

Copolymérisation radicalaire du méthyl-4 styrène avec le méthacrylate de méthyle ou l'acrylonitrile. Détermination des rapports de réactivité

Dar Jong Lin, Alain Petit*, Jean Néel

Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire, C.N.R.S.-U.A. 494,
E.N.S.I.C.-I.N.P.L., 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cedex, France

(Date de réception: 9 juillet 1986)

SUMMARY:

4-Methylstyrene (S) was copolymerized with methyl methacrylate (M) or acrylonitrile (A) in benzene or *N,N*-dimethylformamide solution, respectively. The reactions were carried out at 50 °C, using 2,2'-azoisobutyronitrile as free-radical initiator. The copolymer compositions were determined from oxygen (SM) or nitrogen (SA) analysis, 100 MHz ¹H NMR, and 25 MHz ¹³C NMR spectra. These methods lead to the same results. Data plotted according to the Kelen-Tüdös (K-T) procedure indicate that the copolymerization of S with M can be adequately described by the terminal-unit model. The corresponding reactivity ratios ($r_S = 0,46 \pm 0,02$ and $r_M = 0,35 \pm 0,02$) were in good agreement with literature values and conform with the *Q*, *e*-scheme. On the other hand, the K-T plot for copolymerization of the SA system indicates deviations from the terminal model ($r_S = 0,27 \pm 0,02$ and $r_A = 0,10 \pm 0,01$) in the S- and A-rich regions. This departure was interpreted in terms of penultimate effects on the reactivity of the S- and A-ended radicals. The values of the corresponding reactivity ratios were as follows: $r_{SS} = 0,18 \pm 0,03$, $r_{AS} = 0,34 \pm 0,04$, $r_{AA} = 0,06 \pm 0,01$, and $r_{SA} = 0,13 \pm 0,01$. The theoretical curve of copolymer composition versus monomer feed, calculated with these parameters, is in excellent agreement with the experimental data. This finding shows that, on the basis of the composition data alone, the penultimate model provides an appropriate description of the copolymerization of S and A.

Introduction

La plupart des travaux sur la copolymérisation radicalaire ont eu pour objectif la détermination des rapports de réactivité r_1 et r_2 caractérisant chacun des monomères M_1 et M_2 . Ces paramètres cinétiques qui ont été tabulés¹⁻³, représentent les rapports entre les constantes de vitesse d' homo- et de copolymérisation pour chaque macroradical. Ils suffisent en principe à prévoir la composition chimique et la microstructure du copolymère à partir de la composition initiale en monomères⁴.

La précision avec laquelle ces deux paramètres sont calculés influe directement sur la fiabilité de ces prévisions et plusieurs articles ont été consacrés à cette question⁵⁻⁸. Ils sont généralement déterminés en appliquant aux données expérimentales (compositions chimiques des mélanges de monomères et des copolymères formés à faible taux de conversion) l'équation de Mayo-Lewis⁹ qui postule que la réactivité de la chaîne en croissance ne dépend que de la nature de son extrémité active (modèle à effet terminal). Ce schéma cinétique permet en effet de décrire de façon satisfaisante le comportement de nombreux couples de monomères. Toutefois s'il n'y a pas parfaite adéquation entre ce modèle et le système étudié, il peut en résulter des prévisions aberrantes concernant notamment la microstructure des copolymères. C'est souvent le cas lorsque l'un des monomères contient un groupe très polaire (par exemple l'acrylonitrile¹⁰⁻¹⁹) et l'écart qui peut être dû à diverses causes^{20, 21}) et généralement interprété en envisageant une influence de l'unité pénultième ou même antépénultième^{4, 22, 23}) sur la réactivité de l'extrémité radicalaire.

Si l'on désire étudier de très près ce phénomène sur la base de la composition chimique du polymère, il est nécessaire de faire des mesures très précises, notamment dans les régions extrêmes de l'intervalle de composition des mélanges générateurs. Cependant cette démarche ne permet pas toujours de pouvoir choisir définitivement entre modèle terminal et pénultième (ou autres) qui généralement prédisent des compositions chimiques très voisines dont l'écart est à la limite de la précision des mesures. Il convient alors d'examiner la distribution des séquences fréquemment accessible par résonance magnétique nucléaire du proton (^1H NMR) ou du carbone ^{13}C (^{13}C NMR)^{20, 24-26} et de confronter les observations expérimentales aux prévisions faites dans les différents modèles cinétiques à partir des valeurs trouvées pour les rapports de réactivité. Il est bien connu que la microstructure est beaucoup plus sensible que la composition chimique à un écart au modèle de Mayo-Lewis¹².

Nous avons étudié la copolymérisation radicalaire du méthyl-4 styrène (S) avec le méthacrylate de méthyle (M) ou l'acrylonitrile (A), systèmes pour lesquels on ne possède que des données succinctes^{1, 27, 28}, afin de les comparer aux couples homologues à base de styrène qui forment les copolymères les plus classiques et les plus représentatifs étudiés dans la littérature^{1, 2}. Ce mémoire rapporte les résultats obtenus à partir de la composition des copolymères, mesurée par analyse des éléments (oxygène ou azote) et par ^1H NMR et ^{13}C NMR. Nous en avons déduit le modèle de copolymérisation le mieux adapté pour décrire le comportement de chacun des ces couples.

