

POLYMERISATION DU METHYL-2 PENTADIENE-1,3 ET DU METHYL-4 PENTADIENE-1,3 PAR LE *n*-BUTYL-LITHIUM

DANIEL CUZIN, YVES CHAUVIN et GILLES LEFEBVRE

Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, France

(Reçu le 12 juin 1967)

Résumé—On a déterminé par spectrographie i.r. et RMN la microstructure des poly(méthyl-4 pentadiène-1,3) et poly(méthyl-2 pentadiène-1,3 *trans*) obtenus à l'aide de butyl-lithium en milieu hydrocarboné. Le poly(méthyl-2 pentadiène-1,3) présente une structure mixte (1,4 *cis* ~ 60 pour cent; 1,4 *trans* ~ 40 pour cent) alors que le poly(méthyl-4 pentadiène-1,3) est principalement 1,4 *trans* (~83 pour cent). Aucun des deux polymères ne renferme de structures 3,4. On a étudié les caractères cinétiques de la polymérisation du méthyl-2 pentadiène-1,3 *trans*.

1. INTRODUCTION

ALORS que la polymérisation de l'isoprène et du butadiène ou même du pipérylène et du diméthylbutadiène amorcée par le lithium ou les organolithiens, a fait l'objet d'un nombre considérable d'études, celle des méthylpentadiènes n'a été que rarement décrite; on peut cependant citer les travaux de Livshits *et al.*⁽¹⁻³⁾

La présente publication rend compte des premiers résultats d'un travail entrepris dans le but de déterminer les microstructures des poly(méthyl-2 pentadiène-1,3) et poly(méthyl-4 pentadiène-1,3) et les caractères cinétiques de leur formation amorcée par le *n*-butyl-lithium.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Méthyl-2 pentadiène-1,3 *trans*

La sulfone (diméthyl-2,4 sulfolène-3), préalablement recristallisée dans le pentane, a été décomposée thermiquement à 100-110° selon une technique connue.⁽⁴⁾ Le diène ainsi formé est recueilli sur de la potasse, lavé par une solution aqueuse de soude, puis par de l'eau et séché sur chlorure de calcium (rendement: > 80 pour cent).

Il est enfin rectifié, puis traité par l'hydrure de calcium. Le méthyl-2 pentadiène-1,3 *trans* obtenu de cette façon a une pureté de l'ordre de 99 pour cent, l'impureté principale (~0,50 pour cent) étant constituée par du méthyl-4 pentadiène-1,3.

2.2. Méthyl-4 pentadiène-1,3

Par déshydratation du méthoxy-4 méthyl-4 pentanol-2 par le mélange d'acide paratoluène sulfonique et de phénol dans les conditions expérimentales décrites par Haken,⁽⁵⁾ on a obtenu avec un rendement maximum de 80 pour cent un distillat, qui est traité à l'eau pour en éliminer le méthanol, puis séché sur chlorure de calcium. En plus d'une faible quantité d'un certain nombre de constituants légers éliminables par rectification, ce distillat est en fait constitué par un mélange de méthyl-2 pentadiène-1,3 *trans* et de méthyl-4 pentadiène-1,3 dans la proportion d'environ 7-3. On a séparé le méthyl-4 pentadiène-1,3 de son homologue selon la méthode décrite par Bachman et Goebel⁽⁶⁾: en présence

d'hydroquinone seul le méthyl-2 pentadiène-1,3 réagit avec l'anhydride maléique. A partir de 740 g du mélange des deux diènes on a pu recueillir de cette façon 68 g de méthyl-4 pentadiène-1,3 d'une pureté supérieure à 99 pour cent l'impureté principale (0,53 pour cent) étant du méthyl-2 pentadiène-1,3 *trans*.

Les deux monomères, dont les constantes physiques (densité, indice de réfraction, point d'ébullition) sont très voisines les unes des autres, ont été identifiés par spectrographie i.r. et par RMN—leur pureté a été déterminée par chromatographie en phase vapeur.

Peu de temps avant leur emploi les monomères sont distillés sous vide après traitement par de la dispersion de sodium ou de l'hydrure de calcium.

2.3. *Butyl-lithium*

On a utilisé le produit commercial sous la forme d'une solution à environ 15 pour cent en poids dans l'hexane (Foote Mineral).

2.4. *Solvants*

Le benzène et l'heptane (ce dernier préalablement traité à chaud sur acide sulfurique, puis lavé et séché) sont distillés à partir de benzophénone-sodium et d'hydrure de calcium.

