA, Y.D. MA, H. INAGAKI
Free-Radical Copolymerization .3. Determination of Rate Constants of Propagation and Terminaison for Styrene / Methyl Methacrylate System
A Critical Test of Terminal-Model Kinetics
Macromolecules **18**, 17-26 (1985).

[11] S.A. JONES, G.S. PREMENTINE, D.A. TIRRELL
Model Copolymerization Reactions. Direct Observation of a "Penultimate Effect" in a Model Styrene-Acrylonitrile Copolymerization
J. Am. Chem. Soc. **107**, 5275-5276 (1985).

[12] R.E. CAIS, R.G. FARMER, D.J.T. HILL, J.H. O'DONNEL
An Analysis of the Complexe Participation Model for Free-Radical Copolymerization
Macromolecules **12**, 835-839 (1979).

[13) L.J. YOUNG
Copolymerization Involving Styrene or Substituted Styrenes as Principal Components.
Copolymerization, High Polymers Series, G.E. Ham, Ed., Wiley, New York, 1964, Vol. **XVIII**, p. 437.

[14] B. GIESE, R. ENGELBRECHT
The Penultimate Unit Effect of Radical Copolymerization
Polym. Bull. **12**, 55-58 (1984).

[15] T. KELEN, F. TÜDÖS
Analysis of the Linear Methods for Determination Copolymerization Reactivity Ratios.I New Improved Linear Graphic Method
J. Macromol. Sci. Chem. **A9**, 1 (1975).

[16] M. FINEMAN, S.D. ROSS
Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization
J. Polym. Sci. **5**, 259-262 (1950).

[17] F. TÜDÖS, T. KELEN
Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. V. Planning of Experiments.
J. Macromol. Sci. Chem. **A16**, 1283-1297 (1981).

- CHAPITRE V -

ETUDE DE LA STABILITE DES POLYMERES D'ALCYNES MONOSUBSTITUES PREPARES EN PRESENCE DU SYSTEME BIMETALLIQUE ASSOCIANT LE PROPANOATE DE FER (III) ET LE TRIETHYLALUMINIUM

Il est bien connu [1-8] que les matériaux macromoléculaires élaborés au départ d'alcynes, notamment ceux de type monosubstitué, dont le squelette principal est constitué d'une succession de doubles liaisons conjuguées sont, à l'exception du cas spécifique du poly(*tert*-butylacétylène), particulièrement sensibles à l'oxydation et au phénomène de vieillissement en général.

L'exemple, rapporté par Masuda et coll. [6], du poly(*iso*-propylacétylène) dont la viscosité intrinsèque s'abaisse de 2,78 dl. g^{-1} à 0,10 dl. g^{-1} au terme de 24 heures d'exposition à l'air est tout à fait révélateur de ce phénomène. L'expérience a montré par ailleurs que la dégradation de ces polymères particuliers est accompagnée de la formation de groupements carbonyle [1-8].

Compte tenu de ces considérations, il nous a semblé utile et intéressant d'achever le travail réalisé sur les polyalcynes, en matière de synthèse et de caractérisation, par une analyse détaillée de la stabilité des différents types de produit que nous avons élaborés par voie Ziegler-Natta.

A cette fin, nous avons suivi l'évolution de ces polymères au cours du temps en examinant régulièrement les variations de leurs caractéristiques physico-chimiques (indice limite de viscosité, composition chimique, taux d'insaturation résiduelle) occasionnées par l'action conjuguée, à température ambiante, de l'oxygène de l'air et de la lumière.

Expérimentalement, nous avons eu recours à la viscosimétrie et aux outils spectroscopiques (IR et RMN^{1}H) dont les informations nous ont permis finalement de proposer, sur la base de données publiées dans la littérature, un processus de dégradation de l'enchaînement.

V. 1 - VISCOSIMETRIE

Les mesures qui ont été effectuées sur chaque échantillon de polymère à des périodes de temps échelonnées jusqu'à 30 jours ont fourni les résultats présentés dans le Tableau I (p.241) et rassemblés sur les graphes tracés dans la figure 1 (p.242). L'absence de relevés expérimentaux concernant le PTMSP et le PTMSOP est due pour le premier à une insuffisance de produit disponible et correspond pour le second à une insolubilisation progressive (formation de liaisons pontales et réticulation vraisemblablement) devenant prépondérante après environ 8 jours de conservation à l'air ambiant.

L'examen de ces données analytiques met en évidence les éléments suivants :

- la viscosité intrinsèque des trois polyhexynes (PHX, P4MP, P3MP) et du PTMSPD décroît rapidement au cours des huit premiers jours (réduction par un facteur 4 à 6) et tend ensuite à se stabiliser en ce qui concerne le P3MP et le PTMSPD tandis qu'elle continue de baisser, d'environ de moitié, dans les cas du PHX et du P4MP, pour atteindre une valeur sensiblement stable entre 15 et 30 jours de stockage.

- la situation est très différente dans le cas du PPA dont le squelette polyénique, substitué par des groupes phényle, apparaît nettement plus stable que celui de ses homologues porteur de greffons alkyle. En effet la valeur de la viscosité intrinsèque de ce polyalcyne, beaucoup plus faible que celles qui caractérisent les quatre autres polymères étudiés, diminue assez lentement en fonction du temps pour atteindre une valeur sensiblement constante égale à la moitié de celle mesurée initialement. Ces observations s'accordent tout à fait avec les données antérieurement publiées sur la question par Simionescu et coll. [9].

Il est clair que ces matériaux sont caractérisés par une très haute sensibilité aux processus d'altération (dégradation thermique, oxydante ou photodégradation) si l'on en juge par la diminution rapide de leur viscosité intrinsèque inhérente à de nombreuses ruptures de chaînes.

TABLEAU I - Evolution en fonction du temps de la viscosité intrinsèque [η] des polyalcynes monosubstitués (PHX, P4MP, P3MP, PPA, PTMSPD) synthétisés par voie Ziegler-Natta en présence du système $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$[a,b)]

Temps (jour)	[η] (ml. g^{-1})				
	PHX	P4MP	P3MP	PTMSPD	PPA
0	57,3	67,8	106,2	156,5	30,0
3	20,2	23,6	52,0	33,2	22,1
7	16,0	18,3	27,8	25,5	18,7
15	10,0	12,2	27,0	23,8	17,2
30	8,7	10,2	25,7	22,2	17,0

a) Abréviations ou symboles, voir, p.9.

b) Echantillons stockés à température ambiante, sous air et à la lumière.

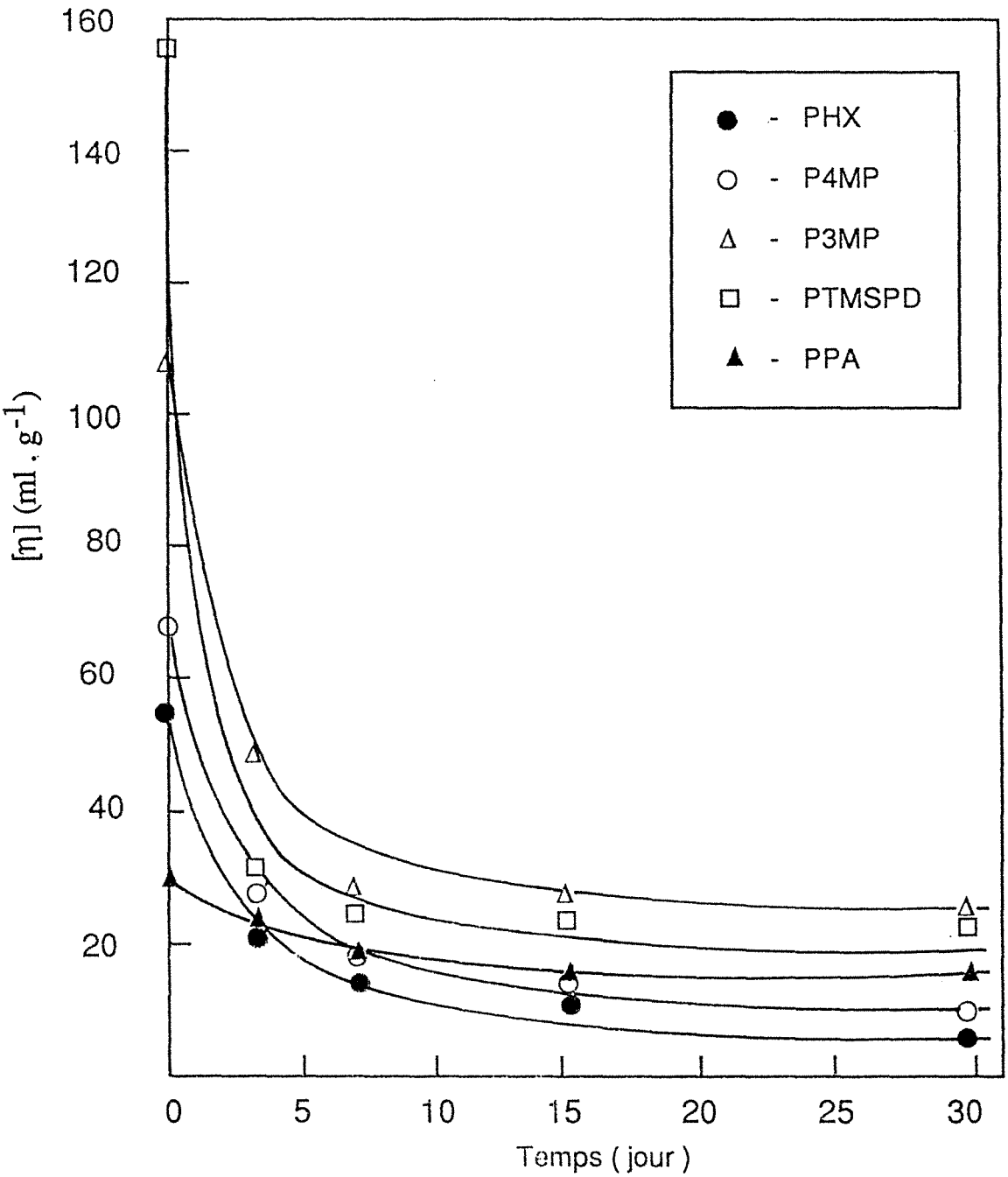


Figure 1 - Evolution en fonction du temps de la viscosité intrinsèque [η] des polyalcynes monosubstitués (PHX, P4MP, P3MP, PPA, PTMSPD) synthétisés par voie Ziegler-Natta en présence du système $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$. Echantillons stockés à température ambiante, sous air et à la lumière .

