

ETUDE DE LA STRUCTURE DU POLYPENTENAMERE

F. Ismail, F. Bendebane¹ et A. Boukhari¹

Département de Génie des Procédés, Université Badji-Mokhtar Annaba, Algérie

¹Département de Chimie, Université Badji-Mokhtar Annaba, Algérie

ismail.fadhel@univ-annaba.org

(Received 29 January 2007 - Accepted 4 September 2007)

RESUME

Le polypentenamère (polycyclopentène) est un polymère obtenu par ouverture du cyclopentène et cela par réaction de métathèse (ROMP: ring opening metathesis polymerization). Ce produit linéaire ne présente pas de réticulations ou de branchements secondaires détectables. C'est un polymère qui est donc composé d'unités structurales pentényles qui sont des isomères géométriques pouvant être dans deux configurations différentes cis ou trans. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la température sur les fractions des unités pentényles cis et trans dans le polymère, de les comparer avec les prédictions issues d'une analyse thermodynamique et de déterminer le type de distribution de ces unités structurales au sein des chaînes qui constituent le polymère. Le polypentenamère étudié est un produit obtenu à partir de la polymérisation en phase gazeuse du cyclopentène en présence de l'hexachlorure de tungstène seul comme catalyseur sans aucun autre réactif. Les spectres RMN¹³C permettent de calculer les rapports cis/trans de ces unités dans les chaînes polymères et de les étudier en fonction de la température de polymérisation. Les résultats expérimentaux ne concordent pas avec les prédictions thermodynamiques ; les cinétiques des différents mécanismes menant à la production des unités cis et trans sont probablement très différentes.

Mots clés : polypentenamère, configurations cis-trans, thermodynamique, structure

ABSTRACT

Polypentenamer is obtained by ring opening metathesis polymerization (ROMP) of cyclopentene. This linear product does not present cross-links or detectable secondary ramifications. However, its structural units are geometric isomers with different cis and trans configurations. The objective of this study is to compare the effect of temperature on the fractions of the cis and trans structural units in the polymer, with theoretical thermodynamic predictions, and to determine the distribution type of these different units within chains that constitute the polymer. The polypentenamer studied in this work, is obtained from bulk polymerization in the gaseous phase of pure cyclopentene in presence of only tungsten hexachloride as catalyst without any other reagent. Fractions of the cis and trans structural units in polymer chains, are calculated from ¹³C NMR spectra as a function of the polymerization temperature. The experimental results do not agree with thermodynamic

predictions. The kinetics of the processes leading to cis or trans units probably follow more than one mechanistic scenario.

Keywords : polypentenamer, cis-trans distribution, thermodynamics, microstructure

INTRODUCTION

Le polypentenamère (polycyclopentène) est un polymère obtenu par ouverture du cyclopentène et cela par réaction de métathèse (ROMP : « ring opening metathesis polymerization »). Ce produit linéaire ne présente pas de réticulations ou de branchements secondaires détectables. C'est un polymère qui est donc composé d'unités structurales pentényles (Schéma 1) qui sont des isomères géométriques pouvant être dans deux configurations différentes cis ou trans (Eleuterio, 1961; Natta *et al.*, 1964 ; Trzaska *et al.*, 2000; Gimeno, 2002 ; Feast *et al.*, 2004; Black *et al.*, 2003; Li-Bong & Register, 2004).

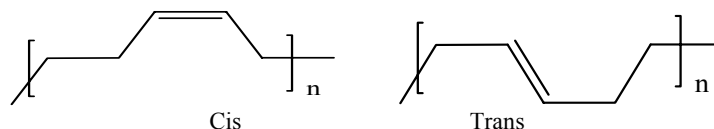


Schéma 1. Unités structurales pentényles.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la température sur les fractions des unités pentényles cis et trans dans le polymère et de déterminer le type de distribution de ces unités structurales au sein des chaînes qui constituent le polymère.