Partie expérimentale

2.1 Copolymères

Les solvants de polymérisation, benzène et *N,N*-diméthylformamide (DMF) (Merck ou Janssen Chimica, qualité pour la spectroscopie) ont été distillés sur CaH_2 et sous argon. Tous les monomères, de pureté supérieure à 99% (méthyl-4 styrène (S) et méthacrylate de méthyle (M): Fluka, A: Janssen Chimica) ont subi un traitement analogue puis ont été stockés à froid (-20°C) sous argon. Ils ont été redistillés sur paroi froide, juste avant utilisation, pour éliminer les éventuels oligomères. L'amorceur (azo-2,2' isobutyronitrile: AIBN) a été recristallisé deux fois dans le méthanol, séché sous vide à température ambiante et conservé à -20°C .

Les copolymérisations ont été conduites à 50°C sous agitation, dans des ampoules scellées sous haut vide ($< 10^{-4}$ mmHg), jusqu'à des taux de conversion de 5 à 10%, avec le benzène comme solvant pour les couples SM et le *N,N*-diméthylformamide (DMF) pour les mélanges SA. Le rapport molaire AIBN/monomères a été ajusté à 0,002 et la concentration initiale en monomères à 3 mol/l (SM) ou à 4 mol/l (SA). La composition molaire des mélanges générateurs a varié de 0,05 à 0,95 pour SM et de 0,025 à 0,975 pour SA.

Les copolymères ont été isolés par précipitation au méthanol, séchés, redissous dans le chloroforme (ou le DMF pour les copolymères SA contenant plus de 60 mol-% de motifs A), filtrés sur membrane microporeuse (Sartorius, $0,2\ \mu\text{m}$) puis reprécipités dans le méthanol. Ils ont été finalement séchés sous vide, à 60°C , jusqu'à poids constant.

2.2 Méthodes

La composition chimique des échantillons a été déterminée par trois méthodes:

(a) Microanalyse élémentaire de l'oxygène (SM) ou de l'azote (SA); dosages effectués par le Service Central de Microanalyse du CNRS.

(b) ^1H NMR sur un appareil Jeol FX-100 à 100 MHz; spectres enregistrés à température ambiante, à partir de solutions dans le deutérochloroforme (CDCl_3) ou le diméthylsulfoxyde deutérié ($\text{DMSO}-d_6$), selon la solubilité des échantillons, à la concentration de $0,05\ \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$.

(c) ^{13}C NMR sur un spectromètre Jeol FX-100 à 25 MHz; mêmes échantillons qu'en ^1H NMR mais avec des concentrations comprises entre 0,1 et 0,2 g · ml $^{-1}$; spectres enregistrés en découplage «large bande» avec suppression de l'effet Overhauser (résolution digitale 0,01 ppm, angle d'impulsion 90° (15 μ s), intervalle entre impulsions 15 s).

Dans les deux techniques de NMR, les déplacements chimiques sont rapportés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) et l'exploitation quantitative des spectres a été faite par intégration des pics de résonance.

Résultats et discussion

3.1 Composition des copolymères

Les compositions $P_1(\text{S})$ en motifs S, déterminées par les trois méthodes énoncées précédemment, sont rassemblées dans le Tab. 1 et le Tab. 2.

Les spectres ^1H NMR et ^{13}C NMR de quelques copolymères sont représentés sur les Figs. 1 à 4, ainsi que, pour comparaison, ceux des homopolymères correspondants.

L'attribution des pics a été faite sur la base de l'évolution des profils spectraux en fonction de la composition en monomères incorporés et des résultats publiés sur des systèmes proches^{25, 26, 28-36}. Celle-ci sera détaillée dans de prochains mémoires traitant de la microstructure des copolymères.

Tab. 1. Composition chimique des copolymères radicalaires méthyl-4 styrène (S)/méthacrylate de méthyle (M) déterminée par analyse élémentaire (dosage de l'oxygène) et résonance magnétique nucléaire (^1H et ^{13}C)

Echantillon	F_S^0 ^{a)}	R ^{b)}	$P_1(\text{S})$ ^{c)}				
			analyse élémentaire	^1H NMR	^{13}C NMR		moyenne ^{d)}
					Eq. (3) ^{e)}	Eq. (4) ^{f)}	
SM-1	0,062	0,053	0,139	0,142	0,156	0,136	0,143
SM-2	0,098	0,073	0,189	0,194	0,215	0,185	0,196
SM-3	0,211	0,084	0,324	0,330	0,339	0,323	0,329
SM-4	0,298	0,065	0,390	0,388	0,385	0,375	0,3845
SM-5	0,416	0,064	0,460	0,469	0,474	0,465	0,467
SM-6	0,514	0,055	0,513	0,539	0,526	0,520	0,5245
SM-7	0,603	0,070	0,574	0,604	0,589	0,578	0,586
SM-8	0,701	0,062	0,635	0,672	0,644	0,640	0,648
SM-9	0,806	0,061	0,722	0,739	0,736	0,725	0,7305
SM-10	0,903	0,062	0,862	0,855	0,825	0,844	0,8465
SM-11	0,956	0,067	0,901	0,930	0,908	0,916	0,914

^{a)} Fraction molaire initiale de S dans le mélange générateur.