V. 2 - SPECTROMETRIE IR

Les analyses ont été effectuées sur chacun des polyalcynes synthétisés au cours de ce travail après 3,10 et 30 jours de conservation, à température ambiante sous air sec et à la lumière. Les échantillons étaient conditionnés sous forme de film mince déposé sur un disque de KBr. Il convient de préciser que l'enregistrement de chaque spectre d'échantillon "vieilli" était accompagné de celui d'un film de référence stocké, sous vide et à l'obscurité, pendant la même durée.

Cette étude systématique révèle très clairement l'existence des modifications de composition chimique qui affectent ce type de polymères. Elle est illustrée par les différentes familles de tracés qui sont reproduits dans les figures 2-8 (pp.244-250) dont l'évolution en fontion du temps de conservation de l'échantillon est caractérisée par une constante qui est l'apparition simultanée de deux larges bandes d'absorption puis de l'accroissement progressif de leur intensité respective :

- l'une centrée vers 3450 cm^{-1} est imputable aux vibrations d'élongation de groupes hydroxyliques O-H

- l'autre repérée à 1700-1730 cm^{-1} est attribuée aux déformations homologues de fonctions carbonyle C=O.

En comparant l'évolution au cours du temps du rapport $DO_{C=O}$ / $DO_{C=C}$ des densités optiques qui , à 1700-1730 cm^{-1} et à 1600-1620 cm^{-1} caractérisent respectivement les oscillations de valence des liaisons doubles carbonyle et éthyléniques (Tab. II, p.251), nous avons établi un classement des polyalcynes examinés par ordre de stabilité décroissante

PPA > P3MP ≈ PTMSP ≈ PTMSPD > PTMSOP > P4MP ≈ PHX

qui coïncide bien avec les observations déduites des mesures viscosimétriques.

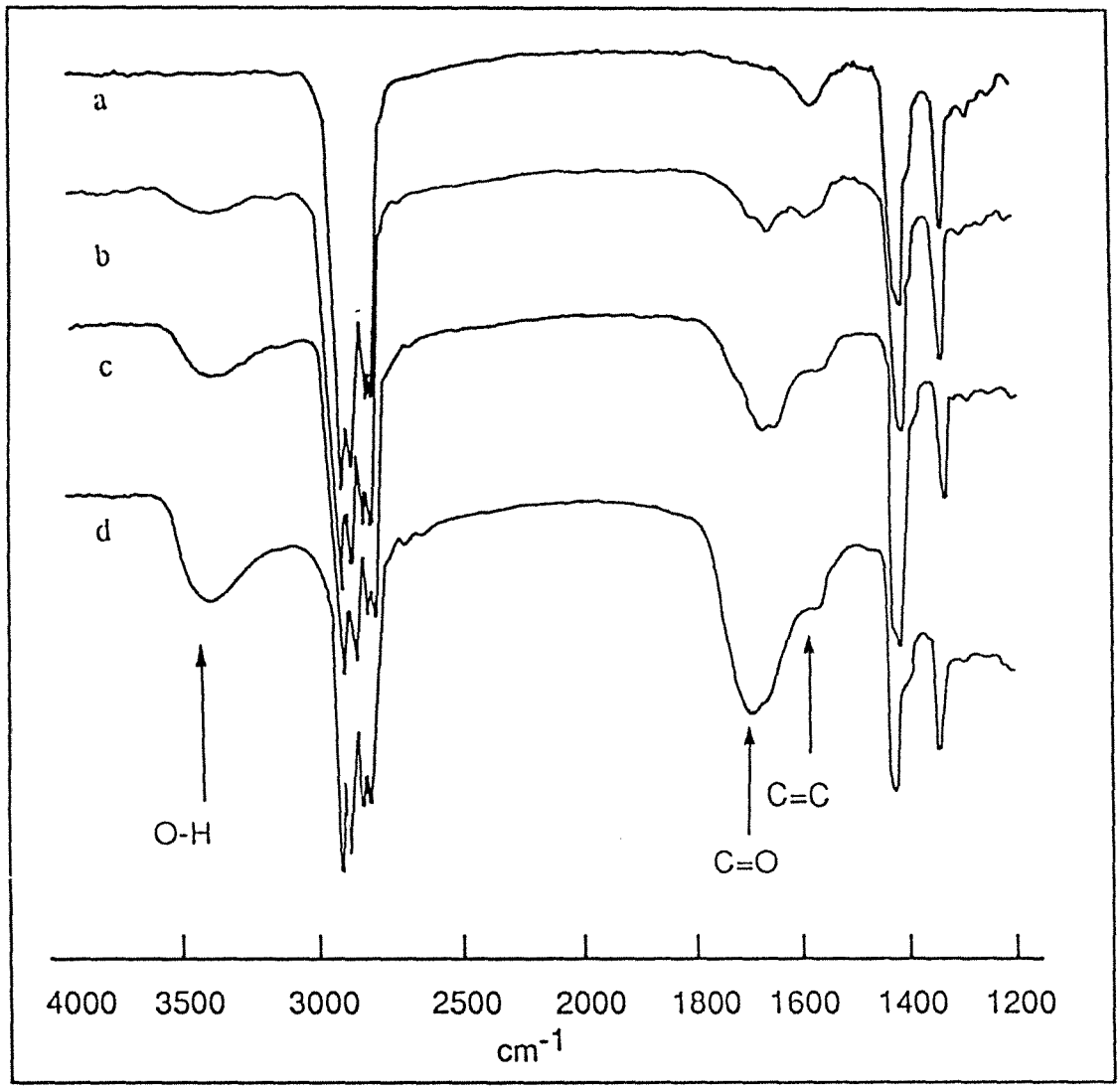


Figure 2 - Evolution en fonction du temps du spectre IR du poly(hex-1-yne) synthétisé en présence du système associant le propanoate de Fe(III) et $AlEt_3$. (a) tracé initial ; (b), (c) et (d) tracés enregistrés après 3,10 et 30 jours respectivement de stockage de l'échantillon à température ambiante sous air et à la lumière.

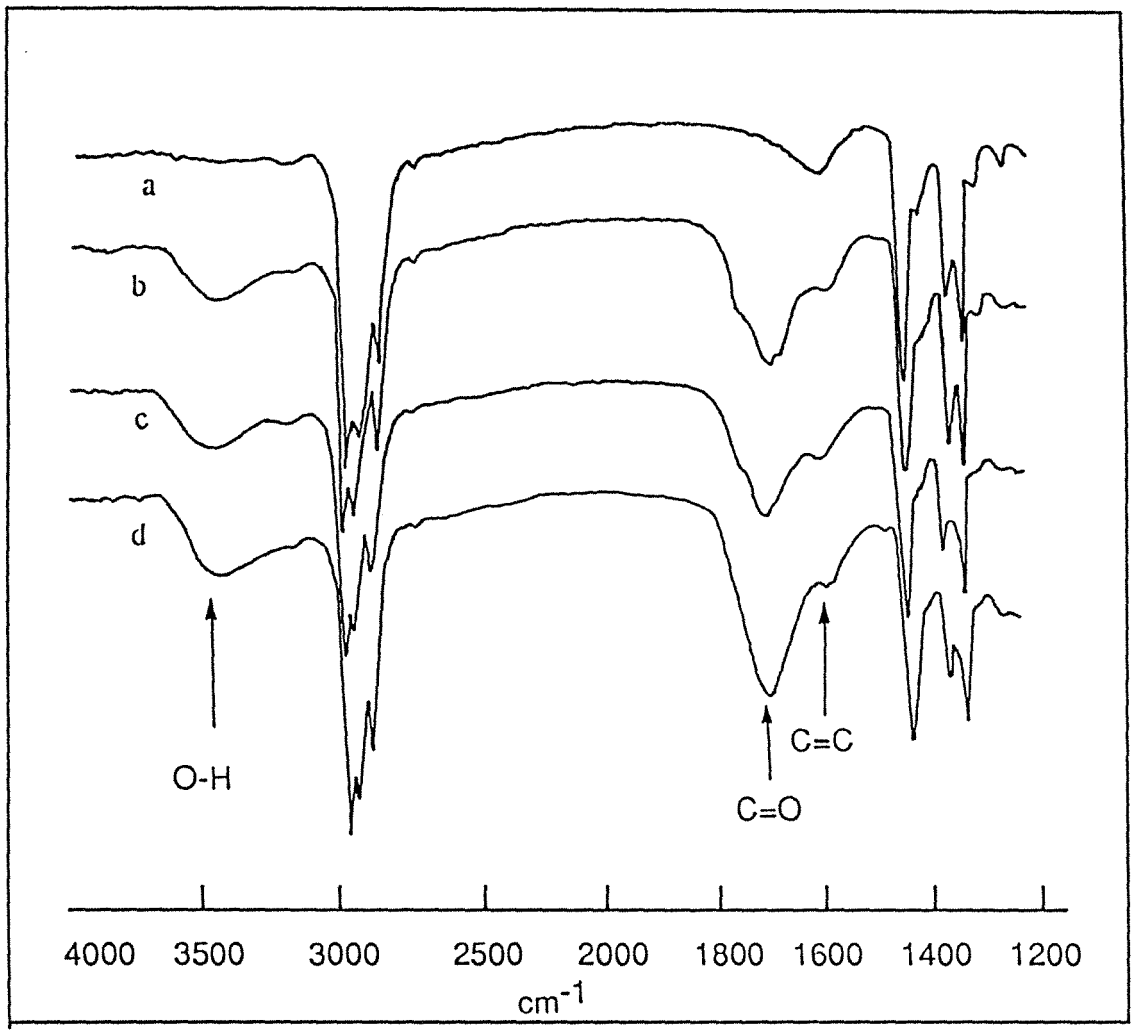


Figure 3 - Evolution en fonction du temps du spectre IR du poly(4-méthylpent-1-yne) synthétisé en présence du système associant le propanoate de Fe(III) et $AlEt_3$. (a) tracé initial ; (b) , (c) et (d) tracés enrigistrés après 3 ,10 et 30 jours respectivement de stockage de l'échantillon à température ambiante sous air et à la lumière .