Le polypentenamère étudié par RMN ^{13}C , est un produit obtenu à partir de la polymérisation en phase gazeuse du cyclopentène et en présence de l'hexachlorure de tungstène seul comme catalyseur sans aucun autre réactif (Ismail *et al.*, 2006).

STRUCTURE DU POLYMERE

L'analyse du polymère par RMN du proton est effectuée sur un appareil Varian XL-200 (200MHz), dans du chloroforme deutéré contenant le TMS comme référence. Les spectres dans les Figures 1 et 2, correspondant respectivement au cyclopentène et au polypentenamère, montrent une certaine similitude concernant la conservation du caractère éthylénique du monomère dans la chaîne polymère produite. En effet, la fraction des protons éthyléniques par rapport aux protons en position α et ceux en position β , est la même dans le monomère que dans le polymère. Les courbes d'intégration données par l'appareil et qui sont parfaitement identiques, montrent un rapport 1/2/1 correspondant aux protons β , α et éthylénique. De plus, aucun pic ne montre la présence d'un proton lié à un atome de carbone asymétrique et cela implique l'absence de réticulations dans le polymère.

La différence entre les deux spectres est située d'abord dans les légères translations des déplacements chimiques de tous les pics du polymère par rapport au monomère (monomère : 5,74ppm, 2,32ppm et 1,82ppm ; polymère : 5,37ppm, 2,00ppm et 1,40ppm), et surtout dans l'apparition de l'isomérisation géométrique cis-trans sur le proton de la double

liaison du polymère (Dereli *et al.*, 2006; Ivin & Mol, 1997); l'agrandissement du pic à 5,37ppm montre clairement les deux pics rapprochés.

En effet, cela est vérifié par l'application d'un logiciel sur un modèle théorique simulé (Figure 2), qui donne des pics à 1,37 et 1,96ppm pour les atomes d'hydrogène β et α , et deux autres pics rapprochés à 5,48 et 5,42ppm correspondant respectivement aux atomes d'hydrogène oléfiniques trans et cis (Tableau 1). Ce modèle choisi présente les différentes combinaisons des positions des protons β et α par rapport aux deux unités structurales isomères cis et trans.

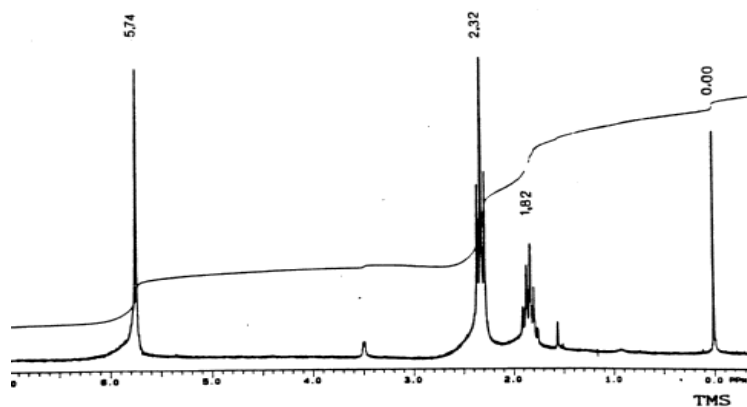


Figure 1. Spectre RMN ^1H à 200MHz du cyclopentène.

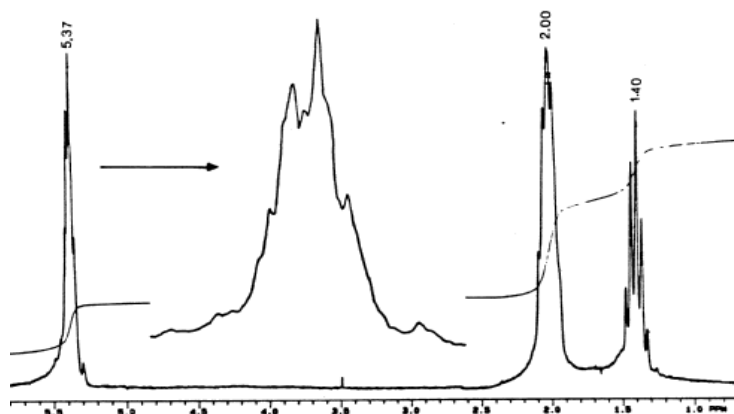


Figure 2. Spectre RMN ^1H à 200MHz du poly(pentenamère) 62,4% cis.