^{b)} Taux de conversion en poids.

^{c)} Fraction molaire de motifs S dans le copolymère.

^{d)} Moyenne des valeurs fournies par les quatre méthodes d'évaluation de $P_1(\text{S})$.

^{e)} Valeur obtenue par l'Eq. (3).

^{f)} Valeur obtenue par l'Eq. (4).

Tab. 2. Composition chimique des copolymères radicalaires méthyl-4 styrène (S)/acrylonitrile (A) déterminée par analyse élémentaire (dosage de l'azote) et résonance magnétique nucléaire (^1H et ^{13}C)

Echantillon	F_S^0 ^{a)}	R ^{b)}	P_1 (S) ^{c)}				
			analyse élémen- taire	^1H NMR	^{13}C NMR		moyenne ^{d)}
					Eq. (5) ^{e)}	Eq. (6) ^{f)}	
SA-1	0,0255	0,048	0,201	0,184	0,193	0,185	0,191
SA-2	0,049	0,065	0,274	0,259	0,268	0,266	0,267
SA-3	0,101	0,074	0,357	0,352	0,358	0,352	0,355
SA-4	0,203	0,108	0,428	0,436	0,429	0,441	0,4335
SA-5	0,303	0,089	0,474	0,466	0,495	0,453	0,472
SA-6	0,390	0,107	0,503	0,494	0,505	0,503	0,501
SA-7	0,499	0,072	0,538	0,531	0,558	0,536	0,541
SA-8	0,607	0,099	0,574	0,564	0,574	0,570	0,5705
SA-9	0,702	0,100	0,616	0,593	0,637	0,616	0,6155
SA-10	0,803	0,084	0,661	0,662	0,679	0,675	0,669
SA-11	0,898	0,097	0,746	0,734	0,757	0,751	0,747
SA-12	0,951	0,063	0,841	0,824	0,858	0,823	0,8365
SA-13	0,975	0,060	0,900	0,882	0,921	0,924	0,907

a) Fraction molaire initiale de S dans le mélange générateur.

b) Taux de conversion en poids.

c) Fraction molaire de motifs S dans le copolymère.

d) Moyenne des valeurs fournies par les quatre méthodes d'évaluation de P_1 (S).

e) Valeur obtenue par l'Eq. (5).

f) Valeur obtenue par l'Eq. (6).

En ^1H NMR (Figs. 1 et 3), la résolution est trop médiocre pour autoriser une évaluation précise, par intégration, des proportions relatives des deux unités S, M ou S, A par comparaison des aires de deux pics bien séparés, respectivement, associés à chacune d'elles. On peut cependant atteindre la composition des copolymères en comparant les aires des signaux correspondant à des groupements protoniques bien individualisés tels qu'indiqués sur les Figs. 1 et 3.

Si l'on note H_a et H_p (Figs. 1 et 3) les aires cumulées correspondant respectivement aux protons aromatiques (6–7,5 ppm) et paraffiniques (0–3,8 ppm), on peut écrire:

$$H_p/H_a = \frac{8[1 - P_1(S)] + 6P_1(S)}{4P_1(S)} \quad \text{pour le système SM}$$

$$\text{soit } P_1(S) = \frac{4}{1 + 2H_p/H_a} \quad (1)$$

$$\text{et } H_p/H_a = \frac{6P_1(S) + 3[1 - P_1(S)]}{4P_1(S)} \quad \text{pour le système SA}$$

$$\text{soit } P_1(S) = \frac{3}{4H_p/H_a - 3} \quad (2)$$

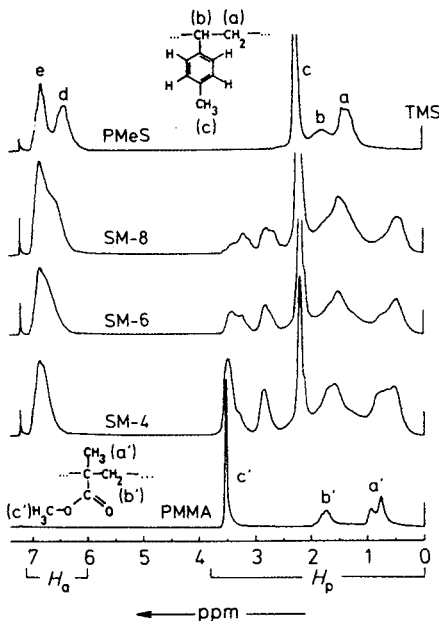


Fig. 1.

