

La polymérisation et la copolymérisation du vinylmésitylène

par

A. DE PAUW et G. SMETS (Louvain)

RÉSUMÉ. — La polymérisation du vinylmésitylène, ou 2-4-6-triméthylstyrène, ne suit pas la loi usuelle de la racine carrée de la concentration en initiateur. Ce comportement particulier résulte de la formation de radicaux relativement stabilisés, auxquels les molécules de monomère peu réactionnel ne peuvent s'additionner ultérieurement. La vitesse de disparition du monomère est proportionnelle à la vitesse de décomposition du peroxyde de benzoyle.

Les copolymérisations du vinylmésitylène avec l'acrylonitrile, le méthacrylate de méthyle et le parachlorostyrène ont été également étudiées. Les paramètres r_1 et r_2 correspondants à ces copolymérisations ont été déterminés. Au cours de ces réactions, les vitesses de copolymérisation sont proportionnelles à la racine carrée de la concentration en initiateur; par contre, les degrés de polymérisation sont très peu élevés, et résultent de l'importance considérable des réactions de transfert de chaîne sur le vinylmésitylène. Le rapport des constantes de vitesse du transfert de chaîne et d'addition du vinylmésitylène ont pu être déterminées graphiquement dans les systèmes vinylmésitylène-p.chlorostyrène et vinylmésitylène-acrylonitrile; ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues précédemment pour l' α -méthylstyrène. Ces résultats expérimentaux ont été interprétés; ils résultent de la réactivité restreinte du vinylmésitylène. Par analyse spectrométrique infrarouge, on peut mettre en évidence un empêchement stérique considérable à l'endroit de la double soudure vinylique; de plus, à partir des paramètres r_1 et r_2 , on trouve une valeur de la réactivité du vinylmésitylène égale à 0,2-0,25 environ, si on attribue une valeur unitaire au styrène, suivant l'équation d'Alfrey-Price.

La stabilisation relative des radicaux, issus du monomère, résulte d'une structure benzylique; une certaine stabilisation supplémentaire, due à une énergie de conjugaison partielle, est également probable.

On admet généralement que la vitesse de polymérisation de monomères vinyliques dépend de la réactivité de la double soudure et de la stabilité relative des radicaux, auxquels le monomère donne naissance au cours de la réaction.

En fait, ces deux facteurs importants varient en sens inverse; ainsi, si la conjugaison d'une double soudure ou d'un noyau benzénique à une liaison vinylique exalte considérablement la réactivité du monomère (cas du styrène), par

contre, les radicaux correspondants présentent une énergie de résonance supplémentaire, qui leur confère une stabilité accrue (25 Kcal pour le radical benzylique). Inversement, les radicaux les plus réactionnels, c'est-à-dire ceux dont la durée de vie est la plus courte, proviennent des monomères les moins réactionnels, tels l'acétate et le chlorure de vinyle.

Le présent travail a pour but de vérifier le bien-fondé de cette double hypothèse. Le vinylmésitylène, ou 2-4-6-triméthyl-1-vinylbenzène, présente un empêchement stérique considérable à l'endroit du groupe vinylique, par suite de la présence en ortho-ortho' dans le noyau benzénique de deux groupes méthyles. Cette présence empêche la coplanéité du groupe vinylique par rapport au noyau benzénique. Si on compare son comportement à celui du styrène, l'énergie de résonance supplémentaire, due à la conjugaison, devra donc être considérablement diminuée, et entraînera un changement profond de la réactivité du monomère et de la stabilité des radicaux correspondants.

La polymérisation du vinylmésitylène a été signalée récemment; les auteurs ont principalement examiné le monomère et le polymère correspondant du point de vue de leur spectre d'absorption dans l'ultra-violet et dans l'infra-rouge ⁽¹⁾.

Dans le présent travail, nous envisagerons successivement :

- a) La polymérisation du vinylmésitylène;
- b) La copolymérisation du vinylmésitylène avec l'acrylonitrile, le méthacrylate de méthyle et le parachlorostyrène;
- c) Les vitesses de copolymérisation du vinylmésitylène avec ces trois monomères.

Ces résultats seront discutés et interprétés en fonction de la structure particulière du monomère.

A. Polymérisation du vinylmésitylène

Le monomère a été préparé par synthèse de Grignard, au départ de bromure de mésitylmagnésium et d'acétaldéhyde. Le méthyl-mésitylcarbinol obtenu a été transformé en vinylmésitylène par l'action de l'acide sulfurique.

Comparé au styrène, le 2-4-6-triméthylstyrène est très stable ⁽²⁾; sous pression atmosphérique, il distille inchangé en

⁽¹⁾ BUCK, COLES, KENNEDY, MORTON, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2377-2393.

⁽²⁾ KLAGES, *Ber.*, **36**, 1635 (1903).

absence d'inhibiteur. Un chauffage prolongé à 190° C est nécessaire pour en provoquer une polymérisation thermique partielle. Même en présence de peroxyde de benzoyle, sa polymérisation s'avère difficile; ainsi une solution benzénique 2 M/litre ne s'altère pas sensiblement en présence de 4 % de peroxyde de benzoyle, après chauffage à 100° C durant 24 heures.

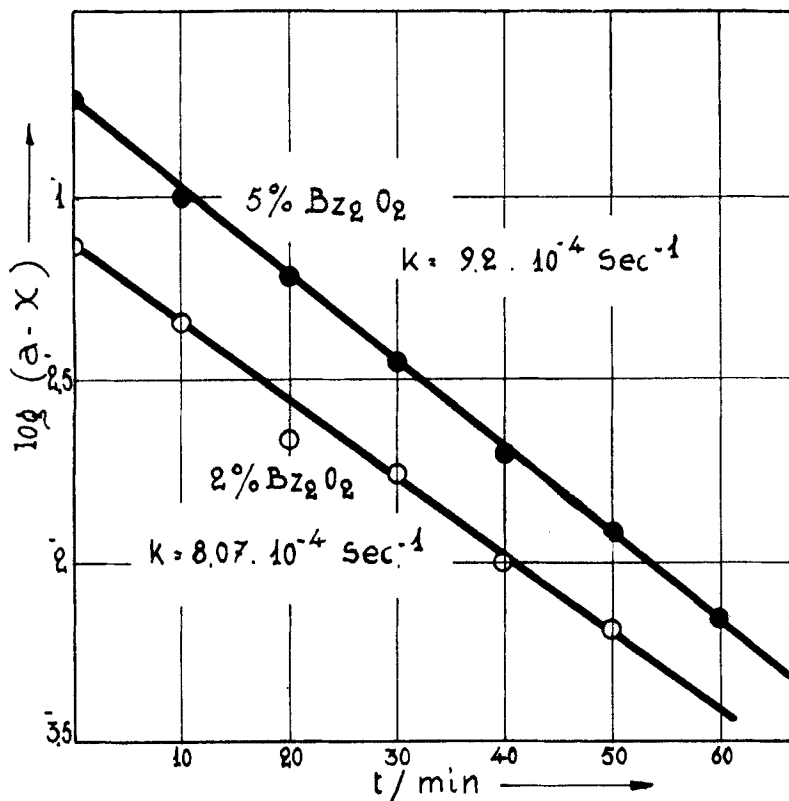


FIG. 1. — Vitesse de décomposition du peroxyde de benzoyle dans le vinylmésitylène. T° 100° C.