Le tétrahydrofurane, séché sur potasse, est distillé une première fois sur hydrure de lithium-aluminium, puis traité par l'alliage sodium-potassium jusqu'à l'apparition d'une coloration bleue dans la solution et distillé sous vide par condensation sur paroi froide.

2.5. *Manipulations*

On effectue les distillations soit sous le vide de la trompe à diffusion de mercure, soit sous atmosphère d'argon, et les transvasements de liquides à l'aide de seringues hypodermiques.

On réalise les polymérisations en tubes scellés.

On détermine les vitesses par la mesure de la contraction des solutions de monomère; dans ce but on a utilisé des dilatomètres en verre d'environ 40 ml de capacité, surmontés d'un tube calibré de 2,3 mm de diamètre; les réactifs une fois introduits au travers de ce tube, on scelle le dilatomètre qu'on maintient ensuite à température constante avec une précision supérieure à 0,05°. On mesure la hauteur du liquide au moyen d'un cathétomètre gradué au 1/5 ème de mm.

Les polymérisations terminées, on verse la solution de polymère dans un ballon contenant de l'eau acidulée et on élimine le solvant par entraînement azeotropique sous dépression. Le polymère est enfin séché sous vide à 60°.

3. MICROSTRUCTURES

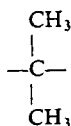
Les microstructures des polymères sont étudiées par spectrographie i.r. à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer, type 21 à prisme de NaCl, et par résonance magnétique nucléaire sur appareils Varian de 60 ou 100 MHz.

Dans le cas du poly(méthyl-2 pentadiène-1,3) seule la RMN permet un dosage quantitatif des différentes formes. Les analyses ont été faites par F. Assioma.⁽⁷⁾ Dans aucun des polymères la présence de forme 3,4 n'a pu être décelée. Les formes 1,2 et 1,4 total sont dosées à l'aide des bandes caractéristiques des hydrogènes portés par un carbone insaturé à 5,3 et 4,9 ppm, en tenant compte du fait que ces bandes représentent deux protons pour la forme 1,2 et un proton pour la forme 1,4. Les quantités relatives de forme 1,4 *cis* et 1,4 *trans* sont estimées à partir de la bande de résonance du CH₃ porté par un carbone éthylénique à 1,6 ppm; suivant que l'unité monomère est *cis* ou *trans* cette bande est légèrement déplacée; quand les deux formes existent dans le polymère on obtient deux bandes distinctes, l'intervalle étant de 4 ou 6 c/s, suivant qu'on opère dans le tétrachlorure de carbone ou le benzène.

Dans le cas où la forme la moins concentrée représente au moins 10 pour cent du total, on peut estimer les quantités relatives de 1,4 *cis* et 1,4 *trans* en faisant le rapport des hauteurs de pic.

Le poly(méthyl-2 pentadiène-1,3) obtenu par amorçage avec le butyl-lithium ne contenant pas, ou très peu, d'unité 1,2 et le rapport *cis/trans* restant voisin de 1, la méthode d'analyse est donc valable.

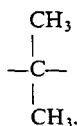
Pour le poly(méthyl-4 pentadiène-1,3) la RMN permet de déterminer les taux de 1,2 et de 1,4 total; le groupe



de la forme 1,4 donne un singulet à 0,95 ppm et le groupe $=\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ de la forme 1,2 deux

bandes distinctes à 1,55 et 1,65 ppm, car les deux groupes méthyles ne sont pas équivalents à cause de l'empêchement de rotation; dans les deux cas, six protons interviennent et on obtient le rapport des formes 1,2 et 1,4 en faisant simplement le rapport des surfaces.

Le spectre i.r. permet d'identifier les formes 1,4 *cis* ou *trans*. La présence d'une bande intense à 970 cm^{-1} et l'absence de bande à 750 cm^{-1} montre qu'il n'y a pratiquement pas de forme 1,4 *cis* dans le polymère. Contrairement au pentadiène-1,3, la bande à 970 cm^{-1} est due uniquement à la forme 1,4 *trans*, puisque la forme 1,2 du méthyl-4 pentadiène-1,3 ne présente pas d'isomérisie *cis-trans*. Le doublet d'égale intensité à 1362 cm^{-1} et 1383 cm^{-1} est caractéristique du groupe



4. RESULTATS

Dans le Tableau 1, on a fait figurer les résultats et les conditions dans lesquelles ont été obtenus les polymères. Les Figs. 1, 2 et 3 représentent respectivement le spectre infra-rouge du poly(méthyl-2 pentadiène-1,3) et les spectres i.r. et RMN du poly(méthyl-4 pentadiène-1,3).