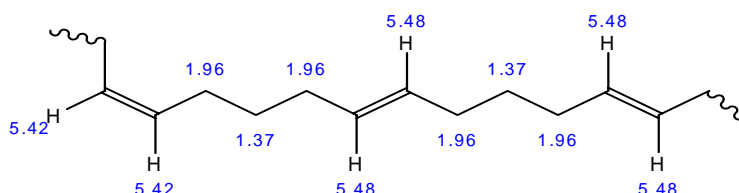


Schéma 2. Modèle simulé fraction cis-trans-cis pour RMN H.

TABLEAU 1

RMN H du Cyclopentène (CP), du Polypentenamère (PCP) et du Modèle Théorique

Désignation		Déplacement chimique (ppm)		
		CP expérimental	PCP* expérimental	PCP* théorique
H-C=C	(cis)*	5,74	5,37	5,42
	(trans)*		> 5,37	5,48
H-C-C=C		2,32	2,00	1,96
H-C-C-C=C		1,82	1,40	1,37

ISOMERISATION DU POLYMERE

L'isomérisation cis-trans de la double liaison du polypentenamère, est confirmée par RMN du carbone-13. En effet, les résultats obtenus sur un appareil Bruker WP-80 à 22,63 MHz (Figs. 3, 4), montrent une nette différence entre le spectre du cyclopentène comparé à celui du polymère ; le spectre du cyclopentène présente trois pics correspondant aux atomes de carbone de la double liaison (130,82ppm), en position α (32,63ppm) et en position β (23.04ppm), alors que sur le spectre du polymère, d'autres pics apparaissent à cause de la présence des deux unités isomères cis et trans. L'atome de carbone oléfinique donne ainsi deux pics à 130,02ppm et 130,53ppm qui diffèrent respectivement les unités cis des unités trans. Par rapport aux unités cis ou trans, l'atome de carbone en position α présente aussi respectivement, deux pics à 26,99 et 32,12ppm. Enfin, l'atome de carbone en position β qui n'est pas affecté par l'isomérisation cis-trans de la double liaison, présente un seul pic à 29,92ppm.

Cela est conforté par le modèle théorique simulé (Schéma 3) qui donne les mêmes renseignements pour les atomes de carbone en position β (29,9ppm), en position α cis

(27,8ppm) et en α trans (33,8ppm). Mais ce modèle reste encore insuffisant pour distinguer les atomes de carbone éthyléniques des unités cis des atomes de carbone des unités trans (Tableau 2).

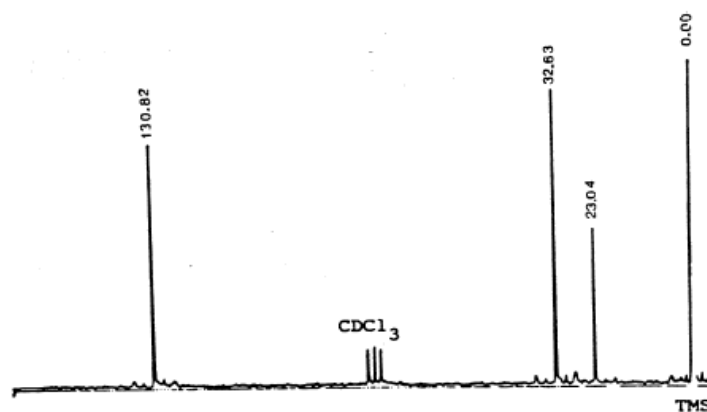


Figure 3. Spectre RMN ^{13}C à 22,63MHz du cyclopentène.