Seule la polymérisation en bloc du monomère pur est possible en présence de quantités considérables de peroxyde de benzoyle (2 à 5 %) à une température minimum de 100° C; les poids moléculaires des polymères, obtenus dans ces conditions sont très bas (550). L'analogie de comportement avec l' α -méthylstyrène est remarquable⁽³⁾.

(³) SMETS, DE HAES, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **59**, 13-33 (1950).

La vitesse de décomposition du peroxyde de benzoyle au sein du monomère pur a été suivie à une température de 100° pour une concentration initiale en peroxyde de deux et cinq pour cent; les déterminations ont été effectuées iodométriquement.

La réaction de décomposition est sensiblement du premier ordre par rapport à la concentration en peroxyde (fig. 1); les constantes de vitesses ne diffèrent que faiblement entre elles. Une décomposition de l'initiateur, induite par les radicaux formés, est donc peu importante.

La vitesse de disparition du monomère a été suivie dilatométriquement. Outre la reproductibilité et la précision des mesures (18,6 % de contraction pour 100 % de polymérisation), cette méthode présente le double avantage sur la gravimétrie d'éviter le séchage délicat de polymères de poids moléculaire peu élevés, et, de ne pas être influencée par les produits de décomposition du peroxyde de benzoyle. Dans le tableau ci-dessous nous avons indiqué les résultats des mesures de contraction en regard des concentrations en peroxyde de benzoyle après des temps de réaction identiques.

*Polymérisation en bloc du vinylmésitylène
et vitesse de disparition du peroxyde de benzoyle, à 100° C*

I. Concentration initiale en peroxyde de benzoyle : 5 %.

| Temps/min. | % contraction | % monomère | Monomère M/l. | % Bz ₂ O ₂ | Bz ₂ O ₂ M/l. |
|------------|---------------|------------|---------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| 0 | 0 | 100 | 5,798 | 5,028 | 0,187 |
| 10 | 0,514 | 97,1 | 5,630 | 3,01 | 0,112 |
| 20 | 0,8378 | 95,2 | 5,520 | 1,63 | 0,061 |
| 30 | 1,055 | 94,3 | 5,467 | 0,95 | 0,035 |
| 40 | 1,201 | 93,3 | | 0,556 | 0,020 |
| 50 | 1,318 | 92,6 | | 0,327 | 0,012 |
| 60 | 1,419 | 92 | | 0,196 | 0,007 |

II. Concentration initiale en peroxyde de benzoyle : 2 %.

| | | | | | |
|----|--------|-------|-------|-------|--------|
| 0 | 0 | 100 | 5,798 | 2,008 | 0,0748 |
| 10 | 0,2174 | 98,7 | 5,723 | 1,248 | 0,0464 |
| 20 | 0,4131 | 97,6 | 5,659 | 0,589 | 0,0219 |
| 30 | 0,559 | 96,8 | 5,612 | 0,474 | 0,0176 |
| 40 | 0,6739 | 96,2 | 5,578 | 0,309 | 0,0115 |
| 50 | 0,8261 | 95,75 | 5,552 | 0,175 | 0,0065 |
| 60 | 0,8749 | 95,35 | 5,528 | 0,070 | 0,0026 |

Si on porte en diagramme la vitesse de disparition du monomère en fonction de la vitesse de décomposition du per-

oxyde de benzoyle pour des temps de réaction identiques, on constate l'existence d'une relation linéaire; le rapport $\frac{d(M)}{d(\text{init})}$ est donc une constante (fig. 2). La disparition du monomère est donc directement proportionnelle à la concentration en initiateur, et non à la racine carrée de celle-ci. On remarquera également que les valeurs de ce rapport $\frac{d(M)}{d(\text{init})}$ ne diffèrent que légèrement suivant la concentration initiale en peroxyde de benzoyle, par suite d'une faible décomposition induite de ce dernier.

Un comportement analogue a été signalé précédemment ⁽⁴⁾

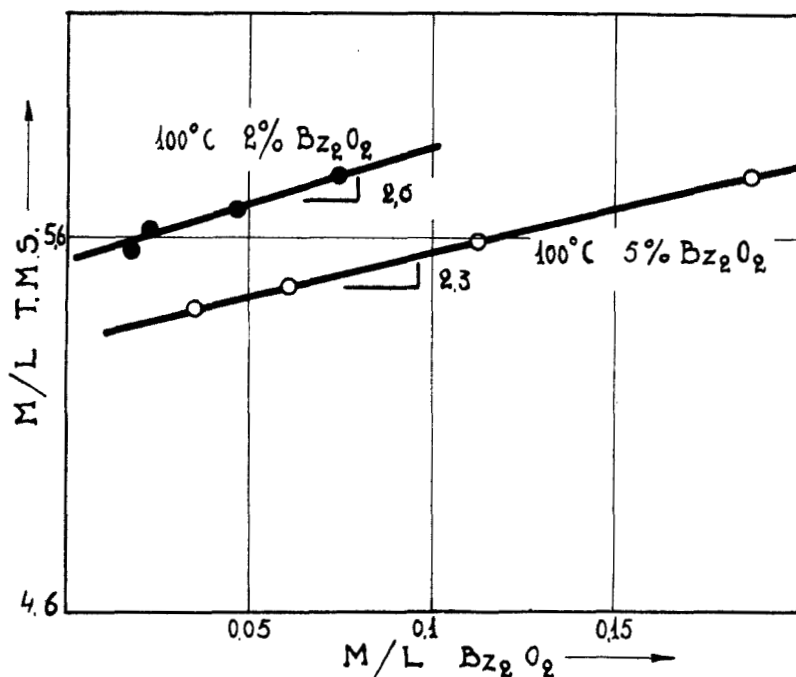


FIG. 2. — Vitesse de polymérisation du vinylmésitylène en fonction de la vitesse de décomposition du peroxyde de benzoyle.

$$\begin{array}{lll} T^{\circ} 100^{\circ} & 2 \% \text{ Bz}_2\text{O}_2 & \frac{d(M)}{d(\text{init})} = 2,6 ; \\ & 5 \% \text{ Bz}_2\text{O}_2 & \frac{d(M)}{d(\text{init})} = 2,2 . \end{array}$$

(⁴) a) BARTLETT, ALTSCHUL, *Journ. Am. Ch. Soc.*, **67**, 812 (1945); b) HART, SMETS, *J. Polym. Sc.*, **5**, 55 (1950); c) SMETS, RECKERS, *Rec. Trav. Ch. P.-B.*, **68**, 939 (1949); d) SMETS, DE HAES, *Bull. Soc. Ch. Belg.*, **59**, 13-33 (1950).

dans la polymérisation de plusieurs monomères; leur mécanisme a fait l'objet d'une publication antérieure de ce laboratoire (^{4d}). Il s'interprète par un transfert de chaîne désactivant qui entraîne la formation de radicaux relativement stabilisés, auxquels de (nouvelles) molécules de monomère peu réactionnel ne peuvent s'ajouter.