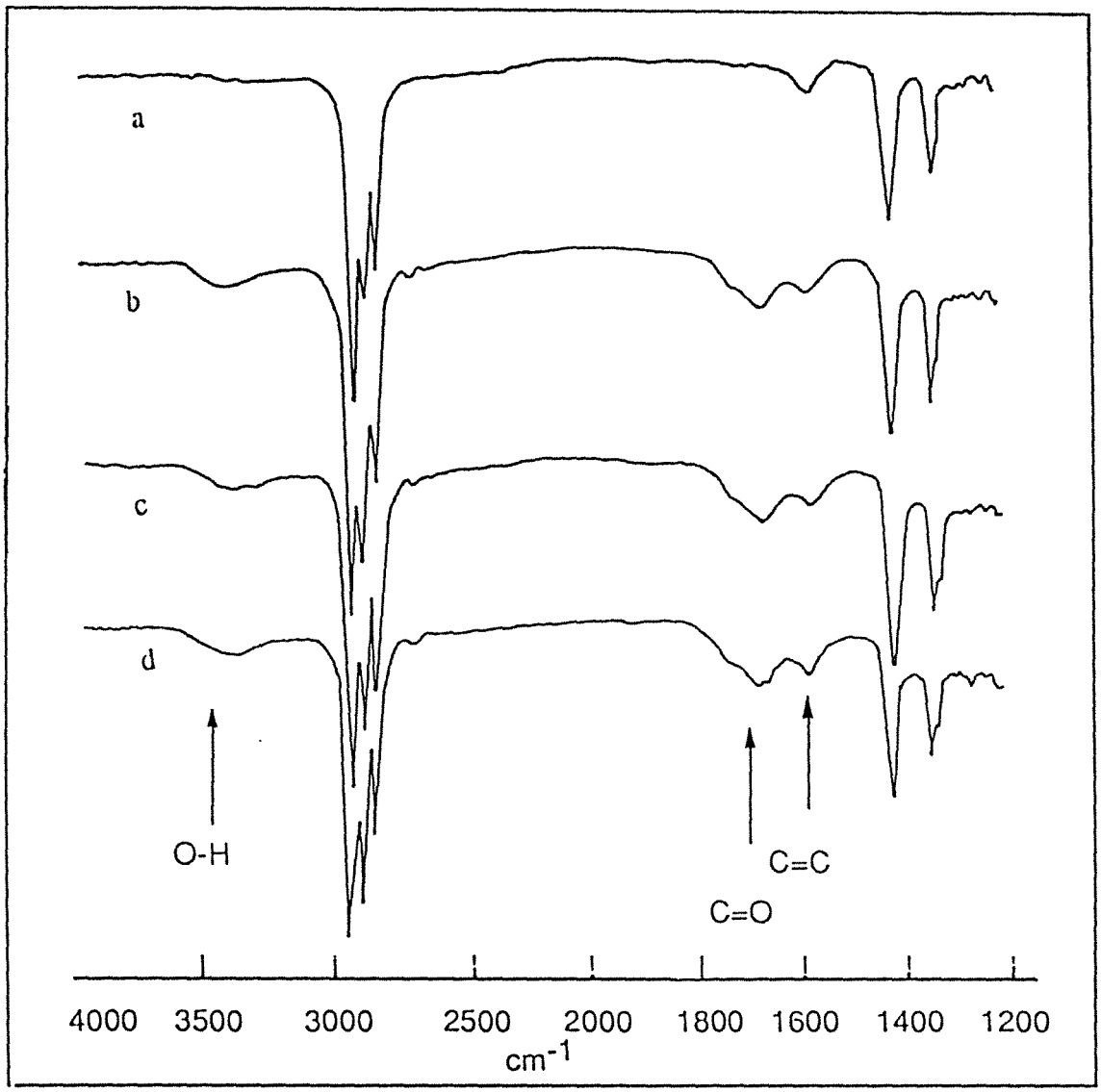


Figure 4 - Evolution en fonction du temps du spectre IR du poly(3-méthylpent-1-yne) synthétisé en présence du système associant le propanoate de Fe(III) et $AlEt_3$. (a) tracé initial ; (b) , (c) et (d) tracés enregistrés après 3, 10 et 30 jours respectivement de stockage de l'échantillon à température ambiante sous air et à la lumière .

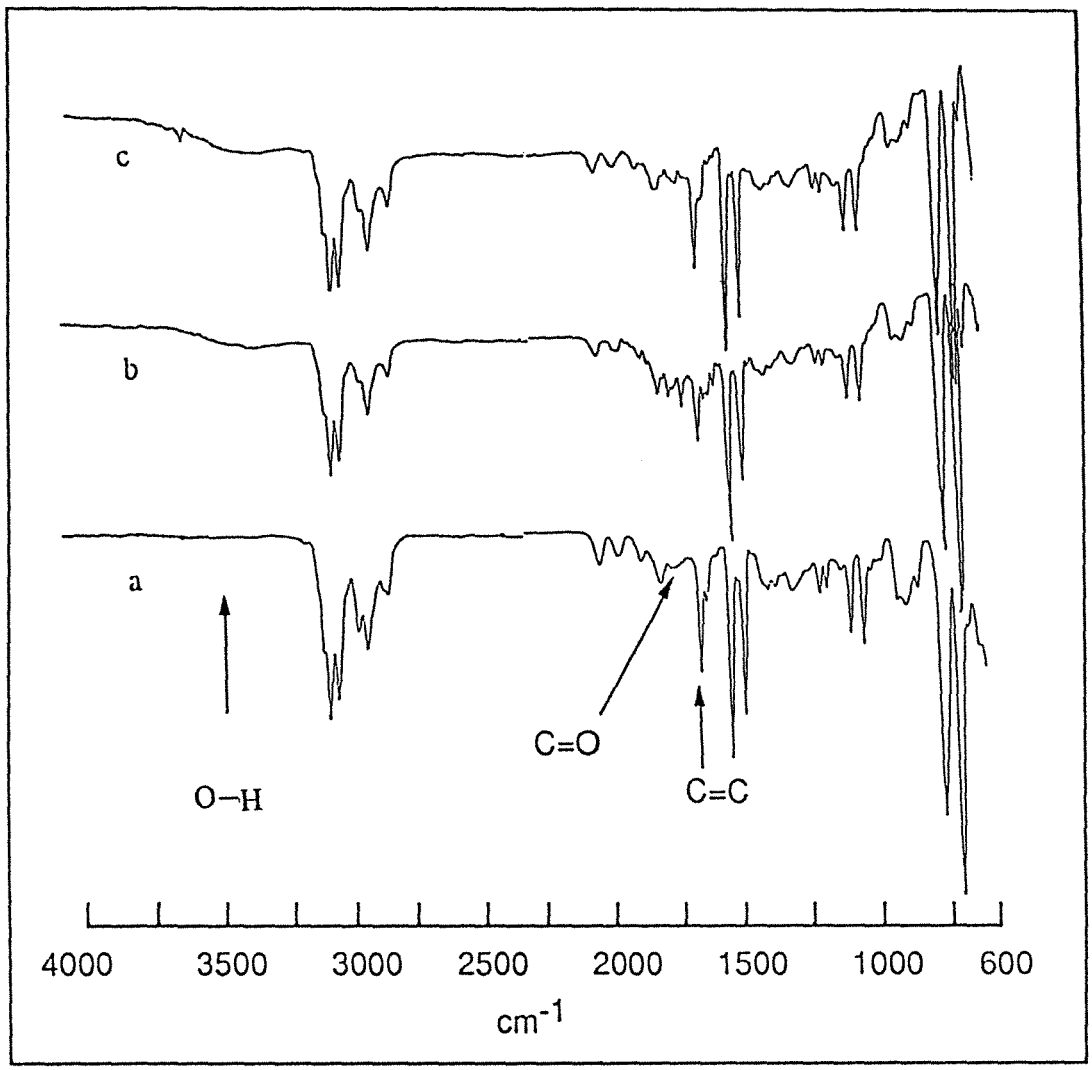


Figure 5 - Evolution en fonction du temps du spectre IR du polyphénylacétylène synthétisé en présence du système associant le propanoate de Fe(III) et $AlEt_3$. (a) , (b) et (c) tracés enregistrés après 3 , 10 et 30 jours respectivement de stockage de l'échantillon à température ambiante sous air et à la lumière .