Dans le Tableau 2, on a rassemblé les microstructures de différents polymères obtenus dans des conditions assez voisines des nôtres.

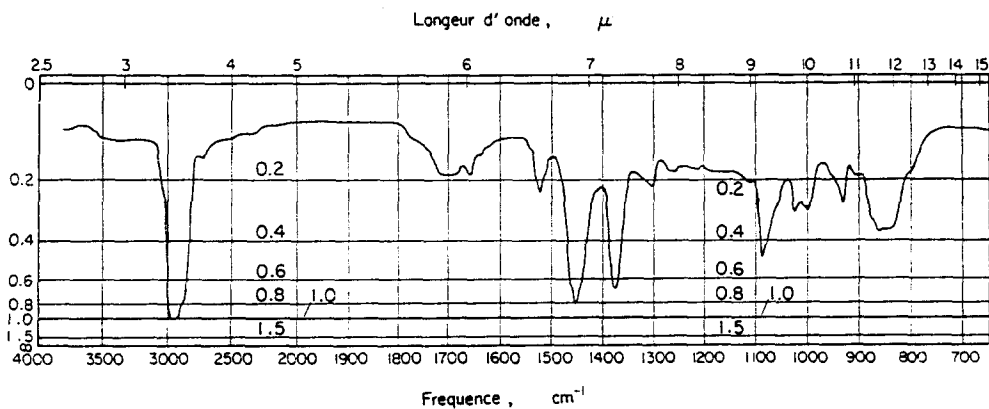


FIG. 1. Spectre i.r. du poly(méthyl-2 pentadiène-1,3) obtenu par amorçage à l'aide de butyl lithium (film).

TABLEAU 1. MICROSTRUCTURE DES POLY(MÉTHYLPENTADIÉNES)

Monomère	Solvant		Temp. (°C)	[BuLi] [monomère] ($\times 10^{-3}$)	Rendement (%)	[η] 30°C (dl/g)	Polymère			
	Nature	Volume (ml)					1,4 <i>cis</i>	1,4 <i>trans</i>	3,4	
Méthyl-4 pentadiène-1,3	benzène	25	50	1,7	100	0,33	—	83%	17%	—
Méthyl-2 pentadiène-1,3	<i>n</i> -heptane	20	20	3,4	100	0,36	52%	48%	—	—
Méthyl-2 pentadiène-1,3	benzène	60	40	3,8	92	0,82	65%	—	—	—
Méthyl-2 pentadiène-1,3	benzène	35	40	13,0	100	0,175	58%	42%	—	—

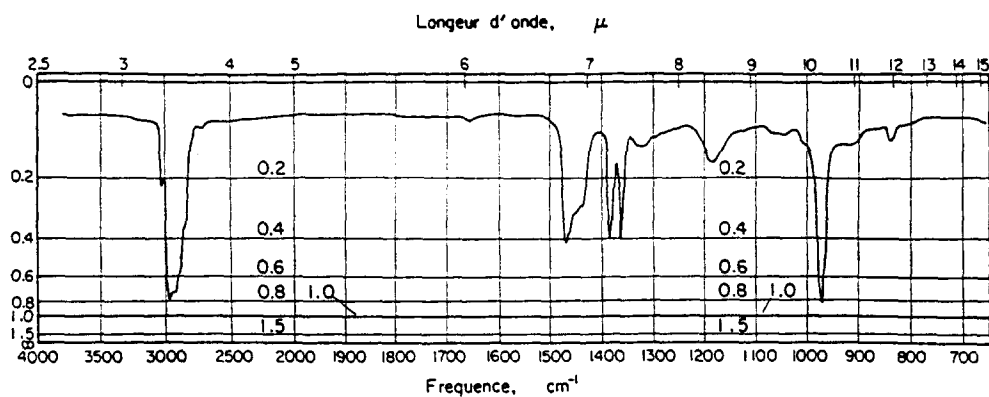


FIG. 2. Spectre i.r. du poly(méthyl-4 pentadiène-1,3) obtenu par amorçage à l'aide de butyl lithium (film).