B. Copolymérisation du vinylmésitylène

La copolymérisation du vinylmésitylène a été étudiée avec trois monomères vinyliques, à savoir le méthacrylate de méthyle, l'acrylonitrile et le parachlorostyrène. Tous les essais ont été effectués en solution benzénique, à une concentration

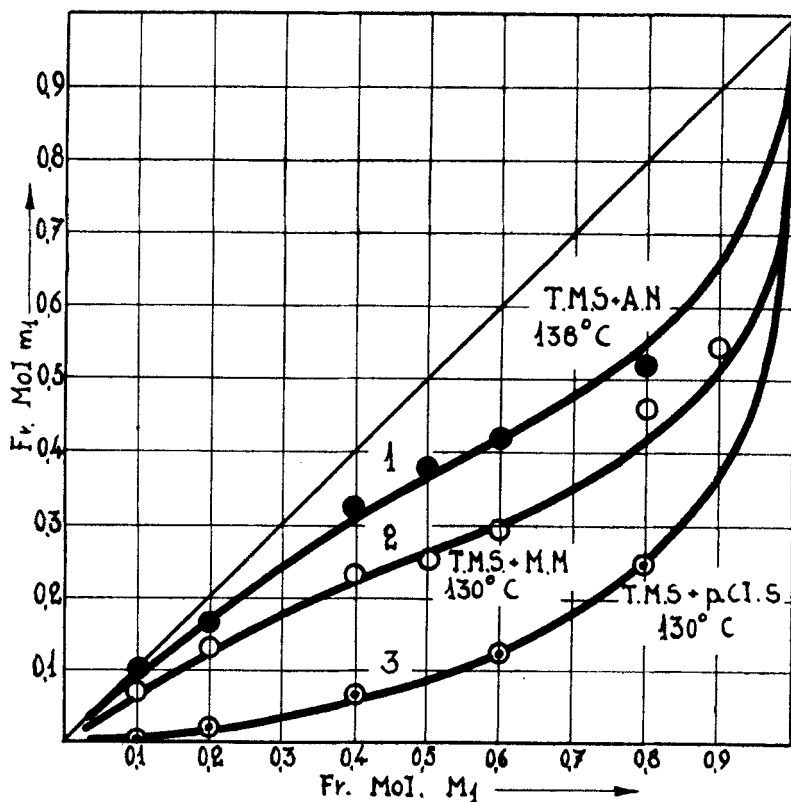


FIG. 3. — Courbes de copolymérisation du vinylmésitylène (T. M. S.) avec l'acrylonitrile (A. N.), le méthacrylate de méthyle (M. M.) et le p.chlorostyrène (p.Cl. S.).

totale en monomères de 2 moles/litre en présence de 1 % de peroxyde de benzoyle par rapport au poids total des monomères. Les résultats expérimentaux sont reproduits dans la partie expérimentale de ce travail. Les courbes correspondantes de copolymérisation sont reproduites dans la figure 3; dans celle-ci, M_1 et m_1 représentent respectivement les fractions molaires en vinylmésitylène dans le mélange de départ et dans le copolymère final.

Les paramètres caractéristiques r_1 et r_2 des systèmes vinylmésitylène-méthacrylate de méthyle et vinylmésitylène-para-chlorostyrène ont été calculés au départ de l'équation différentielle de Alfrey-Price; vu les rendements élevés, obtenus au cours des copolymérisations du système vinylmésitylène-acrylonitrile, les paramètres correspondants ont été calculés dans ce cas par approximation graphique au départ de l'équation intégrée de Mayo-Lewis.

Le comportement particulier du vinylmésitylène nous a également incité à évaluer les valeurs de r_1 et r_2 à deux températures différentes pour le système vinylmésitylène-méthacrylate de méthyle. Dans le tableau ci-dessous, nous avons réuni toutes les valeurs obtenues.

Copolymérisation du vinylmésitylène avec certains monomères vinyliques.

| M_1 | M_2 | T°C | r_1 | r_2 |
|-----------------|---------------|------|------------------|-------------------|
| Vinylmésitylène | Acrylonitrile | 138° | $0,16 \pm 0,02$ | $0,98 \pm 0,02$ |
| Vinylmésitylène | p.Cl-styrène | 130° | 0,06 | 10 |
| Vinylmésitylène | Méthacr.Me | 130° | $0,05 \pm 0,01$ | $1,6 \pm 0,3$ |
| Vinylmésitylène | Méthacr.Me | 85° | 0,08 | 1,4 |
| Styrène | Méthacr.Me | 131° | $0,59 \pm 0,026$ | $0,536 \pm 0,026$ |
| Styrène | Méthacr.Me | 60° | $0,52 \pm 0,026$ | $0,46 \pm 0,026$ |

Les valeurs de r_1 et r_2 seront discutées plus loin. Remarquons toutefois que le coefficient thermique des r_1 et r_2 dans le cas du styrène.

C. Vitesses de copolymérisation

Le mécanisme de transfert de chaîne désactivant au cours de la polymérisation du vinylmésitylène suppose que le monomère est trop peu réactionnel pour s'additionner à des radicaux stabilisés. On peut toutefois se demander si un méca-

nisme semblable prévaut encore dans le cas où le vinylmésitylène copolymérise avec d'autres monomères vinyliques, dont la soudure vinylique est beaucoup plus réactionnelle.

En vue de répondre à cette question, nous avons soumis le vinylmésitylène à la copolymérisation avec chacun des trois monomères précédents, à savoir l'acrylonitrile, le méthacrylate de méthyle et le parachlorostyrène dans deux séries d'expériences successives. Dans chacune de celles-ci, le rapport molaire des monomères a été gardé constant à savoir à 1 mole $M_1/4$ moles M_2 et 4 $M_1/1$ M_2 ; la concentration en peroxyde de benzoyle a été modifiée systématiquement. Les vitesses de copolymérisation ont été suivies gravimétriquement; les poids moléculaires des copolymères obtenus ont été mesurés par cryoscopie, vu leurs valeurs relativement faibles. La température de copolymérisation a été maintenue constante au thermostat à 130° au cours de toutes ces expériences. Les résultats sont reproduits dans les tableaux ci-dessous.