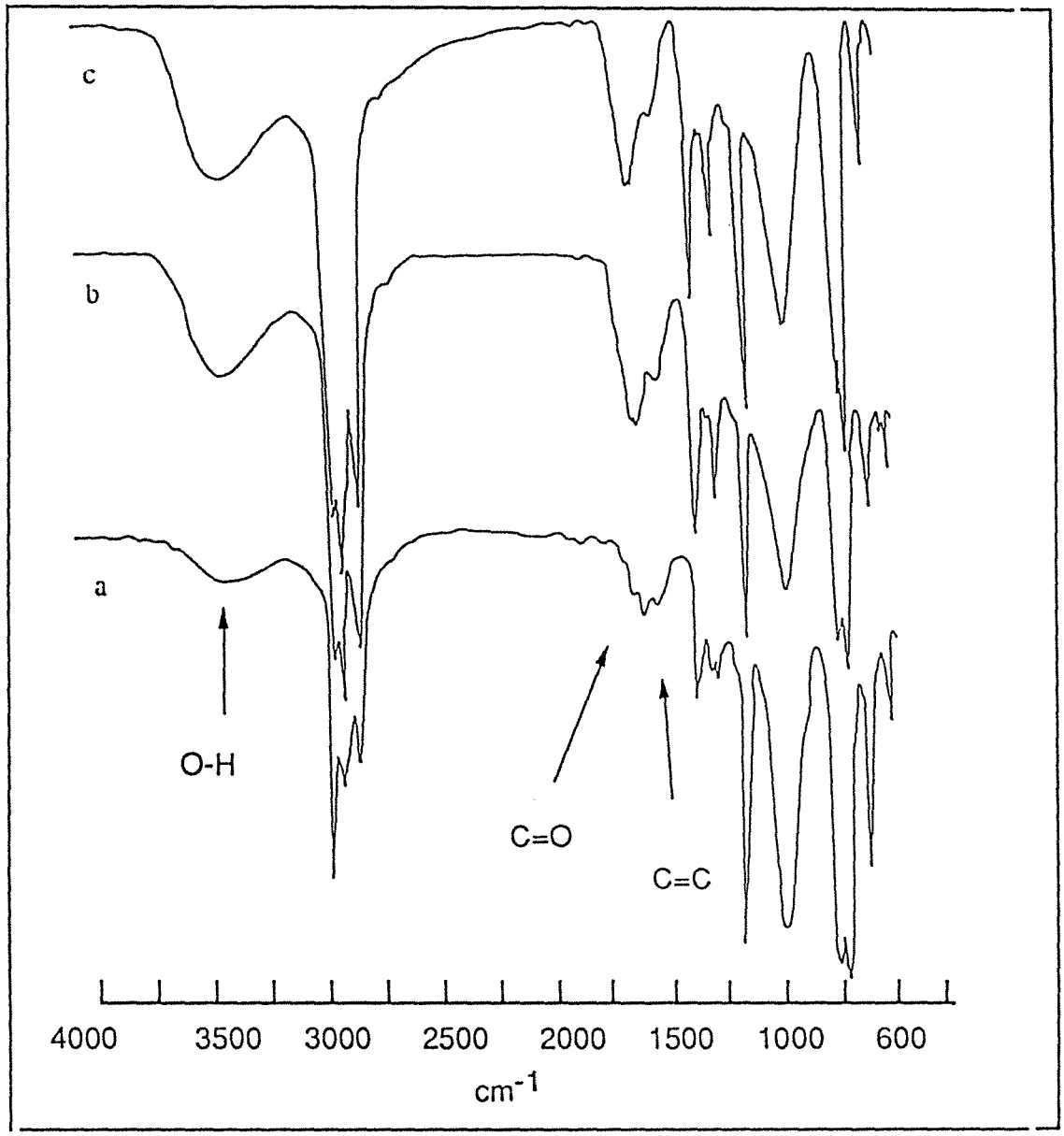


Figure 6 - Evolution en fonction du temps du spectre IR du poly(3- triméthylsiloxypro -1-yne) synthétisé en présence du système associant le propanoate de Fe(III) et $AlEt_3$. (a) , (b) et (c) tracés enregistrés après 3 , 10 et 30 jours respectivement de stockage de l'échantillon à température ambiante sous air et à la lumière .

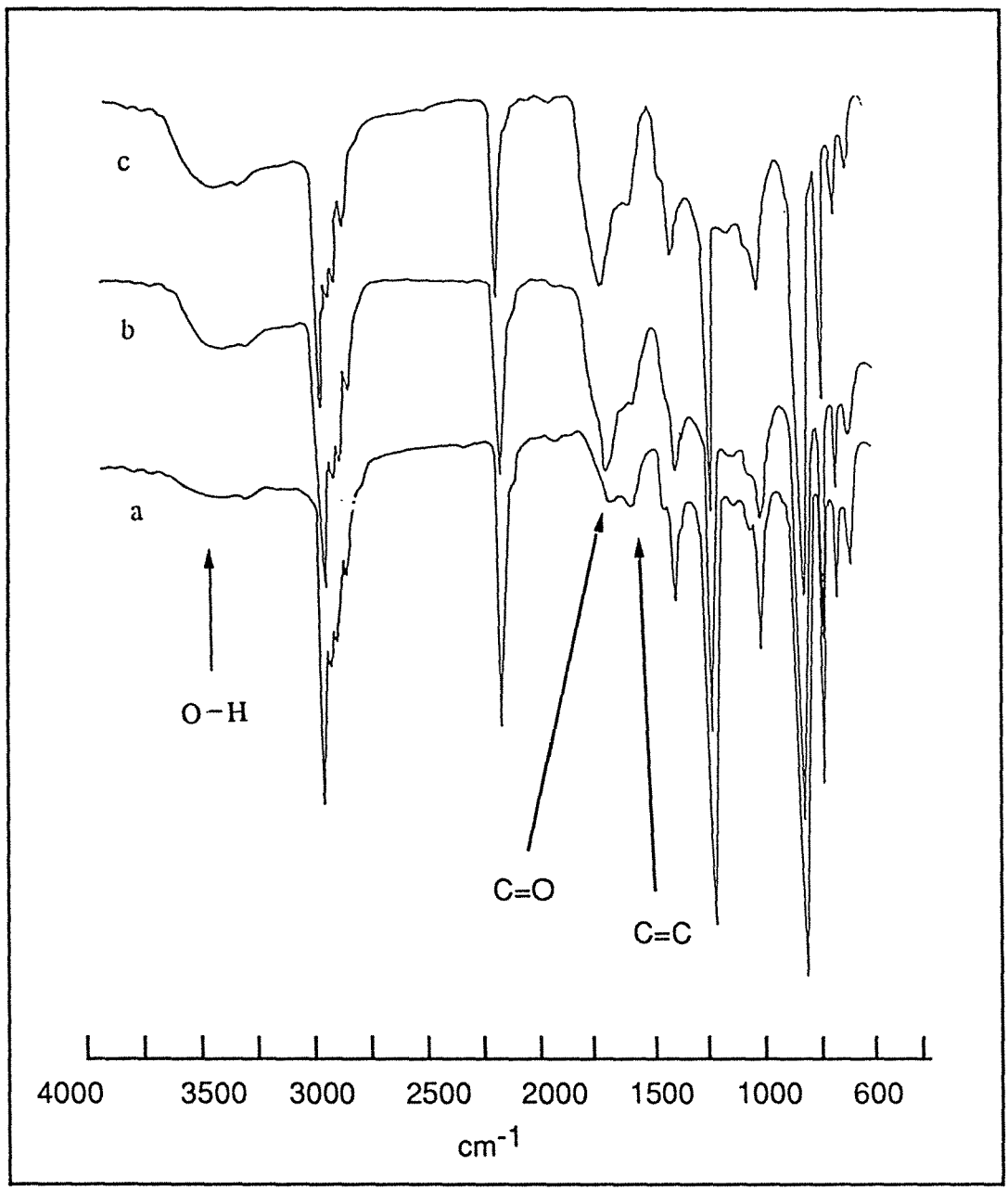


Figure 7 - Evolution en fonction du temps du spectre IR du poly(1- triméthylsilylpenta -1,4 -diyne) synthétisé en présence du système associant le propanoate de Fe(III) et $AlEt_3$. (a), (b) et (c) tracés enregistrés après 3 , 10 , et 30 jours respectivement de stockage de l'échantillon à température ambiante sous air et à la lumière.