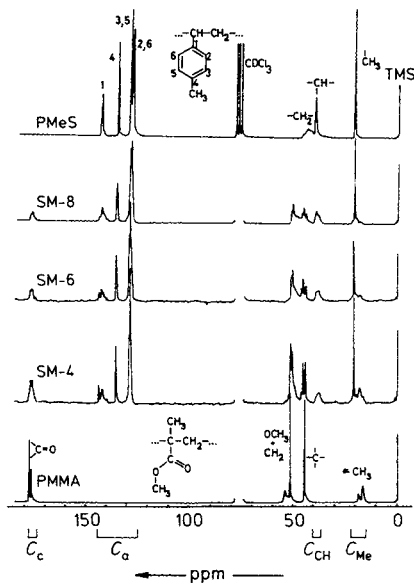


Fig. 2.

Fig. 1. Spectres ^1H NMR, à 100 MHz dans CDCl_3 , du poly(méthyl-4 styrène) (PMeS), du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et de copolymères méthyl-4 styrène (S)/méthacrylate de méthyle (M). Taux de méthyl-4 styrène dans les copolymères: SM-8 67,2 mol-%, SM-6 53,9 mol-%, SM-4 38,8 mol-%. H_p (0–3,8 ppm) et H_a (6–7,1 ppm): aires des résonances des protons paraffiniques et aromatiques, respectivement. (TMS: tétraméthylsilane)

Fig. 2. Spectres ^{13}C NMR, à 25 MHz dans CDCl_3 , du poly(méthyl-4 styrène) (PMeS), du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et de copolymères méthyl-4 styrène (S)/méthacrylate de méthyle (M). Taux de méthyl-4 styrène dans les copolymères: SM-8 64,2 mol-%, SM-6 52,3 mol-%, SM-4 38,0 mol-%. C_{Me} (15–22 ppm), C_{CH} (37–40 ppm), C_a (125–144 ppm) et C_c (174–178 ppm): aires des résonances des carbones CH_3 des motifs S et M, CH de S, aromatiques de S et $\text{C}=\text{O}$ de M, respectivement. (TMS: tétraméthylsilane)

Des raisonnements analogues peuvent être développés en considérant les spectres ^{13}C NMR qui, contrairement aux tracés obtenus en ^1H NMR, offrent plusieurs voies pour déterminer la composition des échantillons étudiés. A partir des notations précisées sur les Figs. 2 et 4, on aboutit aux expressions suivantes pour le système SM:

$$P_1(\text{S}) = \frac{1}{1 + 6C_c/C_a} \quad (3)$$

ou
$$P_1(\text{S}) = \frac{C_{\text{CH}}}{C_{\text{Me}}} \quad (4)$$

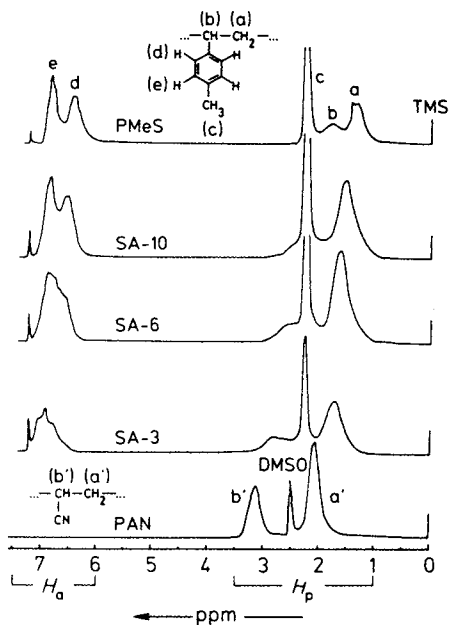


Fig. 3.

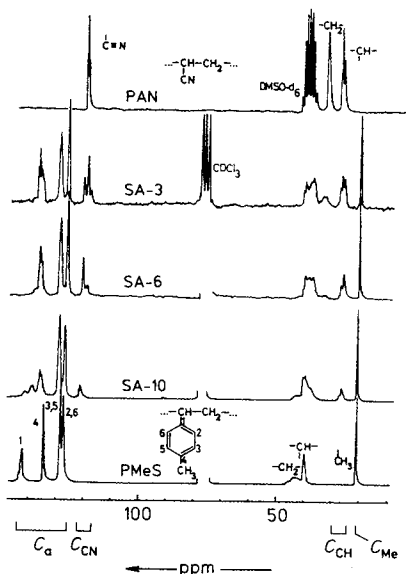


Fig. 4.