Copolymérisation du vinylmésitylène (M_1) et du méthacrylate de méthyle (M_2).

Série A : $\frac{4(M_1)}{(M_2)}$ temps de réaction : 100 minutes T° 130° C

Série B : $\frac{(M_1)}{4(M_2)}$ temps de réaction : 4 minutes T° 130° C

Solvant : benzène.

| Série A | % Bz ₂ O ₂ | M/L Bz ₂ O ₂ | V _{br} en % polym./min. | P. M. | % en poids en (M_2) | P |
|------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------|----------------------------|-------|
| | 1,25 | 0,01766 | 0,0794 | 1237 | 41,9 | 10,10 |
| | 1,0 | 0,01413 | 0,0724 | 1396 | 41,9 | 11,40 |
| | 0,75 | 0,01060 | 0,0624 | 1633 | 41,9 | 13,34 |
| | 0,50 | 0,00707 | 0,0528 | 1804 | 41,9 | 14,67 |
| Série B | 1,0 | 0,01128 | 2,04 | 1511 | 81,5 | 14,22 |
| (^a) | 0,75 | 0,00846 | 1,88 | — | 81,5 | |
| | 0,50 | 0,00564 | 1,51 | — | 81,5 | |
| | 0,25 | 0,00282 | 1,14 | 1650 | 81,5 | 15,53 |

(^a) Les poids moléculaires de la série B sont douteux; ils n'ont pu être repris par manque de substance.

*Copolymérisation du vinylmésitylène (M₁)
et de l'acrylonitrile (M₂)*

Série A : $\frac{4(M_1)}{(M_2)}$ temps de réaction : 125 minutes T° 130° C

Série B : $\frac{(M_1)}{4(M_2)}$ temps de réaction : 5 minutes T° 130° C

Solvant : benzène.

| Série A | % Bz ₂ O ₂ | M/l. Bz ₂ O ₂ | V _{br} en % polym./min. | P. M. | % en poids en (M ₂) | P |
|---------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|-------|
| | 1,0 | 0,01315 | 0,065 | 1708 | 25 | 16,77 |
| | 0,75 | 0,00987 | 0,057 | 2020 | 25 | 19,9 |
| | 0,50 | 0,00658 | 0,0512 | 2317 | 25 | 22,82 |
| | 0,25 | 0,00329 | 0,0329 | 2913 | 25 | 28,73 |
| Série B | 1,25 | 0,009245 | 2,713 | (^b) 2671 | 60 | |
| | 1,0 | 0,007396 | 2,514 | 2991 | 60 | |
| | 0,75 | 0,005598 | 2,222 | 3065 | 60 | |
| | 0,50 | 0,003698 | 1,679 | 3974 | 60 | |

(^b) Les poids moléculaires de la série B dans le système vinylmésitylène-acrylonitrile n'ont pu être déterminés cryoscopiquement, par suite du manque de solubilité des copolymères. Leur viscosité a été déterminée dans la diméthylformamide; la relation suivante a été appliquée :

$$(\eta) = 1.75 \times 10^{-3} \cdot M^{0.66},$$

*Copolymérisation du vinylmésitylène (M₁)
et du p.chlorostyrène (M₂)*

Série A : $\frac{4(M_1)}{(M_2)}$ temps de réaction : 120 minutes T° 130° C

Série B : $\frac{(M_1)}{4(M_2)}$ temps de réaction : 6 minutes T° 130° C

Solvant : benzène.

| | % Bz ₂ O ₂ | M/l. Bz ₂ O ₂ | V _{br} en % polym./min | P.M. | % en poids en (M ₂) | P |
|---------|----------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------|------------------------------------|-------|
| Série A | 1,5 | 0,02239 | 0,043 | 1155 | 80 | 8,25 |
| | 1,25 | 0,01866 | 0,040 | 1154 | 80 | 8,25 |
| | 1 | 0,01493 | 0,036 | 1282 | 80 | 9,15 |
| | 0,75 | 0,01119 | 0,032 | 1539 | 80 | 11,0 |
| Série B | 1,25 | 0,01807 | 3,25 | 2664 | 98,5 | 19,21 |
| | 1 | 0,01446 | 2,81 | 2863 | 98,5 | 20,65 |
| | 0,75 | 0,01084 | 2,456 | 3164 | 98,5 | 24,98 |
| | 0,50 | 0,00723 | 2,02 | 3608 | 98,5 | 26,03 |

Dans chacune des séries d'expériences, les vitesses de copolymérisation sont approximativement proportionnelles à la racine carrée en initiateur. En portant dans un diagramme logarithmique les valeurs de ces vitesses en regard de la concentration initiale en initiateur on trouve les valeurs suivantes :

| Système de monomères | Série | $\log V_{br}/\log (\text{init})$ | $\log P/\log (\text{init})$ |
|---|-------|----------------------------------|-----------------------------|
| Vinylmésitylène-méthacrylate de méthyle | A | 0,45 | — 0,37 |
| | B | 0,45 | |
| Vinylmésitylène-acrylonitrile | A | 0,5 | — 0,33 |
| | B | 0,54 | — 0,24 |
| Vinylmésitylène-p. chlorostyrène | A | 0,45 | — 0,43 |
| | B | 0,52 | — 0,33 |

Au cours de ces expériences, les radicaux stabilisés, issus du vinylmésitylène, peuvent donc s'additionner aisément les monomères étrangers présents; il n'y a donc plus de transfert de chaîne désactivant au cours de ces copolymérisations. Les vitesses de réaction suivent donc la cinétique habituelle des polymérisations, en ce qui concerne l'ordre de la réaction par rapport à la concentration en initiateur. L'équation cinétique, déduite récemment ⁽⁵⁾ pour expliquer le comportement de l' α -méthylstyrène, s'applique également à nos expériences actuelles.

$$V_{br} = - \frac{d(M_1 + M_2)}{dt} = [(k_p + 2k_t)(M_1) + k_p(M_2)] \sqrt{\frac{k_i}{k_r}} (\text{init})$$

où (M_1) et (M_2) expriment les concentrations molaires des monomères

k_p , et k_{p_2} les constantes de vitesses de propagation;
 k_t la constante de vitesse de transfert de chaîne sur le vinylmésitylène;

k_i et k_r respectivement les constantes de vitesses de décomposition du peroxyde de benzoyle et de rupture de chaîne;

(init) la concentration initiale en initiateur.