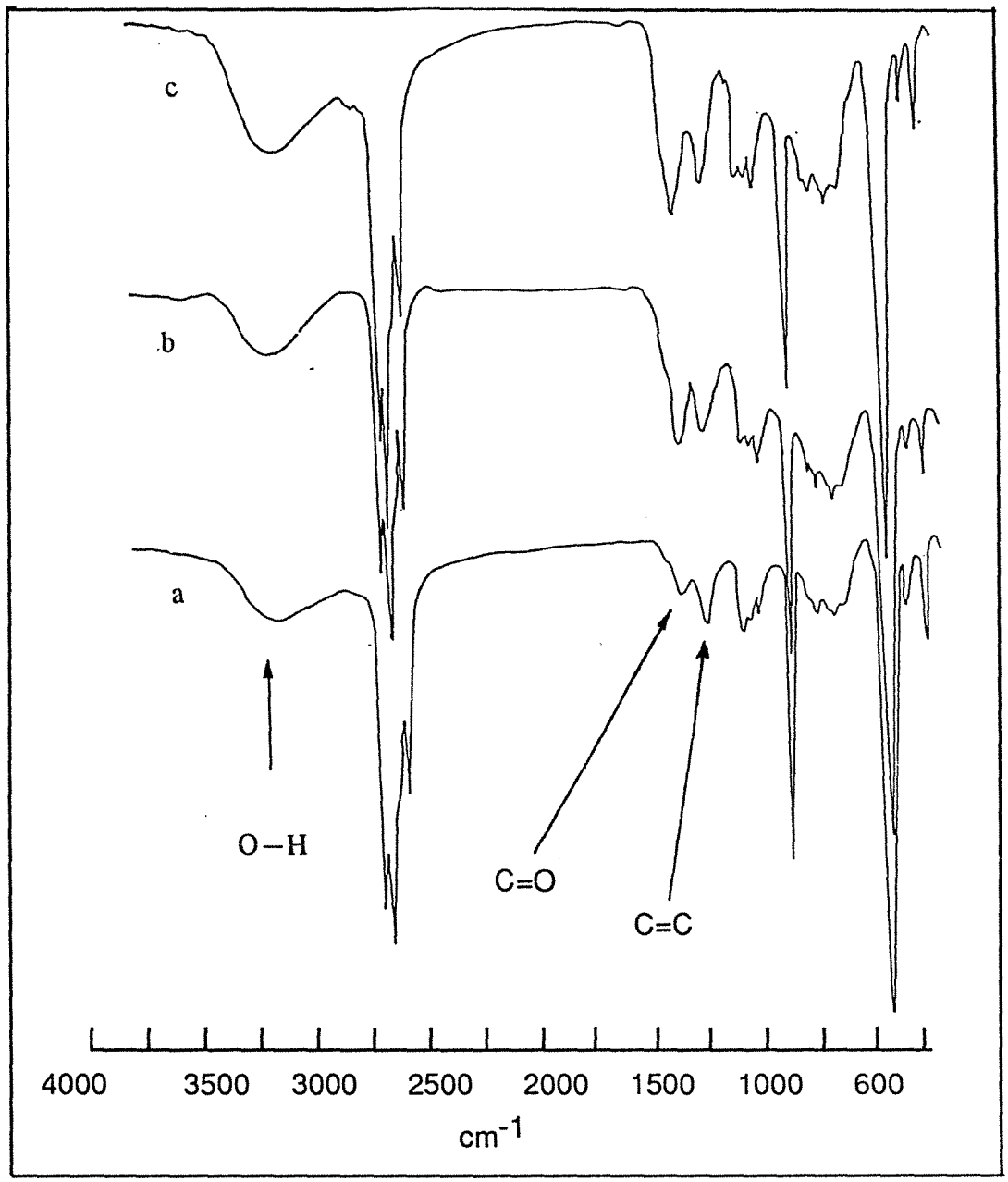


Figure 8 - Evolution en fonction du temps du spectre IR du poly(3- triméthylsilylprop -1 -yne) synthétisé en présence du système associant le propanoate de Fe(III) et $AlEt_3$. (a), (b) et (c) tracés enregistrés après 3 ,10 , et 30 jours respectivement de stockage de l'échantillon à température ambiante sous air et à la lumière.

TABLEAU II - Evolution en fonction du temps du rapport des densités optiques $DO_{C=O}$ / $DO_{C=C}$ des polyalcynes monosubstitués (PHX, P4MP, P3MP, PTMSP, PTMSOP, PTMSPD, PPA) synthétisés par voie Ziegler-Natta en présence du système $Fe(prp)_3$-$AlEt_3$[a,b]

Temps (jour)	$DO_{C=O}$ / $DO_{C=C}$						
	PHX	P4MP	P3MP	PTMSP	PTMSOP	PTMSPD	PPA
3	1,60	1,62	1,40	0,54	1,15	1,00	0,34
10	2,35	2,25	1,60	1,35	1,72	1,62	0,45
30	2,50	2,45	1,60	1,65	1,78	1,66	0,45

a) Abréviations ou symboles, voir liste p.9.

b) Echantillons stockés à température ambiante, sous air et à la lumière.

V. 3 - SPECTROMETRIE DE RMN^{1}H

L'étude du "vieillissement" de nos échantillons de polymère, au moyen de cette technique, n'a concerné que les trois polyhexynes (PHX, P4MP,P3MP) et le PTMSPD pour des raisons identiques à celles qui ont été invoquées précédemment en viscosimétrie. En ce qui concerne le cas du PPA, les signaux de résonance des protons aromatiques et éthyléniques interfèrent beaucoup trop largement (voir Fig. 11, p.155) pour permettre une évaluation suffisamment précise, même après déconvolution, de l'aire du pic attribué à la résonance des seconds lorsque le taux d'insaturation résiduel de l'enchaînement décroît.

Cette analyse conduite sur une période de deux mois nous a permis de constater une diminution progressive et très significative de la fréquence des doubles liaisons initialement présentes dans les enchaînements notamment au cours des trente premiers jours de conservation.

Plus précisément, nous avons évalué la population des liaisons éthyléniques caténaires à l'issue de durées variables, en l'occurrence 7,22 et 60 jours, en comparant l'aire H_E du multiplet qui, dans l'intervalle compris entre environ 5,5 et 6,5 ppm, caractérise les protons liés aux carbones trigonaux et celle H_{CH3} du signal attribué à 0,9 -1,0 ppm ou 0,16 ppm aux protons

méthyliques appartenant aux motifs monomères contenus respectivement dans l'un des trois polyhexynes (PHX, P3MP, P4MP) ou dans le PTMSPD [Fig. 6 (p.90), 4 (p.138), 5 (p.186)].

Les valeurs recherchées qui sont fournies par l'expression :

$$\text{Taux de liaisons } [C=C] = 100 \times n \frac{H_E}{H_{CH_3}}$$

où n = 3, 6 ou 9 selon qu'il s'agit du poly(hex-1-yne), des polyhexynes ramifiés ou du poly(1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne), sont regroupées dans le Tableau III (p.255) et reportées sous forme graphique dans la figure 9 (p.253).

Les résultats obtenus confirment les observations relevées en viscosimétrie et spectroscopie IR, à savoir une modification rapide de la structure du squelette macromoléculaire qui se traduit dans le cas présent par un abaissement très marqué de l'insaturation résiduelle des polyalcynes qui, à l'exception du P3MP beaucoup plus stable, perdent environ 50% de leurs doubles liaisons initiales au terme de 30 jours de conservation à l'air et à la lumière.

A titre d'exemple, nous avons représenté dans la figure 10(p.254) l'évolution de l'allure du spectre de RMN^{1}H d'un échantillon de PHX enregistré à des périodes échelonnées sur deux mois. Outre l'effacement progressif du multiplet d'origine oléfinique situé à bas champ (5,5-6,5 ppm environ), on y distingue l'apparition concomitante à 2,5 ppm d'un signal nouveau indexé (f), que nous avons imputé aux protons de groupements méthyléniques -CH_2- liés en α d'une fonction carbonyle C=O formée, comme nous l'indiquons dans la suite, par dégradation oxydante de l'enchaînement polyénique.

La situation est comparable dans le cas du poly(4-méthylpent-1-yne), tandis qu'elle est nettement différente pour le poly(3-triméthylpent-1-yne) plus encombré au voisinage immédiat de la chaîne.

Les données reportées dans le Tableau III (p.255) illustrent parfaitement bien ces dernières considérations.

Pour terminer, il convient de signaler que la présence dans les polymères de particules de métaux accélère les processus d'oxydation [1,10]. Ce phénomène nécessite que les matériaux d'origine Ziegler-Natta et les polyalcynes particulièrement doivent être soigneusement purifiés afin d'éliminer toutes traces d'ions métalliques résiduels.