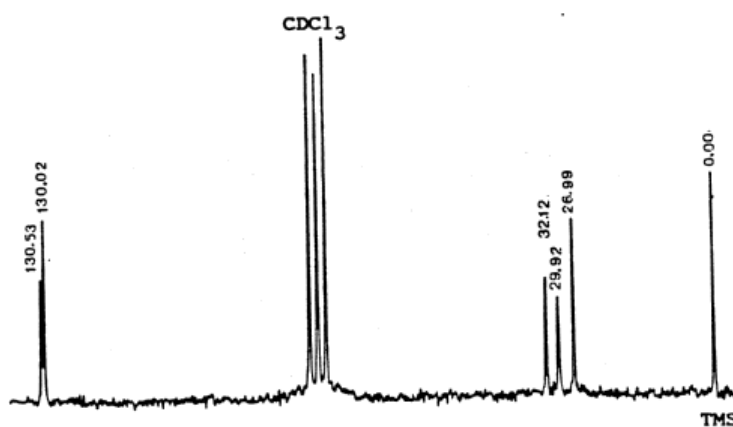


Figure 4. Spectre RMN ^{13}C à 22,63MHz du polybutadiène 65 % cis.



Schéma 3. Modèle simulé fraction cis-trans pour RMN ^{13}C .

TABLEAU 2

RMN ¹³C du Cyclopentène (CP), du Polypentenamère (PCP) et du Modèle Théorique

Désignation		Déplacement chimique (ppm)		
		CP expérimental	PCP* expérimental	théorique
C=C	(cis)*	130,82	130,02	128,2
	(trans)*		130,53	
C-C=C	(cis)*	32,63	26,99	27,8
	(trans)*		32,12	33,8
C-C-C=C		23,04	29,92	29,9

EFFET DE LA TEMPERATURE SUR L'ISOMERISATION DU POLYMERE

Les fractions des unités isomères cis et trans au sein des chaînes polymères, sont ainsi calculées expérimentalement. En effet, les deux pics de l'atome de carbone éthylénique (cis : 130,02ppm et trans : 130,53ppm), et les deux pics de l'atome de carbone en position α (cis : 26,99ppm et trans : 32,12ppm), permettent de calculer, de comparer et de conforter les fractions des unités cis et trans. Les résultats des fractions cis et trans en fonction de la température, sont reproductibles ; la valeur rapportée du pourcentage des unités cis pour une température donnée, est une moyenne obtenue sur différents échantillons. L'évolution de la fraction des unités cis correspond à une courbe linéaire comme le montre la Figure 5 ; les unités cis diminuent en nombre par rapport aux unités trans lorsque la température augmente.

ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA POLYMERISATION

L'enthalpie libre de conversion d'une mole de monomère liquide pur en une mole d'unité monomère du polymère amorphe peut être donnée par la relation (Léonard, 1969) :

$$\Delta G_{lc} = RT \left[Ln \varphi_m + 1 + \varphi_s \left(\chi_{ms} - \chi_{sp} \left(\frac{\bar{V}_m}{\bar{V}_s} \right) \right) + \chi_{mp} (\varphi_p - \varphi_m) \right] \quad (1)$$

ΔG_{lc} , l'enthalpie libre de conversion d'une mole de monomère liquide pur en une mole d'unité monomère du polymère amorphe,

φ_m , φ_p et φ_s , les fractions volumiques respectives du monomère, du polymère et du solvant,
 χ_{mp} , χ_{ms} et χ_{sp} , les paramètres d'interaction de Flory pour les différents couples de constituants (mp : monomère-polymère, ms : monomère-solvant et sp : solvant-polymère),

\bar{V}_m et \bar{V}_s , les volumes molaires partiels du monomère et du solvant.