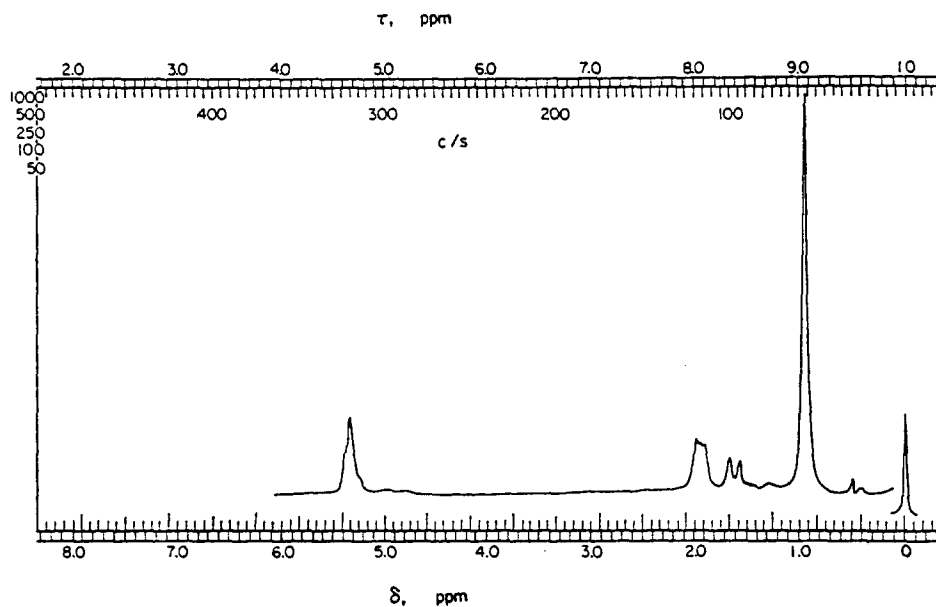

 FIG. 3. Spectre RMN du poly(méthyl-4 pentadiène-1,3) obtenu par amorçage à l'aide de butyl lithium. Solution dans CCl_4 .

TABLEAU 2. MICROSTRUCTURE DES POLYDIÈNES OBTENUS À L'AIDE DE BUTYL-LITHIUM EN MILIEU HYDROCARBONÉ

Monomère	Microstructure				Références
	1,4 <i>cis</i>	1,4 <i>trans</i>	1,2	3,4	
Butadiène	50	40	10	—	(8)
Isoprène	93	0	—	7	(9)
Diméthylbutadiène	10	73	17	—	(10,11)
Pipérylène		85	15	—	(12)
					(10)

On constate (diméthylbutadiène mis à part) que la présence d'un groupe méthyle entre les deux doubles liaisons du monomère favorise l'addition en 1,4 *cis*, alors que des méthyles en bout de chaîne l'orientent en 1,4 *trans*, l'effet étant nul dans le butadiène et se compensant dans le méthyl-2 pentadiène-1,3.

5. ASPECT CINÉTIQUE DE LA POLYMERISATION DU METHYL-2 PENTADIENE-1,3 *TRANS*

Les conditions dans lesquelles ont été effectués les différents essais ainsi que les conversions et les viscosités intrinsèques des polymères (mesurées à 30° dans le benzène) figurent dans le Tableau 3.

TABLEAU 3. POLYMERISATION DU METHYL-2 PENTADIÈNE-1,3 *TRANS*

Essai	Solvant		Temp. (°C)	Monomère (ml)	[BuLi]	Rendement (%)	[η] 30° (dl/g)
	Nature	Vol. (ml)			[monomère] (10 ⁻³)		
1	benzène	35	40	2,8	4,4	100	0,56
2	benzène	35	40	2,8	6,7	100	0,24
3	benzène	35	40	2,8	13,0	100	0,17
4	benzène	35	40	2,8	26,0	100	0,10
5	benzène	37	40	3,0	6,4	100	0,34
6	benzène	36,1	30	2,9	6,5	100	0,48
7	benzène	35,1	50	2,85	6,7	100	0,37
8	benzène	34,2	60	2,8	6,3	100	0,30
9	T.H.F.	38	40	3,1	6,2	0	—
10	T.H.F.	36	40	3,0	12,8	29	cire

On admet que la conversion est proportionnelle à tout moment à la dénivellation h mesurée à l'aide du cathétomètre. Cette approximation est raisonnable puisque, d'une part le couple solvant-monomère peut être considéré comme idéal, vu la précision de la mesure, et d'autre part la variation des volumes molaires des polymères est une fonction linéaire du degré de polymérisation.⁽¹³⁾

Les courbes des Figs. 4 et 5 expriment l'avancement en fonction du temps, et celles de la Fig. 6 la vitesse (mesurée par la valeur de $\Delta h/\Delta t$) en fonction de l'avancement.