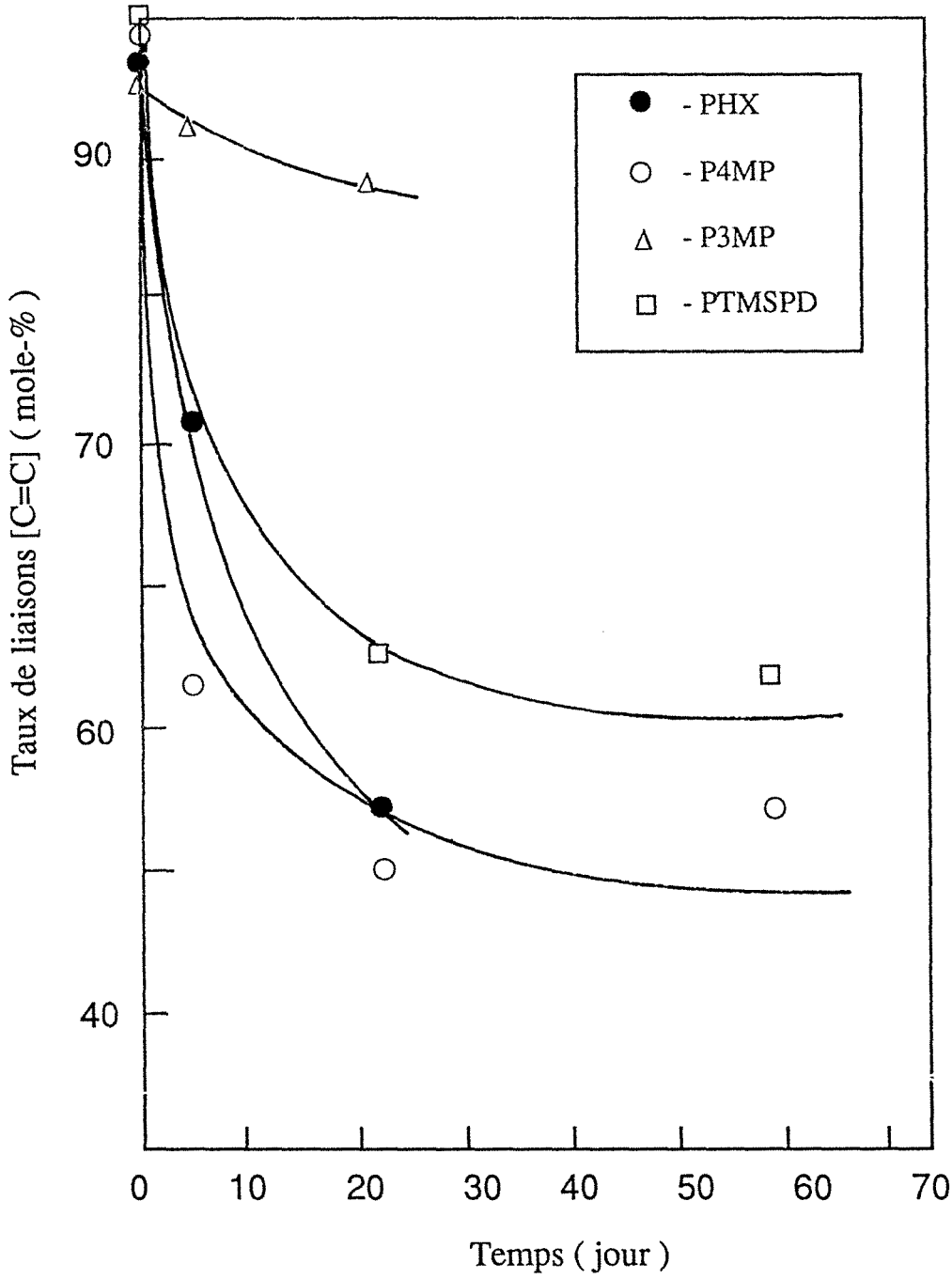


Figure 9 - Evolution en fonction du temps du taux de liaisons oléfiniques (C=C) contenues dans les polyalcynes monosubstitués (PHX, P4MP, P3MP, PTMSPD) synthétisés par voie Ziegler-Natta en présence du système amorceur associant le propanoate de Fe(III) et $AlEt_3$.
Echantillons stockés à température ambiante, sous air et à la lumière .

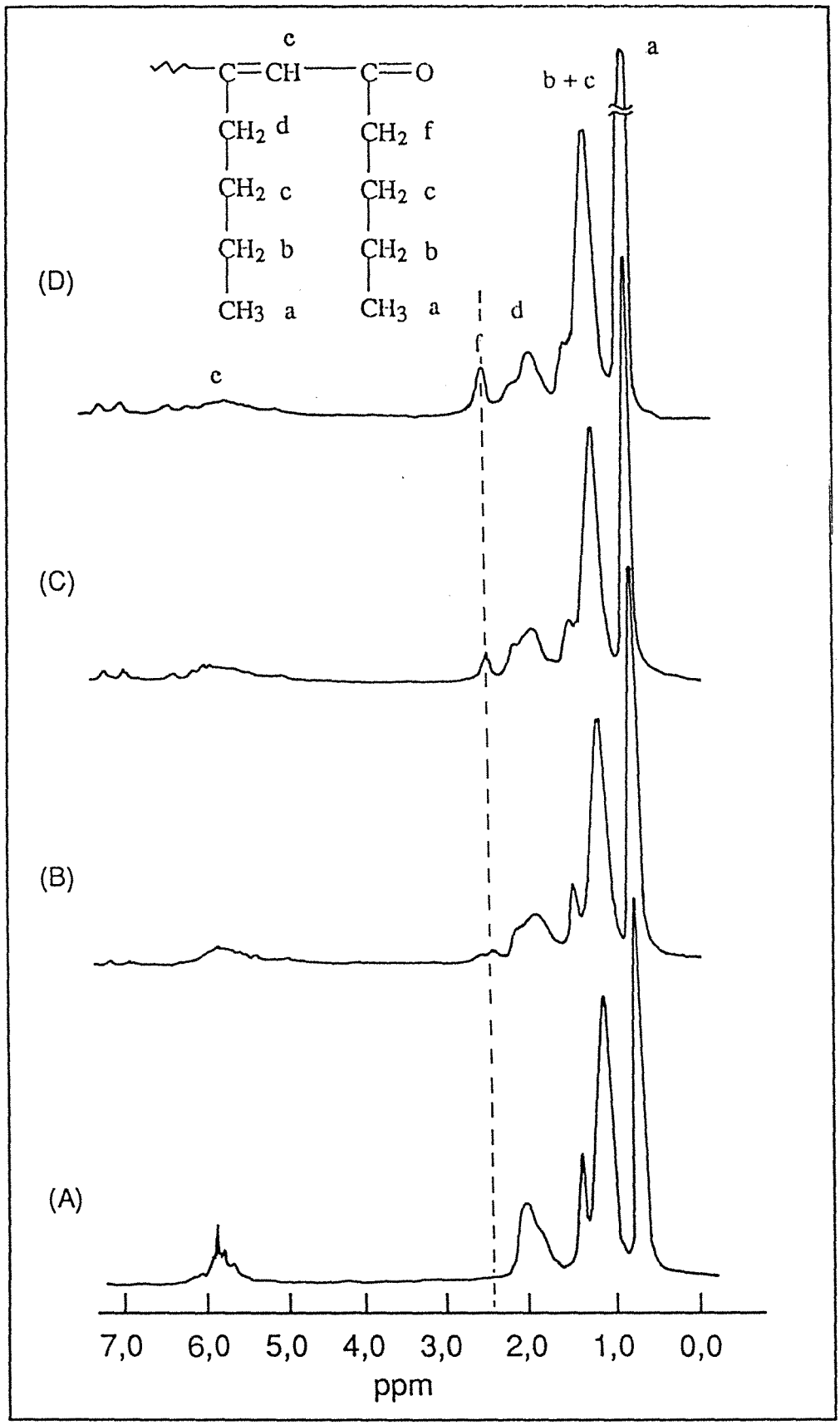


Figure 10 - Evolution en fonction du temps du spectre de RMN^{1}H, à 200 MHz dans $CDCl_3$, du poly(hex-1-yne) synthétisé en présence du système associant le propanoate de Fe(III) et $AlEt_3$. (A) tracé de référence (B), (C), et (D) tracés enregistrés après 7, 22, 60 jours respectivement de stockage de l'échantillon à température ambiante, sous air et à la lumière .

TABLEAU III - Evolution en fonction du temps du taux de liaisons oléfiniques (C=C) contenues dans les polyalcynes monosubstitués (PHX, P4MP, P3MP, PTMSPD) synthétisés par voie Ziegler-Natta en présence du système associant le propanoate de Fe (III) et $AlEt_3$[a,b)]

(Temps) (jour)	Taux de liaisons C=C (mole-%)			
	PHX	P4MP	P3MP	PTMSPD
0	97,0	99,2	96,7	100
7	62,5	71,5	92,3	-
22	50,0	54,5	88,2	66,5
60	55,0	-	-	63,2

a) Abréviations ou symboles, voir p.9 .

b) Echantillons stockés à température ambiante, sous air et à la lumière.

V. 4 - COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS

Les résultats des analyses effectuées sur la série de polyalcynes, que nous avons synthétisés, mettent très clairement en évidence leur haute instabilité lorsqu'ils sont conservés, à température ambiante, sous air et à la lumière.

Plusieurs groupes d'auteurs [1,8], qui avaient déjà signalé ce comportement particulier, attribuaient ce phénomène de "vieillissement" rapide à des processus d'oxydation des insaturations résiduelles polyconjuguées contenues dans l'enchaînement macromoléculaire par l'oxygène atmosphérique, conduisant à la formation de groupes carbonyle.

La stabilité de cette famille de polymères est conditionnée par la nature du substituant porté par l'enchaînement : elle s'accroît avec l'augmentation d'encombrement stérique qui caractérise ce dernier.

Il suffit pour s'en convaincre d'examiner le comportement des polyhexynes terminaux parmi lesquels le poly(*tert*-butylacétylène) est le représentant doué, de très loin, de la plus haute stabilité.

Cette propriété est due selon Masuda et coll. [5] à l'existence de répulsions intenses qui , s'exercant entre les groupements latéraux *tert*-butyle très volumineux, impose à la chaîne macromoléculaire une conformation "twist" défavorable à la création de biradicaux au départ des carbones oléfiniques et à l'établissement d'un haut degré de délocalisation électronique. Il en résulte que les liaisons doubles étant d'une certaine façon "isolées" dans l'enchaînement (ce qui explique la teinte blanche de ce polyalcyne) réagissent indépendamment l'une de l'autre comme dans les alcènes.

A l'opposé, le poly(hex-1-yne) qui est porteur de substituants *n*–butyle plus mobiles et moins encombrants est constitué de macromolécules dont la configuration essentiellement *trans* (85%) induisant une conformation plane, favorise le phénomène de polyconjugaison qui accroît considérablement sa sensibilité à l'oxydation.

Pour rendre compte des observations expérimentales :

- baisse de la viscosité intrinsèque
- création de groupements oxygénés C=O et O-H
- diminution de l'insaturation résiduelle

nous avons envisagé un mécanisme (schéma 1, p. 257) de dégradation oxydante de l'enchaînement polyconjugué basé sur ceux qui ont été proposés dans la littérature d'une part dans le cas du polyisoprène [10] et d'autre part dans le cas des polyalcynes disubstitués [8].