Fig. 3. Spectres ^1H NMR, à 100 MHz dans CDCl_3 , du poly(méthyl-4 styrène) (PMeS), de copolymères méthyl-4 styrène (S)/acrylonitrile (A) et, dans $\text{DMSO}-d_6$, du polyacrylonitrile (PAN). Taux de méthyl-4 styrène dans les copolymères: SA-3 35,2 mol-%, SA-6 49,4 mol-%, SM-10 66,2 mol-%. H_p (1–3,5 ppm) et H_a (6–7,5 ppm): aires des résonances des protons paraffiniques et aromatiques, respectivement. (TMS: tétraméthylsilane)

Fig. 4. Spectres ^{13}C NMR, à 25 MHz dans CDCl_3 , du poly(méthyl-4 styrène) (PMeS), de copolymères méthyl-4 styrène(S)/acrylonitrile (A) et, dans $\text{DMSO}-d_6$, du polyacrylonitrile (PAN). Taux de méthyl-4 styrène dans les copolymères: SA-3 35,5 mol-%, SA-6 50,4 mol-%, SA-10 67,7 mol-%. C_{Me} (21 ppm), C_{CH} (26,4–28,8 ppm), C_{CN} (118–122 ppm) et C_a (127–143,5 ppm): aires des résonances des carbones CH_3 des motifs S, CH de A, $\text{C}\equiv\text{N}$ de A et aromatiques de S, respectivement

et pour les copolymères SA:

$$P_1(\text{S}) = \frac{1}{1 + 6C_{\text{CH}}/C_a} \quad (5)$$

$$\text{ou } P_1(\text{S}) = \frac{1}{1 + C_{\text{CH}}/C_{\text{Me}}} \quad (6)$$

Tous ces procédés d'évaluation (analyse élémentaire, ^1H NMR et ^{13}C NMR conduisent à des résultats très voisins (Tab. 1 et Tab. 2) qui nous autorisent à utiliser les valeurs moyennes pour la suite.

3.2 Rapports de réactivité

Selon le modèle cinétique de Mayo-Lewis⁹⁾ décrivant un processus de copolymérisation à effet terminal, la composition chimique du copolymère qui se forme instantanément à partir des monomères M_1 et M_2 s'exprime par l'équation:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (7)$$

où les valeurs entre parenthèses sont les concentrations des espèces et où r_1 et r_2 sont les rapports de réactivité associés aux monomères M_1 et M_2 . Plusieurs méthodes de calcul ont été proposées sur la base d'une linéarisation de la relation de Mayo-Lewis³⁷⁻³⁹⁾. Nous avons quant à nous utilisé celle préconisée par Kelen et Tüdös³⁹⁾:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (8)$$

dans laquelle $\eta = \frac{x(y-1)}{\alpha y + x^2}$, $\xi = \frac{x^2}{\alpha y + x^2}$, $x = \frac{[M_1]}{[M_2]}$, $y = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$

et où α est une constante positive arbitraire que l'on choisit de façon à répartir au mieux les points expérimentaux sur l'échelle des ξ ($0 < \xi < 1$). Sa valeur est généralement prise égale au produit $[(x^2/y)_{\max} (x^2/y)_{\min}]^{0.5}$ dont les deux facteurs sont respectivement égaux aux valeurs maximale et minimale du rapport x^2/y . L'examen du diagramme ainsi obtenu permet d'apprécier pleinement si la distribution des relevés expérimentaux est parfaitement linéaire et de s'assurer ainsi que le processus d'incorporation est déterminé par le seul effet terminal.

La relation de Mayo-Lewis⁷⁾ n'est applicable en toute rigueur qu'à l'instant initial, c'est-à-dire à taux de conversion nul. En dehors de ce cas limite, on devrait utiliser la forme intégrée de cette relation^{9, 20)}, en particulier pour les couples associant des monomères de réactivité très différente pour lesquels il se produit une dérive importante de la composition initiale de la charge, même à faible taux de conversion. En fait si ce dernier est inférieur à 20%, la relation précédente (Eq. (7)) reste applicable²⁰⁾ en substituant aux concentrations initiales $[M_1]_0$ et $[M_2]_0$, les valeurs moyennes $[\bar{M}_1]$ et $[\bar{M}_2]$ entre concentrations initiales et finales $[M_1]_f$ et $[M_2]_f$ définies par:

$$[\bar{M}_1] = \frac{[M_1]_0 + [M_1]_f}{2} \quad \text{et} \quad [\bar{M}_2] = \frac{[M_2]_0 + [M_2]_f}{2} \quad (9)$$

Nous avons donc introduit dans la relation de Kelen-Tüdös (Eq. (8)) la valeur:

$$x = \frac{[\bar{M}_1]}{[\bar{M}_2]} = \frac{\bar{F}_1}{1 - \bar{F}_1} \quad (10)$$

où \bar{F}_1 , valeur moyenne de la fraction molaire du monomère M_1 dans le mélange s'exprime par le rapport^{6, 40)}:

$$\bar{F}_1 = \frac{2F_1^0 - w[P_1(M_1) + F_1^0]}{2(1 - w)} \quad (11)$$

Dans cette expression, w , fraction molaire de monomères consommés dans la réaction est reliée au rendement pondéral R (Tab. 1 et Tab. 2), aux masses moléculaires μ_1 et μ_2 des deux monomères, à la fraction molaire initiale F_1^0 et au taux $P_1(M_1)$ de motifs M_1 contenus dans le copolymère par:

$$w = R \frac{\mu_1 F_1^0 + \mu_2 (1 - F_1^0)}{\mu_1 P_1(M_1) + \mu_2 [1 - P_1(M_1)]} \quad (12)$$