La dépendance du degré de polymérisation en fonction de la concentration en initiateur indique, par contre, l'importance des réactions de transfert de chaînes sur le vinylmésitylène; on sait en effet que :

$$\frac{1}{P} = \text{const} (\text{init})^{\frac{1}{2}} + \frac{k_t(M_1)}{k_{p_2}(M_1) + k_p(M_2)} = \text{const} (\text{init})^{\frac{1}{2}} + K,$$

⁽⁵⁾ SMETS, DE HAES, *loc cit.*

De cette équation il résulte que, pour une composition identique du mélange de monomères de départ, l'inverse du degré de polymérisation fournit, en fonction de la racine carrée de la concentration en initiateur, une droite, dont l'extrapolation à l'ordonnée donne la valeur de K_t . Il n'y a donc pas de relation linéaire simple entre le degré de polymérisation et

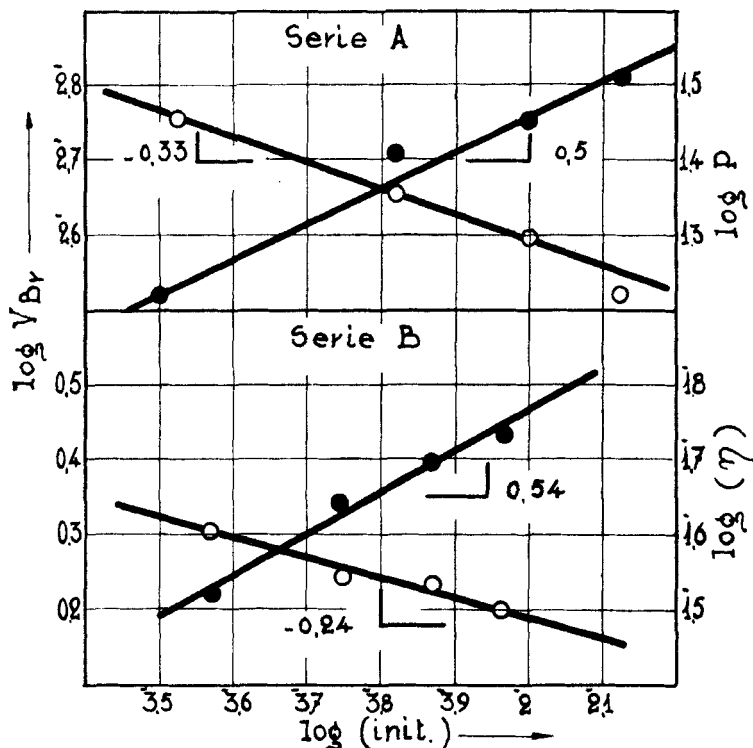


FIG. 4. — Copolymérisation du vinylmésitylène avec l'acrylonitrile. Influence de la concentration initiale du peroxyde de benzoyle sur la vitesse et le degré de polymérisation.

Série A : 4 moles vinylmésitylène/1 mole acrylonitrile.

Série B : 1 mole vinylmésitylène/4 moles acrylonitrile.

la racine carrée en initiateur (voir tableau précédent) (fig. 4).

Aux dépens des valeurs expérimentales de K_t , on peut d'ailleurs obtenir graphiquement les valeurs de $\frac{k_t}{k_{p_1}}$, c'est-à-dire le rapport des constantes de vitesse du transfert de chaîne et d'addition du vinylmésitylène. Les résultats sont rassem-

blés dans le tableau suivant, nous y avons adjoint les valeurs trouvées précédemment dans le cas de l' α -méthylstyrène.

| Systèmes des monomères | $\frac{M_1}{M_2}$ | $K_t \cdot 10^3$ | $\frac{k_t}{k_p} \cdot 10^3$ |
|---|-------------------|------------------|------------------------------|
| Vinylmésitylène-p. chlorostyrène . . . | $\frac{1}{4}$ | 1,5 | 3,7 |
| | $\frac{4}{4}$ | 3,4 | |
| | $\frac{1}{1}$ | 0,65 | |
| Vinylmésitylène-acrylonitrile . . . | $\frac{1}{4}$ | 1,4 | 1,5 |
| | $\frac{4}{4}$ | | |
| | $\frac{1}{1}$ | | |
| Vinylmésitylène-méthacrylate de méthyle | $\frac{1}{4}$ | 1,7 | |
| α -Méthylstyrène-p.chlorostyrène . . . | $\frac{1}{4}$ | 1,8 | 6,25 |
| | $\frac{4}{4}$ | | |
| | $\frac{1}{1}$ | | |
| α -Méthylstyrène-acrylonitrile . . . | $\frac{1}{4}$ | 0,2 | |
| | $\frac{4}{4}$ | 2,2 | |
| | $\frac{1}{1}$ | | |
| α -Méthylstyrène-méthacrylate de méthyle | $\frac{4}{1}$ | 5,5 | |

L'importance des réactions de transfert de chaînes est donc très considérable au cours des réactions de copolymérisations; elle est du même ordre de grandeur que celle de l' α -méthylstyrène.

Il y a lieu de remarquer que pour le système vinylmésitylène-acrylonitrile la température de copolymérisation de 130° C est une température minimum, si on désire obtenir une vitesse de réaction proportionnelle à la racine carrée de la concentration en initiateur. Des essais effectués dans les mêmes conditions de concentration à 100° C et 85° C ont démontré que l'insolubilité des copolymères formés entraîne une vitesse de copolymérisation beaucoup trop élevée; on l'attribue à la précipitation colloïdale des chaînes en croissance. Les réactions de rupture de chaînes sont considérablement inhibées par la viscosité des particules visqueuses; à partir de 130°, cet effet secondaire est éliminé (part. expériment.).

En conclusion, l'étude des vitesses de copolymérisation du vinylmésitylène avec le parachlorostyrène, le méthacrylate de méthyle et l'acrylonitrile, montre que les radicaux issus du vinylmésitylène peuvent s'additionner normalement à d'autres monomères plus réactionnels; les réactions de rupture de chaînes sont dans ce cas dues à des réactions de désac-

livation réciproque, soit par disproportionnement soit par addition.

Interprétation des résultats

Le comportement particulier du vinylmésitylène au cours de sa polymérisation en bloc et l'importance des réactions de transfert de chaîne auxquels ce monomère donne lieu, supposent une réactivité restreinte de la double soudure vinylique et une stabilité relative des radicaux, auxquels le vinylmésitylène donne naissance. C'est en effet à ces deux facteurs que l'on attribue les réactions de dégradation de chaîne observées au cours de la polymérisation; ils entraînent ainsi une vitesse de réaction proportionnelle à la première puissance de la concentration en initiateur; ce sont eux également qui engendrent la formation de copolymères de poids moléculaires très faibles.