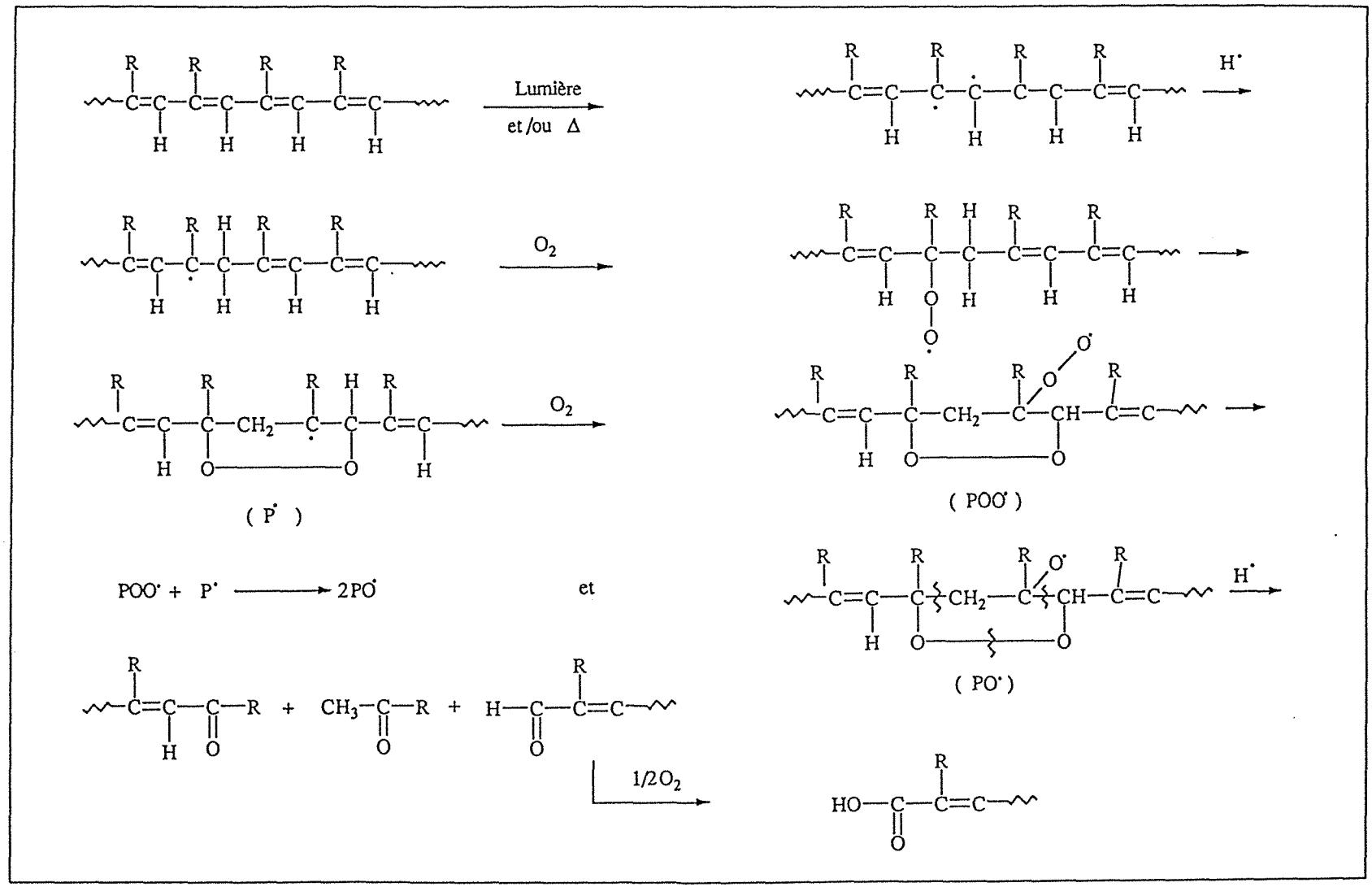


Schéma 1 - Processus de dégradation oxydante d'un polyalcyne monosubstitué.

REFERENCES

[1] W.J. TREPKA, R.J. SONNENFELD

Polymerization of Terminal Acetylenes by Ferric Naphtenate Triisobutylaluminum Initiator System
J. Polym. Sci. Part A-1, **8**, 2721-2724 (1970).

[2] F. CIARDELLI, S. LANZILLO, O. PIERONI
Optically Active Polymers of 1-Alkynes
Macromolecules **7**, 174-179 (1974).

[3] M.G. VORONKOV, V.B. PUKHNAREVICH, S.P. SUSHINSKAYA, V.Z. ANNENKOVA, V.M. ANNENKOVA, N.J. ANDREEVA
Polymerization of Acetylene and its Monosubstitutes in the Presence of Halides and Oxohalides of Mobybdenium and Tungsten.
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **18**, 53-57 (1980).

[4] T. MASUDA, Y. OKANO, Y. KUWANE, T. HIGASHIMURA
Polymerization of t-Butylacetylene Catalyzed by $MoCl_5$ and $MoCl_6$
Polym. J. **12**, 907-913 (1980).

[5] T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Synthesis of High Polymers from Substituted Acetylenes : Exploitation of Molybdenium- and Tungsten-Based Catalysts
J. Am. Chem.Soc. **17**, 51-56 (1984).

[6] T. MASUDA, Y. OKANO, K. TAMURA, T. HIGASHIMURA
Polymerization of 1-Butyne and Isopropyl-Acetylene by Transition Metal Catalysts and Geometric Structure of Polymers
Polymer **26**, 793-797 (1985).

[7] D. MEZIANE
Etude de la polymérisation des alcynes amorcée par un dérivé μ-alkylidénique du tungstène.
Thèse, Université de Paris XIII, France, 1986.

[8] T. MASUDA, T. HIGASHIMURA
Polyacetylenes with Substituents : Their Synthesis and Properties
Adv. Polym. Sci. **81**, 121-165 (1987).

[9] C. SIMIONESCU, Sv. DUMITRESCU, V. PERCEC
Isomeric Copolymers of Acetylene
J. Polym. Sci. Polym. Symp. **64**, 209-232 (1978).

[10] J.R. DUNN
Aging and Degradation
The Stereo Rubbers, W.M. Saltman, Ed. , Wiley, New york, 1977, pp. 511-582 .

CONCLUSIONS GENERALES

Afin de disposer de polymères synthétiques filmogènes de type organophile susceptibles d'être utilisés comme écran permsélectif dans le procédé de fractionnement par pervaporation, nous avons procédé à la synthèse de (co)polymères de divers alcynes monosubstitués que l'on pouvait envisager éventuellement de stabiliser ultérieurement par des moyens appropriés. Toutefois pour atteindre cet objectif, nous nous sommes heurtés initialement à de nombreux obstacles, en matière d'élaboration des matériaux recherchés, qui ont orienté les études engagées vers un aspect beaucoup plus fondamental.

Les travaux de recherches que nous venons de présenter dans les pages qui précèdent avaient pour point de départ les investigations de Trepka et Sonnenfeld consacrées à la polymérisation d'alcynes monosubstitués par un greffon *n*-alkyle sous l'action d'un complexe de Ziegler-Natta soluble formé par réaction entre le naphténate de Fe (III) et le triisobutylaluminium. Nous avons pu, pour notre part, élargir considérablement les expériences de ces auteurs à d'autres systèmes polymérisants impliquant divers carboxylates de fer trivalent ainsi que des alcynes terminaux de structure chimique variée.

Après avoir rapporté les résultats de nos recherches et les conclusions que l'on peut en tirer, nous voudrions dans cette ultime partie du mémoire nous efforcer de dégager les faits qui nous semblent essentiels en les réunissant, sous une forme résumée, pour en fournir en guise de conclusion générale une vue d'ensemble au lecteur qui les trouvera explicités beaucoup plus en détail en se reportant aux commentaires formulés à l'issue de chacun des cinq chapitres qui composent la troisième partie de ce document.

En utilisant le hex-1-yne comme monomère de référence, l'expérience a montré que les amorceurs mixtes formés en associant le triéthylaluminium et un carboxylate de Fe (III) dans des proportions convenables sont capables de déclencher la polymérisation des alcynes monosubstitués. En testant comparativement une série de carboxylates aliphatiques et cycliques, nous avons pu ainsi trouver que les composés formés au départ des acides naphténique, cyclohexanecarboxylique et propanoïque sont doués d'une haute efficacité en fournissant avec un rendement quasi-quantitatif des échantillons de poly(hex-1-yne) stéréoréguliers (microstructure : environ 85% de configuration *trans*) dont la masse molaire moyenne est relativement élevée pouvant atteindre $\overline{M}_n = 6x10^4$ mol. g^{-1} et, à l'exception du cas spécifique du naphténate de Fe(III), caractérisés par un indice de polymolécularité assez étroit, inférieur à 3.

Après avoir sélectionné ces trois composés de fer trivalent, nous nous sommes attachés, pour chacun d'eux, à optimiser les conditions d'élaboration du poly(hex-1-yne) en étudiant de façon systématique les influences respectivement exercées par les variables expérimentales qui déterminent le déroulement de la polymérisation et la qualité du polyalcyne formé. Ces

investigations nous ont permis d'évaluer avec précision les valeurs numériques des constantes apparentes de vitesse de propagation qui caractérisent l'étape de croissance de l'enchaînement polyénique en présence de l'un ou l'autre des trois complexes impliqués et de montrer que le processus en question obéit à une loi cinétique d'ordre unitaire par rapport à la concentration en monomère.

Ayant abouti au terme de ces essais à trouver, dans le cas particulier du poly(hex-1-yne), un compromis satisfaisant entre rendement et indice limite de viscosité, nous avons cherché ensuite à étendre nos recherches à la polymérisation d'autres monomères acétyléniques, en l'occurrence les homologues ramifiés du hex-1-yne et par ailleurs à celle du phénylacétylène qui constitue l'un des alcynes vrais parmi les plus classiques et les plus représentatifs étudiés dans la littérature. En ce qui concerne les isomères du hex-1-yne, l'expérience a montré qu'à l'exception du *tert*-butylacétylène, particule trop encombrée au voisinage de la triple liaison pour être polymérisée par voie Ziegler-Natta, les autres monomères envisagés se comportent de façon sensiblement comparables au hex-1-yne. Toutefois la réactivité respective de ces molécules et leur taux d'insertion en configuration *trans* sont étroitement conditionnés par l'effet d'encombrement stérique du substituant qu'elles contiennent. De ce point de vue, il semble naturel de constater que la polymérisation du phénylacétylène, porteur d'un groupement assez volumineux, présente une réactivité beaucoup plus basse.