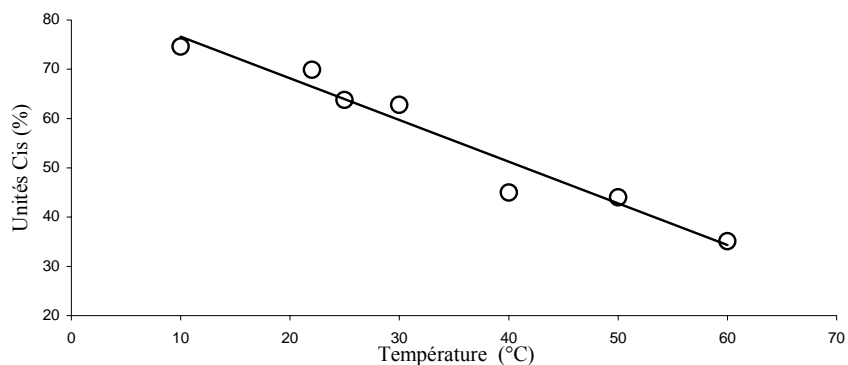


Figure 5. Variation de la fraction des unités cis en fonction de la température.

Dans le cas d’une polymérisation en masse, le solvant étant éliminé, l’équation (1) devient :

$$\Delta G_{lc} = RT [Ln\phi_m + I + \chi(I - 2\phi_m)] \tag{2}$$

Les paramètres d’interaction peuvent être évalués par des mesures de pression de vapeur au dessus d’un mélange polymère-solvant, par chromatographie en phase gazeuse ou par osmométrie (Bui VanTam, 1977). Généralement, ce paramètre de Flory est égal à 0,4 pour un couple de monomère et son polymère correspondant (Léonard, 1969).

A partir de la formation d’une mole de motifs de base de polymère pur amorphe (ΔG_{fp}) et de monomère liquide pur (ΔG_{fm}), l’enthalpie libre de polymérisation est donnée par :

$$\Delta G_{lc} = \Delta G_{fp} - \Delta G_{fm} \tag{3}$$

$$\Delta G_{lc} = \Delta H_{f(pm)}^0 + \Delta H_d + \Delta(\Delta H_v) - \Delta H_{f(m)}^0 + \int_{298}^T C_{p(p)} dT - \int_{298}^T C_{p(m)} dT -$$

$$T \left[S_{pm}^0 + \Delta S_d + \Delta(\Delta S_v) - S_m^0 + \int_{298}^T \frac{C_{p(p)}}{T} dT - \int_{298}^T \frac{C_{p(m)}}{T} dT \right] \tag{4}$$

où $\Delta H_{f(pm)}^0$, $\Delta H_{f(m)}^0$, S_{pm}^0 , S_m^0 sont les variations d’enthalpies et entropies standards du polyméthylène et du monomère, ΔH_d , ΔS_d sont les variations d’enthalpie et d’entropie de la réaction de déshydrogénation d’un motif de polyméthylène gazeux en un pentényle gazeux, $\Delta(\Delta H_v)$, $\Delta(\Delta S_v)$ sont les différences d’enthalpie et d’entropie de vaporisation entre les motifs de base des deux polymères, polyméthylène et polyalcénamère.

$$\Delta G_{lc} = x\Delta G_{cis} + (1-x)\Delta G_{trans} + \Delta G_{dist} \quad (5)$$

où ΔG_{cis} et ΔG_{trans} sont les variations des enthalpies libres de polymérisation produisant des unités respectivement cis et trans, x et ΔG_{dist} sont respectivement la fraction des unités cis et la variation d'enthalpie libre de distribution des unités cis et trans dans les chaînes polymères.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \Rightarrow \Delta G_{dist} = -T\Delta S_{dist} \quad (6)$$

Où ΔS_{dist} représente la variation d'entropie correspondante de distribution.