On note immédiatement que :

- (i) la vitesse de propagation de chaîne est faible (Tableau 4).
- (ii) le rapport (vitesse d'amorçage/vitesse de propagation) est élevé : l'amorçage, à peine perceptible sur les courbes conversion-temps, n'intéresse que moins de 15 pour cent de la conversion totale. On se trouve par conséquent dans des conditions favorables à l'obtention d'un polymère monodisperse, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser la technique "d'ensemencement".
- (iii) la vitesse de propagation suit un ordre courant de 1 pour le monomère jusqu'à des conversions très élevées (absence de rupture de chaîne cinétique).

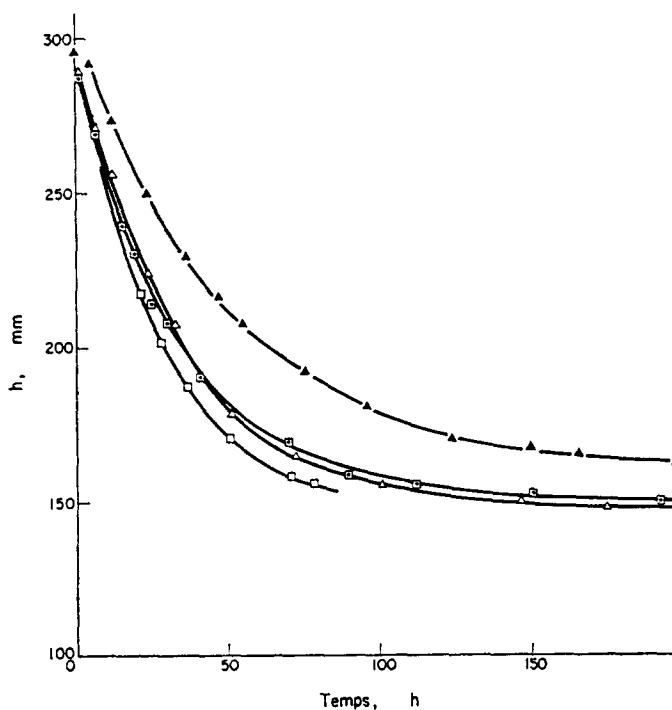


FIG. 4. Conversion en fonction du temps. Influence de la concentration en butyl lithium. Température: 40°

$$\blacktriangle \frac{\text{BuLi}}{\text{monomère}} = 4,4 \cdot 10^{-3}$$

$$\triangle \frac{\text{BuLi}}{\text{monomère}} = 6,7 \cdot 10^{-3}$$

$$\square \frac{\text{BuLi}}{\text{monomère}} = 13,0 \cdot 10^{-3}$$

$$\square \frac{\text{BuLi}}{\text{monomère}} = 26,0 \cdot 10^{-3}$$

TABLEAU 4. VITESSES ET ÉNERGIES D'ACTIVATION DE LA POLYMÉRISATION DE L'ISOPRÈNE, DU BUTADIÈNE ET DU MÉTHYL-2 PENTADIÈNE-1,3 TRANS

Monomère	Solvant	$[\text{R Li}]_0 \cdot 10^4$ (mole/l)	$\frac{d[M]}{[M] dt} \cdot 10^4$ (s ⁻¹ à 30°C)	E (kcal)	Références
Isoprène	toluène	13	1,9	18,8	(15)
Butadiène	toluène	0,85	1,1	21	(15)
Méthyl-2 pentadiène-1,3	benzène	43	0,019	20	

5. 1. Influence de la concentration de butyl-lithium

Toutes choses égales par ailleurs on a fait varier les concentrations de butyl-lithium (essais 1-4; Figs. 4 et 6). Sur la Fig. 7, on a porté la vitesse de propagation de chaîne à