Malgré un certain nombre de faits expérimentaux que nous n'avons pu éclaircir définitivement, nous avons à l'issue de ces expériences, sur la base de nos propres observations et en nous référant à des hypothèses déjà émises dans la littérature, proposé un mécanisme pour rendre compte de la polymérisation stéréospécifique des alcynes terminaux en présence de complexes de Ziegler-Natta impliquant un dérivé organique du Fe (III).

Les essais que nous avons conduits en présence du système bimétallique propanoate de Fe(III) / triéthylaluminium ont clairement démontré que cette combinaison (la plus performante parmi toutes celles que nous avons testées) est parfaitement appropriée pour polymériser les alcynes monosubstitués siliciés (monomère contenant le groupe triméthylsilyle) sous réserve que le substituant en question soit suffisamment espacé du carbone hybridé sp qui le porte. En effet si la transformation du 3-triméthylsilylprop-1-yne ne fournit que 5% de polymère, en revanche la polymérisation de son homologue siloxylé, reproduite dans les mêmes conditions, conduit à un taux de conversion proche de 75%. En outre l'encombrement stérique du groupement organosilicié $-Si(CH_3)_3$ est suffisamment important pour protéger efficacement tout site réactif auquel il est directement lié (hétéroatome donneur d'électron, liaison multiple) envers les agents organométalliques qui composent le système amorceur.

Les expériences répétées comparativement avec quatre couples distincts de monomères formés au départ des hex-1-yne (HX), phénylacétylène (PA), 3-triméthylsiloxyprop-1-yne

(TMSOP) et 1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne (TMSPD) ont montré que les alcynes examinés copolymérisent par voie Ziegler-Natta sous l'action des catalyseurs que nous avons synthétisés. L'analyse par RMN ^{1}H et ^{13}C de la composition d'une série d'échantillons préparés, à faible taux de conversion, en polymérisant des charges contenant des proportions variables de chacun des deux comonomères impliqués a mis en évidence sur la base des valeurs des rapports de réactivité mesurés par le procédé de Kelen-Tüdös ou au moyen d'une méthode de régression non linéaire que le régime d'incorporation des deux partenaires est déterminé par le seul effet terminal (schéma cinétique de Mayo-Lewis). Les constantes trouvées dont le produit est inférieur à l'unité sont révélatrices de l'absence d'azéotropie et d'une certaine tendance à l'alternance des deux résidus. Toutefois le comportement du binaire PA / TMSOP, dont les rapports de réactivité sont supérieurs à l'unité, se démarque de celui qui caractérise les trois autres couples étudiés par l'existence d'une composition azéotrope et une propension à former des enchaînements à longues séquences homogènes.

Enfin en vue d'utilisations potentielles, nous avons également cherché à apprécier la stabilité dans le temps des polyalcynes que nous avons synthétisés. Nos essais ont consisté à suivre les évolutions respectives de la viscosité intrinsèque et de la structure chimique de ces produits conservés à température ambiante, sous air et à la lumière. Ainsi que nous l'attendions, nous avons constaté que la vitesse d'altération de leurs caractéristiques physico-chimiques, qui est rapide, est une fonction décroissante de l'effet d'encombrement stérique exercé par le substituant lié au squelette macromoléculaire.

Il est clair que cette situation nécessite le recours à des modifications chimiques si l'on souhaite que les polymères de ce type puissent éventuellement rendre quelques services dans le domaine de la pervaporation.

Finalement en nous référant aux données publiées dans la littérature et à nos propres observations, nous avons tenté de reconstituer les mécanismes qui contrôlent la dégradation oxydante de l'enchaînement.

ABSTRACT

A comparative study of the effectiveness of aliphatic $Fe[CH_3(CH_2)_nCO_2]_3$ with n = 1-18, alicyclic [$Fe(naph)_3$, $Fe(C_6H_{11}CO_2)_3$] and aromatic $Fe(C_6H_5CO_2)_3$] organoferric dervatives combined to $AlEt_3$ on 1-hexyne polymerization, has been undertaken; $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$, $Fe(naph)_3$ and $Fe(C_6H_{11}CO_2)_3$ have been shown to have a high catalytic activity (Yield ≈ 100 % , $\overline{M}_n = 6.10^4$ g.mol^{-1}) .

Experiments performed with $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$ show that this system enables a perfect polymerization process of the following terminal alkynes : 3-methyl-1-pentyne, 4-methyl-1-pentyne and phenylacetylene (PA) .

3-trimethylsiloxy-1-propyne (TMSOP) and 1-trimethylsilyl-1,4-pentadiyne (TMSPD) are polymerized by these complex initiators (Yield ≈ 70 % , $\overline{M}_n \approx 10^5$ g.mol^{-1}) . Sterical hindrance of $Si(CH_3)_3$ group is large enough, so that any reactive site directly adjacent to this radical (-O- , -C≡C-) is protected towards the organometallic compounds from the initiator system.

The yield and the (*cis/trans*)- microstructure of the componds obtained through this scheme are influenced by the nature and sterical hindrance of the substituent adjacent to the carbon atom sp.

It can be shown by copolymerization of the PA/HX, PA/TMSPD, HX/TMSOP and PA/TMSOP-pairs that a Ziegler-Natta process is involved in alkyne copolymerization reactions. The dynamic incorporation regime of the two monomers, as evaluated by Kelen-Tüdös method or non-linear least squares curve-fitting procedure, has been shown to be affected by the sole terminal effect. Reactivity ratios analysis show that the three first binaries investigated do not exhibit azeotropic composition and tend to be alternated, while the fourth shows an azeotrope at 98 % PA content in the feed and a tendency to from homogeneous sequences .

Physical aging of these polymers by light and under atmosphere has been monitored by viscosimetry, IR and RMN. It is shown that the the alteration kinetics is inverseley related to the sterical hindrance of the radical bound to the macromolecular chain .

Keywords : Terminal alkyne - Ziegler-Natta (co)polymerization - iron (III) carboxylate - microstructure - reactivity ratio - spectroscopie methods : UV, IR, NMR - size exclusion chromatography - differential scanning calorimetry

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur BUJADOUX Karel, Docteur ès Sciences, ECP ENICHEM Mazingarbe,

Monsieur FONTANILLE Michel, Professeur, Université de Bordeaux I Talence.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Monsieur AOUAK Taïeb

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Homopolymérisation et copolymérisation des alcynes monosubstitues amorcées par les complexes de Ziegler-Natta. Etude de réactions conduites en présence de catalyseurs solubles formés en associant un carboxylate de fer (III) et alkylaluminium. Caractérisation des polyalcynes".

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GENIE DES PROCEDES".**

Fait à Vandoeuvre le, **30 Mai 1994**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE NANCY

TEL. 33/83.59.59.59
FAX. 33/83.59.59.55

Résumé

L'étude comparative de l'efficacité d'une série de dérivés organoferriques aliphatiques du type $Fe[CH_3(CH_2)_nCO_2]_3$ (n = 1-18), alicycliques $Fe(naph)_3$, $Fe(C_6H_{11}CO_2)_3$ et aromatique $Fe(C_6H_5CO_2)_3$, combinés à $AlEt_3$, sur la polymérisation du hex-1-yne (HX) , a révélé que les composés $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$, $Fe(naph)_3$ et $Fe(C_6H_{11}CO_2)_3$, sont doués d'une haute activité catalytique (Rdt ≈ 100 %, $\overline{M}_n = 6.10^4$ g.mol^{-1}).

Les essais conduits en présence du couple $Fe(CH_3CH_2CO_2)_3$-$AlEt_3$, montrent que cette combinaison est parfaitement appropriée pour polymériser les alcynes terminaux : 3-méthylpent-1-yne , 4-méthylpent-1-yne et phénylacétylène (PA) .

Les alcynes siloxylé et silylé, 3-triméthylsiloxyprop-1-yne (TMSOP) et 1-triméthylsilylpenta-1,4-diyne (TMSPD), polymérisent également sous l'action de ces complexes amorceurs (Rdt ≈ 70 %, $\overline{M}_n \approx 10^5$ g.mol-1). L'encombrement stérique du groupe $-Si(CH_3)_3$ est suffisamment important pour protéger efficacement tout site réactif auquel il est directement lié (-O- , -C≡C-) envers les agents organométalliques qui composent le système amorceur.

Le processus de croissance, évalué en termes de rendement et de microstructure (*cis/trans*), des produits formés, est influencé par l'encombrement stérique du substituant avoisinant le carbone sp.

La copolymérisation des couples PA/HX, PA/TMSPD, HX/TMSOP et PA/TMSOP montre que les alcynes examinés copolymérisent par voie Ziegler-Natta . Les rapport de réactivité, mesurés par le procédé de Kelen-Tüdös ou par une méthode de régression non linéaire, indiquent que le régime d'incorporation des deux partenaires est déterminé par le seul effet terminal. Ces rapports révèlent que les trois premiers couples sont dépourvus de composition azéotrope et ont une certaine tendance à l'alternance des deux résidus alors que le quatrième présente un azéotrope à environ 98% de PA dans la charge et une propension à former des séquences homogènes.

L'étude du " vieillissement" à l'air et à la lumière de ces polymères au moyen des techniques viscosimétrique , IR et de RMN^{1}H, montre que la vitesse d'altération de leurs caractéristiques physico-chimiques est une fonction décroissante de l'effet d'encombrement stérique du substituant lié au squelette macromoléculaire .

Mots-clés : alcyne monosubstitué - (co)polymérisation Ziegler-Natta- carboxylate de fer(III) - microstructure - rapports de réactivité - analyses spectroscopiques : UV,IR, RMN - Chromatographie par exclusion stérique - analyse enthalpique différentielle