1° La réactivité restreinte de la double soudure vinylique peut aisément s'interpréter par l'influence stérique qu'exercent les deux groupes méthyles en ortho-ortho' sur la double soudure. Leur présence empêche la coplanéité de celle-ci avec le noyau benzénique et diminue considérablement l'effet de conjugaison auquel on s'attendrait s'il n'y avait aucun empêchement stérique.

Dans la figure ci-dessous nous avons représenté la formule plane du vinylmésitylène et celle de l' α -méthylstyrène (fig. 5 et 6).

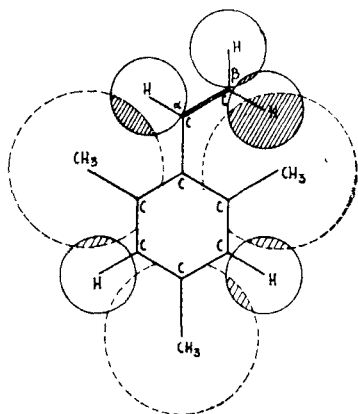


FIG. 5. — Vinylmésitylène.

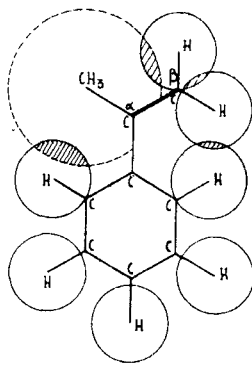


FIG. 6. — α -méthylstyrène.

L'effet stérique est sensiblement équivalent dans les deux cas en ce qui concerne les substituants portés par le carbone en α ; il est, par contre, beaucoup plus prononcé au niveau du carbone situé en β dans le cas du vinylmésitylène. L'angle de rotation minimum pour éviter cet empêchement stérique peut être évalué à 60° ; de ce fait, l'effet de la conjugaison des groupes benzénique et vinylique doit être considérablement abaissé. Cette interprétation est confirmée par la comparaison des spectres infra-rouges du styrène et du vinylmésitylène (*).

| Bandes | Styrène (fréquences) | Vinylmésitylène (fréquences) | $\Delta\mu$ |
|------------------|----------------------|------------------------------|-------------|
| Déformation | 909 | 919 | — 0,14 |
| C—H double soud. | 989 | 995 | — 0,07 |
| Phényl conjugué | 1578 | très faible | |
| Phényl | 1600 | 1605 | |
| C::C | 1632 | 1623 | + 0,03 |

Ces mesures sont entièrement concordantes avec les résultats récemment publiés par Buck, Coles, Kennedy et Morton (6).

L'analyse spectrométrique dans l'infra-rouge confirme ainsi heureusement les conclusions obtenues au départ de mesures de moments dipolaires, de spectres d'absorption dans l'ultra-violet, et des vitesses de réaction (7).

Nos essais de copolymérisation permettent d'ailleurs d'évaluer approximativement la valeur de la réactivité de la double soudure vinylique, grâce à l'application de la formule semi-quantitative d'Alfrey-Price. La proportionnalité des vitesses de copolymérisation à la racine carrée de la concentration en initiateur permet de supposer la validité de cette relation. Celle-ci évalue la valeur de la polarité de la double soudure (e) ainsi que la réactivité du monomère (Q) à partir des deux paramètres expérimentaux, déterminés précédemment. On a en effet

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_1 - e_2)} \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2(e_1 - e_2)}$$

d'où on obtient :

$$e = \pm \sqrt{-2,303 \log(r_1 r_2)}.$$

(*) Les mesures ont été effectuées au moyen du spectromètre infra-rouge Perkin-Elmer, instrument mis à notre disposition par l'I. R. S. I. A.

(6) *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2389.

(7) M. S. J. DEWAR, *The electronic theory of Organic Chemistry*, Oxford, Univ. Press, 1949.

Les valeurs de la polarité et de la réactivité du méthacrylate de méthyle et du parachlorostyrène sont données dans la littérature. Nous n'avons pu utiliser les données correspondantes à l'acrylonitrile, les valeurs de la littérature étant trop divergentes ⁽⁸⁾. Le calcul nous a fourni les valeurs suivantes :

| Monomère | Q | e | Monomère de comparaison |
|-----------------------------------|--------|---------|-------------------------|
| Styrène | 1 | - 0,8 | Monomère de référence |
| Méthacrylate de Me ⁽⁹⁾ | 0,74 | + 0,4 | Styrène |
| p. chlorostyrène ⁽¹⁰⁾ | 0,88 | - 0,3 | Styrène |
| | (1,20) | - 0,6 | Méthacrylate de méthyle |
| Vinylmésitylène | 0,29 | - 1,08 | Méthacrylate de méthyle |
| | 0,18 | - 1,014 | p.Cl-styrène |

On trouve donc que la polarité négative du vinylmésitylène est plus accentuée que celle du styrène, ce qui est conforme au caractère électrodonneur des trois groupes méthyles.

La réactivité, par contre, est sensiblement égale au cinquième de celle du styrène; sans doute, les deux valeurs trouvées (0,29 et 0,18) sont-elles assez divergentes. Ce fait est toutefois général, et est dû à la nature du monomère de comparaison utilisé; à l'égard de ce dernier certains facteurs de sélectivité se manifestent (voir p.chlorostyrène, tableau précédent) dont l'explication quantitative n'a pas été donnée à ce jour.

On remarquera, enfin, que l'abaissement considérable de la réactivité du monomère, dû à l'introduction de deux groupes méthyles en ortho-ortho', maintient toutefois cette réactivité à une valeur, qui dépasse encore largement celle du chlorure (0,045) ou de l'acétate de vinyle (0,02).

En conclusion, nos expériences de polymérisation en bloc du vinylmésitylène et les mesures des vitesses de copolymérisation de ce dernier avec d'autres monomères vinyliques confirment l'existence d'un effet stérique considérable, qui entraîne une diminution très nette de la réactivité du groupe vinylique; cet effet a pu être mis en évidence par analyse spectrométrique infra-rouge.

2° Le second facteur important dans les réactions de polymérisation du vinylmésitylène, consiste dans la formation de radicaux relativement stabilisés au départ de ce dernier. A ceux-ci, un monomère peu réactionnel tel le vinylmésitylène

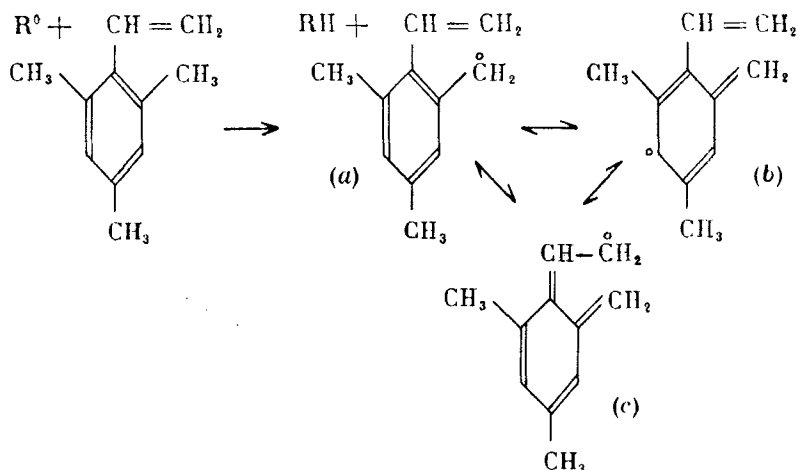
⁽⁸⁾ F. R. MAYO, Ch. WALLING, *Chemical Reviews*, **46**, 191-287 (1950).