3.2.1 Système méthyl-4 styrène/méthacrylate de méthyle (SM)

En appliquant l'Eq. (8) de Kelen-Tüdös avec $S \triangleq 1$ et $M \triangleq 2$, aux valeurs moyennes indiquées dans le Tab. 1, on a obtenu un tracé rectiligne (Fig. 5) dont le positionnement par la méthode des moindres carrés a conduit aux rapports de réactivité rassemblés dans le Tab. 3.

Tab. 3. Rapports de réactivité r pour la copolymérisation radicalaire du méthyl-4 styrène (S) avec le méthacrylate de méthyle (M)

Auteurs	r_S	r_M	Réf.
Lin et al.	0,46 \pm 0,02	0,35 \pm 0,02	présent travail ^{a)}
Walling et al.	0,44 \pm 0,02	0,405 \pm 0,025	27)
Ito et al.	0,35 \pm 0,10	0,43 \pm 0,08	28)
Schéma Q, e	0,44	0,335	42) b)
Leicht et Fuhrmann	0,501 \pm 0,031	0,472 \pm 0,031	43) c)

a) Intervalle de confiance à 95% déterminé selon la méthode décrite dans la réf. ⁴¹⁾.

b) Valeurs déduites de l'application du schéma Q, e ($Q_S = 1,270$, $Q_M = 0,740$, $e_S = -0,980$, $e_M = 0,400$).

c) Couple styrène (S)/méthacrylate de méthyle (M).

On observe un bon accord avec les valeurs antérieurement rapportées^{27, 28)} et avec celles qui découlent de l'application du schéma Q, e d'Alfrey-Price⁴²⁾.

L'excellente linéarité du diagramme de la Fig. 5 sur tout l'intervalle de composition exploré montre que l'incorporation de ces deux monomères est déterminée par le seul effet terminal. Il en résulte que les points expérimentaux sont bien superposés sur la courbe d'incorporation théorique (Fig. 6) obtenue en substituant dans la formule de Mayo-Lewis (Eq. (7)) les concentrations par les fractions molaires. On note l'existence d'une concentration « azéotropique » ($F_S^{az} = 0,548$) pour laquelle le copolymère formé a la composition du mélange générateur.

Les résultats publiés récemment par Leicht et Fuhrmann⁴³⁾ au sujet du système styrène/méthacrylate de méthyle (Tab. 3) révèlent une grande similitude de comportement du styrène et du méthyl-4 styrène vis-à-vis du méthacrylate de méthyle. On constate toutefois que le second présente une tendance plus affirmée à former des enchaînements alternés ($r_S \cdot r_M = 0,161$ pour S = méthyl-4 styrène et $r_S \cdot r_M = 0,236$ pour S = styrène). Ce fait est sans doute à relier au rôle électro-donneur du groupe méthyle du méthyl-4 styrène qui accroît la réactivité des extrémités radicalaires styryle

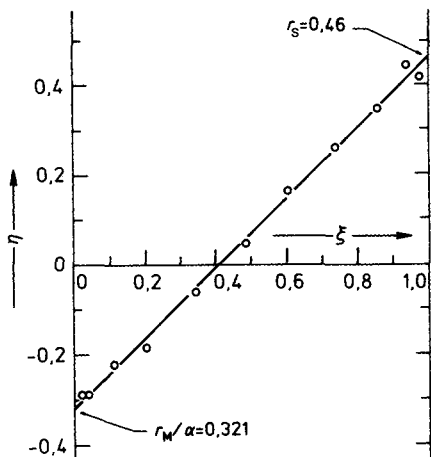


Fig. 5.

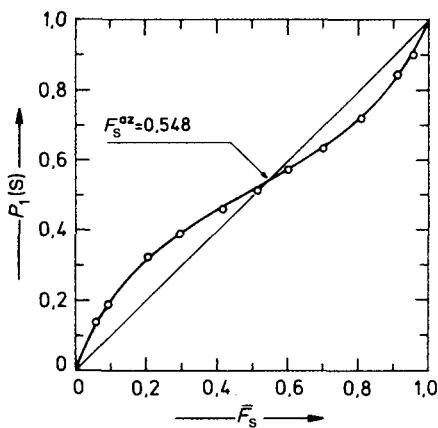


Fig. 6.