Dans le cas d'une mole de motifs de base et pour une telle distribution des unités cis par rapport aux unités trans dans la chaîne polymère, la probabilité thermodynamique Ω représentant le nombre total de micro-états possibles est donnée par la relation :

$$\Omega = \left(\frac{N!}{N_{cis}! N_{trans}!} \right) \quad (7)$$

où N est le nombre d'Avogadro, N_{cis} et N_{trans} représentent les nombres des unités cis et trans

$$N_{cis} = xN \quad N_{trans} = (1-x)N \quad (8)$$

En fonction de la probabilité thermodynamique, la variation de l'entropie de distribution peut être donnée par la relation :

$$\Delta S_{dist} = k \ln \Omega = k \ln \left(\frac{N!}{N_{cis}! N_{trans}!} \right) \quad (9)$$

$$\Delta S_{dist} = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (10)$$

Ainsi, l'enthalpie libre de la polymérisation peut être donnée par relation :

$$\Delta G_{lc} = x\Delta G_{cis} + (1-x)\Delta G_{trans} + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (11)$$

A une température donnée, l'équilibre correspond au minimum de ΔG_{lc} qui se traduit par :

$$\left(\frac{\partial (\Delta G_{lc})}{\partial x} \right)_T = 0 \Rightarrow \Delta G_{trans} - \Delta G_{cis} = RT \ln \left(\frac{x}{1-x} \right) \quad (12)$$

DISCUSSION

D'après les calculs obtenus dans cette étude, on constate que pour une température donnée, la valeur de ΔG_{trans} est toujours inférieure à celle de ΔG_{cis} . Cela implique que les unités trans comparativement aux unités cis, sont plus stables de point de vue thermodynamique. Théoriquement, l'abondance des unités trans est traduite par les valeurs

faibles des fractions x surtout à basses températures. En effet, la courbe de ΔG_{1c} en fonction de la température est très proche de celle de ΔG_{trans} (Fig. 7).

L'étude comparative entre les résultats expérimentaux et les résultats présumés théoriques, montre clairement une contradiction énorme ; en effet, non seulement on obtient expérimentalement une abondance des unités cis à basse température, mais surtout une diminution de leur fraction lorsque la température augmente ce qui est contraire à ce qui est attendu par l'étude thermodynamique (Fig. 8).

Ce phénomène pourrait être expliqué par la confirmation de l'existence de deux mécanismes réactionnels différents ayant lieu simultanément et menant successivement à la formation de deux unités configurationnelles cis et trans. La réaction globale de polymérisation par ouverture de cycle serait ainsi le résultat de deux réactions compétitives et dans ce cas, on devrait tenir compte non seulement de la stabilité des espèces de point de vue thermodynamique mais aussi des vitesses de réactions qui sont probablement différentes. De plus comme il s'agit de réactions de polymérisation et qui sont assez lentes, on devrait considérer pour chaque mécanisme les vitesses d'amorçage et de propagation.

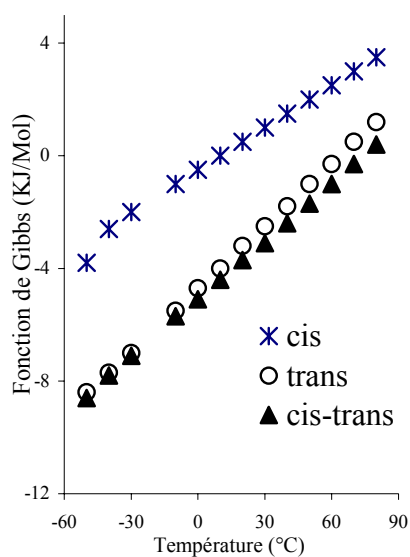


Figure 7. Enthalpie libre de polymérisation du cyclopentène en unités cis, trans et cis-trans.