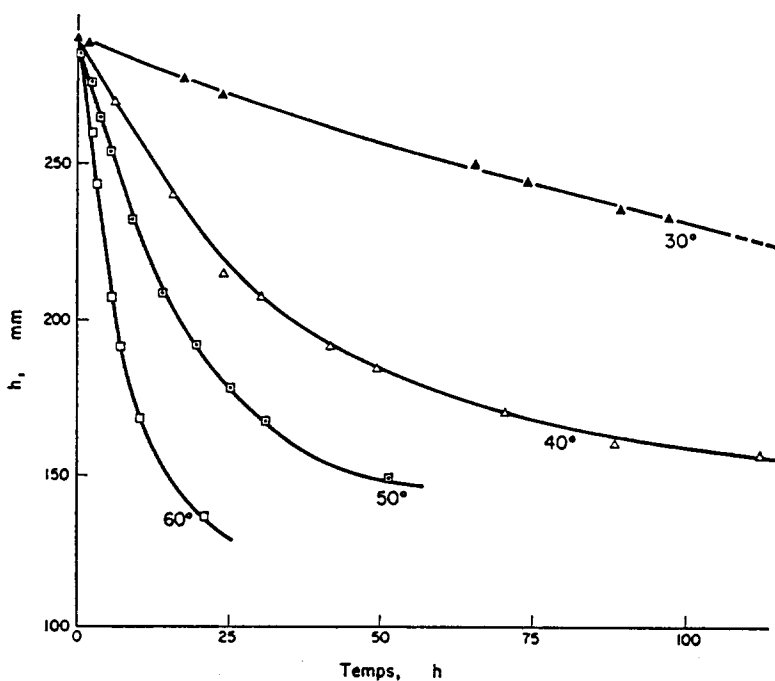


FIG. 5. Influence de la température $\frac{[\text{BuLi}]}{[\text{monomère}]} = 6,5 \cdot 10^{-3}$.

conversion 2/3, en fonction de la concentration initiale en butyl-lithium: la proportionnalité ne s'observe qu'aux concentrations faibles ce qui met en évidence l'importance de l'association sur la vitesse: soit que seules les espèces dissociées soient actives^(14, 15) soit qu'il existe une grande différence entre les constantes de vitesse des espèces monomères et associées.⁽¹⁶⁾

5. 2. Influence de la température

Elle est illustrée par les essais 2, 6, 7 et 8 (Fig. 5) qui permettent d'estimer l'énergie d'activation à 20 kcal, ce qui est à rapprocher des valeurs obtenues pour d'autres monomères dans des conditions comparables (Tableau 4).

5. 3. Mise-évidence de l'association des organolithiens

La non proportionnalité de la vitesse de propagation avec la concentration initiale de butyl-lithium était une preuve indirecte de l'association des organolithiens. Une preuve directe peut être obtenue par la comparaison de la viscosité des solutions de polymère "vivant" à celle de la même solution désactivée. On sait en effet⁽¹⁷⁾ que l'association des organolithiens macromoléculaires conduit à une viscosité apparente de la solution supérieure à celle que l'on observe après avoir détruit les extrémités actives. Pour cela on a réalisé une polymérisation à l'intérieur d'un viscosimètre scellé (essai no. 5). La courbe de viscosité en fonction du temps est sigmoïde. Le temps d'écoulement du solvant pur est de 15 sec; celui de la solution "vivante" en fin de polymérisation de 53 sec 8/10; celui de la solution désactivée de 33 sec 7/10.

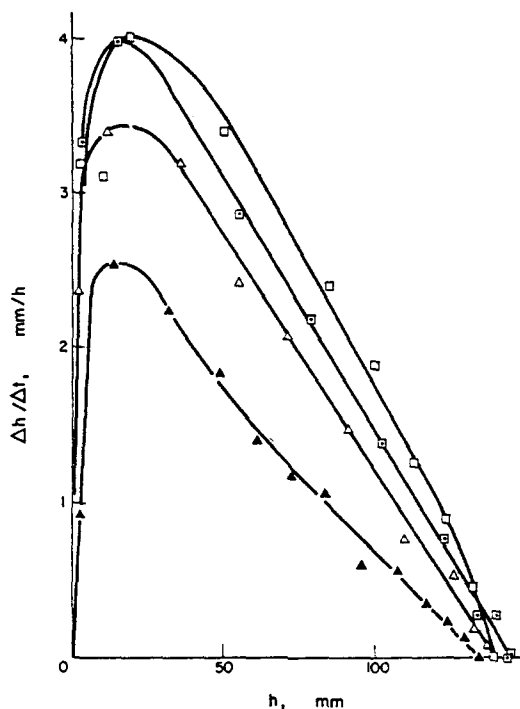


FIG. 6. Vitesse de polymérisation en fonction de la conversion. Température: 40°.