Fig. 5. Diagramme de Kelen-Tüdös pour la copolymérisation radicalaire du couple méthyl-4 styrène(S)/méthacrylate de méthyle (M). Constante de l'équation de Kelen-Tüdös (Eq. (8)): $\alpha = 1,076$

Fig. 6. Variation de la fraction molaire $P_1(S)$ de motifs méthyl-4 styrène (S) incorporés dans les copolymères radicalaires méthyl-4 styrène(S)/méthacrylate de méthyle (M) en fonction du taux molaire moyen F_S de méthyl-4 styrène contenu dans les mélanges générateurs. (○): Données expérimentales. (—): Courbe théorique pour le modèle à effet terminal calculée avec $r_S = 0,46$ et $r_M = 0,35$. F_S^{az} : composition azéotropique

correspondantes vis-à-vis d'un monomère attracteur d'électrons comme le méthacrylate de méthyle.

3.2.2 Système méthyl-4 styrène/acrylonitrile (SA)

Le traitement des données expérimentales par le schéma précédent (avec $S \triangleq 1$ et $A \triangleq 2$) fournit des points qui s'écartent de la droite dans les régions extrêmes de l'intervalle de variation de ζ (Fig. 7) situées en dehors du domaine de composition 0,15–0,7 en monomère S. Dans la partie linéaire cependant, on peut estimer des valeurs apparentes des rapports de réactivité (Tab. 4) qui sont assez proches de celles rapportées dans la littérature¹⁾.

L'écart à la linéarité pour les compositions extrêmes indique que le modèle à effet terminal n'est pas satisfaisant et que l'on peut envisager, comme dans le cas du couple styrène/acrylonitrile^{10–14, 18, 19)}, une influence du motif en position pénultième sur la réactivité de l'extrémité active de la chaîne. Dans ce cas l'équation de copolymérisation devient²²⁾:

$$y = \frac{1 + r_{21} x (r_{11} x + 1) / (r_{21} x + 1)}{1 + (r_{12} / x) (r_{22} / x + 1) / (r_{12} / x + 1)} \quad (13)$$

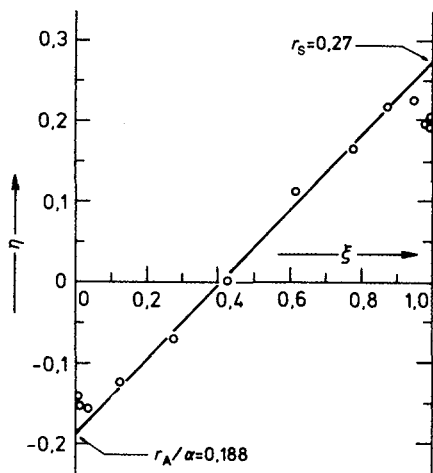


Fig. 7. Diagramme de Kelen-Tüdös pour la copolymérisation radicalaire du couple méthyl-4 styrène(S)/acrylonitrile (A). Constante de l'équation de Kelen-Tüdös (Eq. (8)): $\alpha = 0,518$

Dans cette expression, les quatre rapports de réactivité r_{ij} traduisent l'amplitude de l'effet pénultième en décrivant l'aptitude d'une extrémité radicalaire M_{ij} à réagir préférentiellement avec l'un ou l'autre des monomères M_i ou M_j .

Cette équation ne peut être linéarisée sous sa forme générale (Eq. (13)). Pour déterminer les quatre constantes cinétiques (r_{ij}) nous avons utilisé la méthode itérative décrite antérieurement par Guyot et Guillot^(13, 14). Les résultats obtenus en traitant ainsi les valeurs moyennes des données expérimentales fournies par dosage de l'azote et NMR (Tab. 2) sont rassemblés dans le Tab. 4. Ces constantes cinétiques, toutes très inférieures à l'unité, montrent que le copolymère qui se forme présente une tendance spontanée à l'alternance des deux résidus plus importante que celle des copolymères SM. Cette différence est naturelle puisque le pouvoir électro-attracteur de l'acrylonitrile est beaucoup plus affirmé que celui de l'ester méthacrylique (dans l'échelle de Alfrey-Price, les polarités qui caractérisent les deux monomères sont respectivement $e_A = 1,20$ et $e_M = 0,400$ ⁽¹⁾).

Ce procédé d'estimation des rapports de réactivité, fondé sur l'évolution de la composition du copolymère nécessite, comme il l'a déjà été rapporté, des mesures très précises^(12, 20). Les résultats analytiques que nous avons obtenus par dosage de l'azote et NMR sont à ce point de vue très satisfaisants. En effet, les valeurs numériques des rapports de réactivité, que nous en avons déduits, conduisent à une courbe d'incorporation théorique sur laquelle se superposent très exactement les relevés expérimentaux (Fig. 8). L'écart avec le diagramme théorique calculé pour un modèle à effet terminal est faible mais néanmoins significatif.

Nos observations coïncident avec les conclusions que Hill et al. ont récemment avancées à l'issue d'expériences effectuées sur le couple apparenté styrène/acrylo-

Tab. 4. Rapports de réactivité r pour la copolymérisation radicalaire du méthyl-4 styrène (S) avec l'acrylonitrile (A)

Auteurs	Terminal		Pénultième				Réf.
	r_S	r_A	r_{SS}	r_{AS}	r_{AA}	r_{SA}	
Lin et al.	$0,27 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,04$	$0,06 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$	présent travail ^{a)}
Young	$0,33 \pm 0,1$	$0,05 \pm 0,02$	—	—	—	—	1)
Hill et al.	0,331	0,053	0,229	0,634	0,039	0,091	18) b)

a) Intervalle de confiance à 95% déterminé selon la méthode décrite dans la réf. 41).

b) Couple styrène (S)/acrylonitrile (A).