⁽⁹⁾ LEWIS, WALLING, CUMMINGS, BRIGGS, MAYO, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1519 (1948).

⁽¹⁰⁾ WALLING, BRIGGS, WOLFSTIRN, MAYO, *ibid.*, **70**, 1537 (1948).

ne peut s'additionner; il en résulte un transfert de chaîne désactivant.

On peut admettre pour expliquer ce second aspect du vinylmésitylène, que ce monomère donne lieu à des réactions de transfert par la labilité de l'hydrogène en α par rapport au noyau benzénique, suivant le schéma :



Cette labilité de l'hydrogène en α , qui est d'ailleurs une propriété bien connue du toluène, est probablement exaltée par la présence des deux groupes méthyles supplémentaires. Le radical ainsi formé est de nature benzylique et jouit donc d'une énergie de résonance de 25 Kcal approximativement. La valeur trouvée antérieurement pour la réactivité du monomère ne permet d'ailleurs pas d'exclure une forme limite du type c; la contribution partielle de celle-ci doit provoquer une augmentation de stabilisation par conjugaison.

Notons enfin, que dans un travail récent Alfrey a déterminé la réactivité du pentachlorostyrène et a trouvé pour celle-ci une valeur de 0,2 également; on sait que l'effet stérique d'un atome de chlore est sensiblement égal à celui provoqué par un groupe méthyle. Il en résulte que cette substitution en ortho, tout en diminuant appréciablement la réactivité de la fonction vinylique, n'exclut pas une certaine énergie de conjugaison partielle ⁽¹¹⁾.

⁽¹¹⁾ T. ALFREY, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3255 (1949).

Partie expérimentale

Préparation des monomères

Le *p*-chlorostyrène a été préparé par réduction de la *p*-chloroacétophénone d'après la méthode de Meerwein-Ponndorf, suivie de la déshydratation du carbinol par distillation en présence de pyrogallol et de quelques gouttes d'acide sulfurique. Les rendements s'élèvent à 70-75 %.

Le vinylmésitylène a été préparé par synthèse magnésienne au départ de bromo-mésitylène et d'acétaldéhyde; le dérivé magnésien est décomposé par addition d'acide chlorhydrique 2 N. Après extraction à l'éther, le (2-4-6-triméthyl-phényl)-méthylcarbinol a été rectifié sous vide. Eb. : 123-125°/8 mm Hg ou 132-134°/16 mm Hg. F° : 30° C environ. Le produit peut également être purifié par cristallisation de la solution étherée et se présente alors sous forme de grands cristaux incolores. Le rendement de cette synthèse comporte 60-65 %.

Ce carbinol a été déshydraté par distillation sous vide, en présence de faibles quantités d'acide sulfurique concentré. L'addition de pyrogallol est inutile, par suite de la stabilité du monomère dans ces conditions. Eb : 84°/10 mm Hg et 91-92°/15 mm Hg. n_{20}^D : 1,5320.

L'acrylonitrile et le méthacrylate de méthyle sont des produits commerciaux, stabilisés sur pyrogallol.

Purification des monomères

Avant leur emploi, tous les monomères ont été distillés sous pression réduite, en présence d'un courant d'azote purifié. Au préalable, le pyrogallol éventuellement présent a été éliminé par trois lavages successifs à une solution diluée de soude caustique.

Tous les essais ont été faits en ampoules scellées sous atmosphère d'azote purifié.

Précipitation et purification des polymères

Le précipitant utilisé pour les polymères et copolymères était le méthanol pur, ou un mélange méthanol-eau à volumes égaux. Les précipités ont été redissous dans le benzène ou la butanone et reprécipités.

Les copolymères vinylmésitylène-acrylonitrile, dont la teneur en acrylonitrile dépasse 35 %, sont insolubles et précipitent durant leur formation. Ils ont été uniquement purifiés par lavage abondant et répété au méthanol.

Copolymérisations du vinylmésitylène (M_1)

Déterminations des paramètres r_1 et r_2

a) Avec le méthacrylate de méthyle (M_2)

Cette copolymérisation a été effectuée à 85° C et à 130° C en solution $\frac{2 \text{ M}}{\text{L}}$ la concentration en peroxyde de benzoyle était de 0,5 % Bz_2O_2 par rapport au poids des monomères $\left(\frac{0,0101 \text{ M}}{\text{L}} \right)$.

| | Fractions molaires dans le mélange de départ | | Temps | Rdt. | % M ₂ dans le copolym. | Fractions molaires dans le copolymère | |
|------------|--|----------------|-------|--------|--------------------------------------|--|-------------------|
| | M ₁ | M ₂ | | | | (m ₁) | (m ₂) |
| T°: 85° C | 0,1 | 0,9 | 35' | 6,30 | 86,5 | 0,097 | 0,903 |
| | 0,2 | 0,8 | 60' | 9,34 | 78,8 | 0,156 | 0,844 |
| | | | | | 80,82 | 0,130 | 0,87 |
| | 0,4 | 0,6 | 75' | 6,86 | 68,2 | 0,242 | 0,758 |
| | 0,5 | 0,5 | 95' | 5,28 | 61,6 | 0,299 | 0,701 |
| | 0,6 | 0,4 | 300' | 6,70 | 52,3 | 0,384 | 0,616 |
| | 0,8 | 0,2 | 94 h. | 9,52 | 39,4 | 0,513 | 0,487 |
| | | | | | 41,88 | 0,49 | 0,51 |
| T°: 130° C | 0,9 | 0,1 | 94 h. | traces | | | |
| | 0,1 | 0,9 | 10' | 17,49 | 90,9 | 0,075 | 0,925 |
| | 0,2 | 0,8 | 15' | 8,51 | 81,5 | 0,135 | 0,865 |
| | 0,4 | 0,6 | 62' | 10,47 | 69 | 0,236 | 0,764 |
| | 0,5 | 0,5 | 80' | 8,78 | 66,3 | 0,253 | 0,747 |
| | 0,6 | 0,4 | 100' | 9,87 | 62,1 | 0,295 | 0,705 |
| | 0,8 | 0,2 | 120' | 4,38 | 44 | 0,466 | 0,534 |
| | 0,9 | 0,1 | 120' | 1,45 | (36,1) | (0,548) | (0,452) |

b) Avec l'acrylonitrile (M₂)