$$\blacktriangle \frac{\text{BuLi}}{\text{monomère}} = 4,4 \cdot 10^{-3}$$

$$\triangle \frac{\text{BuLi}}{\text{monomère}} = 6,7 \cdot 10^{-3}$$

$$\square \frac{\text{BuLi}}{\text{monomère}} = 13,0 \cdot 10^{-3}$$

$$\square \frac{\text{BuLi}}{\text{monomère}} = 26,0 \cdot 10^{-3}$$

5. 4. Influence du solvant

On n'a pas observé de différences notables, relativement au rendement en polymère et aux microstructures, entre des polymérisations effectuées dans le benzène et dans l'heptane. Par contre, en opérant dans le tétrahydrofur le rendement est faible (voire nul) (essais no. 9 et 10); le polymère est une cire visqueuse de faible masse moléculaire. En outre, l'analyse chromatographique après polymérisation montre qu'une fraction non négligeable du méthyl-2 pentadiène-1,3 *trans* (39%) s'est isomérisée en méthyl-4 pentadiène-1,3 plus stable.

La faible conversion peut être attribuée :

(i) soit à une isomérisation du centre de croissance en organolithien inactif.⁽¹⁸⁾

(ii) soit à une coupure du tétrahydrofur par le butyl-lithium ou les organolithiens avec formation de buténolate de lithium, réaction beaucoup plus importante ici que dans le cas des autres dioléfines (butadiène, isoprène) en raison de la faible réactivité du méthyl-2 pentadiène-1,3 *trans*.

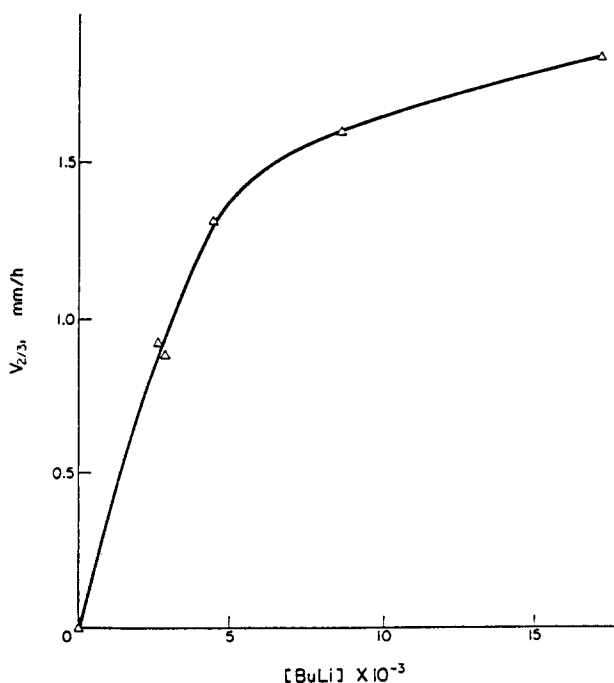
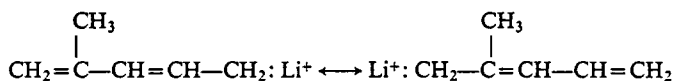


FIG. 7. Influence de la concentration en butyl-lithium sur la vitesse de polymérisation.

L'isomérisation du monomère pourrait être de même attribuée :

(i) soit à une métallation du monomère, réaction favorisée en milieu solvant par rapport à l'addition



(ii) soit à une catalyse par le buténolate de lithium.

Une telle isomérisation ne peut être évidemment observée dans le cas des autres dioléfines (butadiène, isoprène, pipérylène) dont l'isomérisation ne modifie pas la structure.

6. CONCLUSION

Dans un précédent article, nous avons montré que la réactivité cationique du méthyl-2 pentadiène-1,3 est élevée.⁽¹⁹⁾

Sa réactivité anionique, comme nos résultats l'indiquent, est beaucoup plus faible et très inférieure à celle des autres dioléfines. L'examen des microstructures du polyméthyl-2 pentadiène-1,3 et du polyméthyl-4 pentadiène-1,3 obtenus par voie anionique, et les comparaisons avec le comportement d'autres dioléfines dans des conditions analogues, permettent de dégager l'influence de la structure des diènes sur la régularité de l'enchaînement dans le polymère.