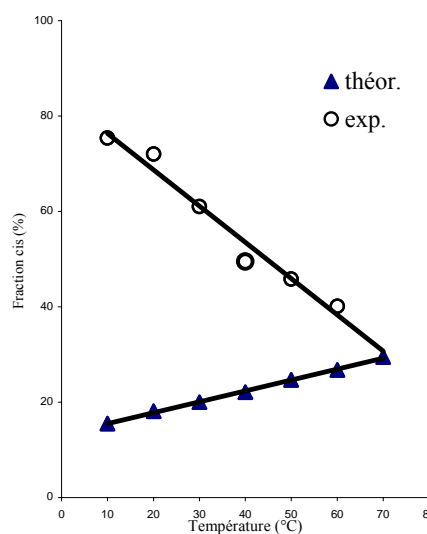


Figure 8. Evolution de la fraction en unités cis du polybutadiène en fonction de la température.

CONCLUSION

Enfin, au lieu d'obtenir une abondance des unités trans à basse température comme prévu dans l'étude thermodynamique, on obtient expérimentalement plutôt le contraire c'est à

dire une fraction majoritaire en unités cis. Cette réalité peut être le résultat de l'effet de la cinétique chimique ; les vitesses des réactions menant à l'ouverture du cyclopentène en pentényle cis pourraient être supérieures à celles des réactions produisant les unités trans. La combinaison de ces deux phénomènes à savoir la thermodynamique d'une part et la cinétique d'autre part, fait que la cinétique l'emporte sur la stabilité thermodynamique aux températures relativement basses. A des températures plus élevées, les vitesses des réactions deviennent comparables et la différence serait alors orientée par la thermodynamique.

REFERENCES

- Black, G., Maher, D., Risse, W. 2003, *Living ring opening metathesis polymerization*. Handbook of metathesis. Applications in polymer synthesis, Grubbs RH, editor, vol. 3, Weinheim, Wiley, pp. 2-71.
- Bui VanTam 1977. *Thermodynamique des styrènes de polymérisation ionique dans un solvant par l'intermédiaire des paramètres d'interaction intermoléculaire χ* . Thèse PhD, Université Laval , pp. 17-21 , 51-60.
- Dereli, O., Düz, B., Imamoglu, Y. 2006. The $WCl_6 \cdot e^- Al-CH_2$ catalysed poly(pentenamer) formation via ring-opening metathesis polymerization (ROMP). *European Polymer Journal*, 42: 368-374.
- Eleuterio, H.S. 1961. *Formation of insaturated polymers*. Ger.Pat 10728110.
- Feast, W.J., Giméno, M., Khorsavi, E. 2004. Approaches to highly polar polymers with low transition temperature: 2-fluorinated polymers via ring –opening metathesis copolymerization and hydrogenation. *Journal of Mol. Catalysis A Chemical*, 213 : 9-14.
- Gimeno, M. 2002. *Synthesis and characterisation of potentially electrostrictive polymers*. PhD thesis, Durham University.
- Ismail, F., Boukhari, A., Kherrat, R., Tifouti, L. 2006, Gas phase polymerization of cyclopentene at ordinary temperature. *Iranian Polymer Journal*, 15 (2): 169-177.
- Ivin, K.J., Mol, J.C. 1997. *Olefin metathesis and metathesis polymerization*. London, Academic Press.
- Li-Bong, W.L., Register, R.A. 2004. Acyclic metathesis during ring-opening metathesis polymerization of cyclopentene. *Polymer*, 45: 6479-6485.
- Léonard, J. 1969. Thermodynamics of equilibrium polymerization in solution. Effect of polymer concentration on the equilibrium monomer concentration. *Macromolecules*, 2: 661 .
- Natta, G., Dall'Asta, G., Mazzanti, G. 1964. Stereospecific homopolymerization of cyclopentene. *Angew. Chem., Int. Edition*, 3(11): 723-729.
- Trzaska, S.T., Lee, L.B.W., Register, R.A. 2000. Synthesis of narrow-distribution "perfect" polyethylene and its block copolymers by polymerization of cyclopentene. *Macromolecules*, 33(25): 9215-9221.