Copolymérisation menée à 138° C; concentration en monomères $\frac{2 \text{ M}}{\text{L}}$ concentration en peroxyde de benzoyle 1 % par rapport aux monomères.

| Fract. molaires dans le mélange de départ | | Temps | Rendement | % M ₂ dans le copolymère | Fractions molaires dans le copolymère | |
|---|----------------|-------|-----------|--|--|----------------|
| M ₁ | M ₂ | | | | m ₂ | m ₂ |
| 0,1 | 0,9 | 45' | 20,2 | 75,75 | 0,105 | 0,895 |
| 0,2 | 0,8 | 60' | 19,9 | 64,08 | 0,169 | 0,83 |
| 0,4 | 0,6 | 70' | 19,95 | 42,57 | 0,328 | 0,671 |
| 0,5 | 0,5 | 79' | 17,58 | 37,05 | 0,381 | 0,618 |
| 0,6 | 0,4 | 88' | 13,78 | 33,34 | 0,42 | 0,58 |
| 0,8 | 0,2 | 107' | 5,63 | 25,07 | 0,52 | 0,48 |
| 0,9 | 0,1 | 125' | 2,19 | (22,69) | (0,552) | (0,448) |

c) Avec le parachlorostyrène (M₂)

Copolymérisation à 130° C. Concentration molaire totale en monomères $\frac{2 \text{ M}}{\text{L}}$. Concentration molaire en peroxyde de benzoyle : $\frac{0,0234 \text{ M}}{\text{L}}$.

| Fract. molaires dans le mélange de départ | | Temps | Rendement | % M ₂ dans le copolymère | Fractions molaires dans le copolymère | |
|---|----------------|-------|-----------|--|--|----------------|
| M ₁ | M ₂ | | | | m ₁ | m ₂ |
| 0,9 | 0,1 | 210' | trace | | | |
| 0,8 | 0,2 | 83' | 3,11 | 80,1 | 0,25 | 0,75 |
| 0,6 | 0,4 | 78' | 8,45 | 91,2 | 0,125 | 0,875 |
| 0,5 | 0,5 | 72' | 11,63 | | | |
| 0,4 | 0,6 | 66' | 15,30 | 94,7 | 0,07 | 0,93 |
| 0,2 | 0,8 | 32' | 11,42 | 98,5 | 0,02 | 0,98 |
| 0,1 | 0,9 | 25' | 13,46 | 99,9 | 0,005 | 0,995 |

d) *Dosages*

Les copolymères acrylonitrile-vinylmésitylène ont été dosés par la détermination d'azote par la méthode Kjeldahl.

Les copolymères avec le méthacrylate de méthyle et le p.chlorostyrène ont été dosés par spectrométrie infra-rouge; les bandes de référence utilisées ont été respectivement la bande $C=O$ ($5,78 \mu$) et la bande du chlore du p.chlorostyrène ($9,13 \mu$).

Détermination du peroxyde de benzoyle

La vitesse de disparition du peroxyde de benzoyle a été uniquement suivie au cours de la polymérisation en bloc du vinylmésitylène. L'échantillon est refroidi brusquement, et dilué dans le benzène. Après addition du double volume d'acide acétique, on ajoute $0,5 \text{ cm}^3$ de solution KI 50 %. Après un temps de réaction de 15 minutes à l'obscurité, l'iode libéré est titré au thiosulfate $\frac{N}{40}$.

Poids moléculaires des polymères et copolymères

Cette détermination a été faite cryoscopiquement dans le benzène anhydre, déthiophéné. Les copolymères, contenant plus de 35 % d'acrylonitrile sont insolubles dans tous les solvants usuels; leur viscosité a été déterminée dans la diméthylformamide, fraîchement distillée.

Les mesures de *vitesse de polymérisation* ont été effectuées dilatométriquement à 100°C ; les vitesses de copolymérisation ont été suivies gravimétriquement.

Dans le cas des copolymérisations avec l'acrylonitrile, dans les proportions 1 mole vinylmésitylène/4 moles acrylonitrile, la température de 130°C est une température minimum, si on désire éviter l'influence de la viscosité des particules colloïdales qui précipitent. Ce comportement se retrouve d'ailleurs dans le cas de l'acrylonitrile 4 M/L. Les résultats des essais sont renseignés ci-dessous.

A. Copolymérisation vinylmésitylène-acrylonitrile $T^\circ 100^\circ \text{C}$; temps de réaction 5 minutes. 29,8 g monomères totaux/100 cm^3 .

B. Copolymérisation vinylmésitylène-acrylonitrile $T^\circ 85^\circ \text{C}$; temps de réaction 75 minutes. 29,8 g monomères totaux/100 cm^3 .

C. Polymérisation acrylonitrile en solution 4 M/ à 85°C .

D. Polymérisation acrylonitrile en solution 4 M/L à 130°C .

| | Rdt. % | V _{br} | % Bz ₂ O ₂ | M/l. Bz ₂ O ₂ | log V _{br} /log (init) |
|----|--------|-----------------|----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| A. | 38,26 | 0,51 | 1,558 | 0,01152 | 0,8 |
| | 28,77 | 0,383 | 1,169 | 0,00864 | |
| | 22,40 | 0,300 | 0,779 | 0,005764 | |
| | 6,70 | 0,090 | 0,39 | 0,002882 | |
| B. | 12,57 | 0,177 | 1,25 | 0,009245 | 1,8 à 2 |
| | 7 | 0,0986 | 1 | 0,00739 | |
| | 5,58 | 0,0786 | 0,75 | 0,005598 | |
| | 1,95 | 0,0275 | 0,5 | 0,0037 | |
| C. | 19,0 | 1,266 | 1 | 0,00876 | 1,06 |
| | 15,44 | 1,0293 | 0,75 | 0,00657 | |
| | 10,14 | 0,67 6 | 0,5 | 0,00438 | |
| | 4,24 | 0,2827 | 0,25 | 0,0022 | |
| D. | 23,46 | 9,34 | 1 | 0,00876 | 0,47 |
| | 21,60 | 8,46 | 0,75 | 0,00657 | |
| | 17,21 | 6,884 | 0,50 | 0,00438 | |
| | 13,12 | 5,248 | 0,25 | 0,0022 | |

*
* *

Les auteurs remercient M^{lle} de Wilde, d^r sc., pour les analyses spectrométriques infra-rouges.

UNIVERSITEIT TE LEUVEN,
Laboratorium voor
Macromoleculaire Scheikunde.