Remerciements—Une partie des déterminations physiques a été effectuée par M. J. Roussel auquel nous adressons l'expression de notre vive gratitude.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) I. A. Livshits et L. M. Korobova, *Proc. Acad. Sci. USSR*, **121**, 565 (1958).
- (2) I. A. Livshits et V. I. Stepanova, *Vysokomol. Soedin*, **7**, (1), 181 (1965).
- (3) I. A. Livshits et V. I. Stepanova, *Vysokomol. Soedin*, **8**, (10), 1773 (1966).
- (4) O. Gummit, A. E. Ardis et J. Fick, *J. Am. chem. Soc.* **72**, 5167 (1950).
- (5) J. K. Haken, *J. appl. Chem.* 174 (1964).
- (6) G. B. Bachman et C. G. Goebel, *J. Am. chem. Soc.* **64**, 787 (1942).
- (7) F. Assioma, à paraître.
- (8) I. Kuntz et A. Gerber, *J. polym. Sci.* **42**, 299 (1960).
- (9) A. V. Tobolsky et C. E. Rogers, *J. polym. Sci.* **40**, 73 (1959).
- (10) F. Schue, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 980 (1965).
- (11) F. Assioma, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, **261**, 1315 (1965).
- (12) L. Porri, M. C. Gallazzi et G. Natta, *Atti Accad. naz. Lincei*, **36**, 752 (1964).
- (13) G. C. East, D. Margerison et E. Pulat, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1301 (1966).
- (14) J. Minoux, B. Francois et C. Sadron, *J. Macromol. Chem.* **44-46**, 519 (1967).
- (15) Yu L. Spirin, A. R. Gantmakher et S. S. Medvedev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **146**, 368 (1962).
- (16) H. S. Makowski et M. Lynn, *J. Macromol. Chem.* **1**, 443 (1966).
- (17) M. Morton, L. J. Fetters et E. E. Bostick, *J. polym. Sci.* **C1**, 311 (1963).
- (18) S. Bywater, A. F. Johnson et D. J. Worsfold, *Can. J. Chem.* **42**, 1255 (1964).
- (19) D. Cuzin, Y. Chauvin et G. Lefebvre, *Europ. Polym. J.* **3**, 367 (1967).

Abstract—Infra-red and NMR measurements have been used to study the microstructures of polymers obtained from *trans* 2-methyl 1,3-pentadiene and 4-methyl 1,3-pentadiene by initiation with butyl lithium in hydrocarbon media. Poly (2-methyl 1,3-pentadiene) has a mixed structure (*cis*-1,4 about 60 per cent, *trans*-1,4 about 40 per cent) and poly (4-methyl 1,3-pentadiene) is predominantly *trans*-1,4 (about 83 per cent); no 3,4 structures are found. A kinetic approach also has been applied to the case of *trans* 2-methyl 1,3 pentadiene.

Sommario—Sono state usate misure all'infrarosso e di NMR per studiare le microstrutture di polimeri ottenuti dal *trans* 2-metil 1,3-pentadiene e del 4-metil 1,3-pentadiene con butil litio come iniziatore, in mezzi idrocarburici. Il poli(2-metil 1,3-pentadiene) ha una struttura mista (~ il 60% di 1,4 *cis*, 40% ~ di 1,4 *trans*) e il poli(4-metil 1,3 pentadiene) é soprattutto 1,4 *trans* (~ 83%); non sono state trovate strutture del tipo 1,2 o 3,4. Nel caso del *trans* 2-metil 1,3 pentadiene si é anche considerato il problema dal punto di vista cinetico.

Zusammenfassung—Zur Untersuchung der Mikrostrukturen von Polymeren, die aus *trans* 2-Methyl 1,3-pentadien und 4-Methyl 1,3-pentadien mit Butyllithium als Initiator in Kohlenwasserstoffen erhalten wurden, wurden Infrarot- und NMR Messungen angewendet. Poly (2-methyl 1,3-pentadien) liegt in einer Mischung vor (*cis*-1,4 etwa 60%, *trans*-1,4 etwa 40%) und Poly (4-methyl 1,3-pentadien) enthält vorwiegend *trans*-1,4 (etwa 83%). Es werden keine 3,4 Strukturen gefunden. *Trans* 2-Methyl 1,3-pentadien wurde auch kinetisch untersucht.