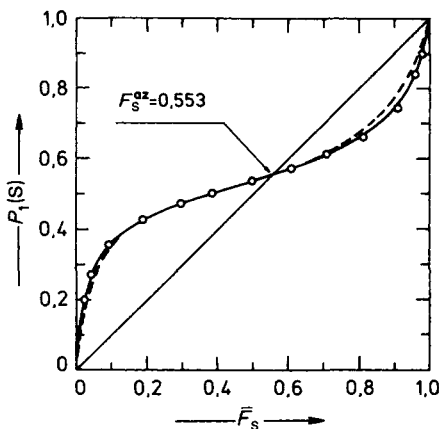


Fig. 8. Variation de la fraction molaire $P_1(S)$ de motifs méthyl-4 styrène (S) incorporés dans les copolymères radicalaires méthyl-4 styrène(S)/acrylonitrile (A) en fonction du taux molaire moyen \bar{F}_S de méthyl-4 styrène contenu dans les mélanges générateurs. (○): Données expérimentales. (—): Modèle à effet pénultième: $r_{SS} = 0,18$, $r_{AS} = 0,34$, $r_{AA} = 0,06$ et $r_{SA} = 0,13$. (---): Modèle à effet terminal: $r_S = 0,27$ et $r_A = 0,10$. F_S^{az} : composition azéotrope

nitrile¹⁸⁾. Ils ont en effet démontré, en confrontant la distribution des séquences déterminée par ¹³C NMR à celle prévue dans différents schémas cinétiques, que le modèle à effet pénultième est le mieux adapté pour décrire la copolymérisation de ces deux monomères. Les valeurs des quatre constantes qu'ils ont évaluées ($r_{SS} = 0,229$, $r_{AS} = 0,634$, $r_{AA} = 0,039$, $r_{SA} = 0,091$ où l'indice S correspond au styrène) indiquent que l'affinité d'un macroradical, vis-à-vis d'une molécule d'acrylonitrile, est, quelle que soit la nature de son extrémité active, abaissée d'un facteur voisin de 2,5 si une fonction nitrile est située en position γ du centre radicalaire. Ces résultats concordent bien avec ceux que nous avons obtenus puisque les valeurs trouvées (Tab. 4) montrent que dans le cas du couple méthyl-4 styrène/acrylonitrile, cet effet provoque une réduction de moitié de la réactivité des centres actifs $\dots-S^*$ ou $\dots-A^*$ vis-à-vis du nitrile acrylique. Ce phénomène a été attribué à la répulsion électrostatique entre les groupes nitrile contenus respectivement dans le motif pénultième et le monomère libre, défavorisant l'addition de ce dernier à l'extrémité active⁴⁴⁾.

Bien que nos observations expérimentales puissent être bien décrites par un processus à effet pénultième, nous ne pouvons cependant affirmer définitivement que ce schéma cinétique corresponde effectivement à la réalité. Il est bien connu que l'évolution de la composition du copolymère n'est généralement pas suffisamment sensible au mécanisme de copolymérisation pour servir de preuve déterminante^{12, 20)} et il n'est pas exclu en effet de trouver un autre modèle qui permette également d'interpréter les résultats¹⁸⁾. En revanche, le mécanisme d'incorporation affecte d'une manière beaucoup plus significative la distribution des séquences de monomères dont l'étude qui sera décrite dans un prochain article, a confirmé l'hypothèse d'un processus à effet pénultième pour la copolymérisation du couple méthyl-4 styrène/acrylonitrile.

- 1) L. J. Young: «Copolymerization Reactivity Ratios», in «Polymer Handbook», 2nd edition, édité: J. Brandrup, E. H. Immergut, Wiley, New York 1975
- 2) R. Z. Greenley, *J. Macromol. Sci., Chem.* **14**, 445 (1980)
- 3) F. M. Peng, *J. Macromol. Sci., Chem.* **22**, 1241 (1985)
- 4) K. Ito, Y. Yamashita, *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 2165 (1965)
- 5) P. W. Tidwell, G. A. Mortimer, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* **4**, 281 (1970)
- 6) R. M. Joshi, *J. Macromol. Sci., Chem.* **7**, 1231 (1973)
- 7) R. van der Meer, H. N. Linssen, A. L. German, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **16**, 2915 (1978)
- 8) R. C. Mc Farlane, P. M. Reilly, K. F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **18**, 219 (1980)
- 9) F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1594 (1944)
- 10) W. G. Barb, *J. Polym. Sci.* **11**, 117 (1953)
- 11) G. E. Ham, *J. Polym. Sci.* **14**, 87 (1954)
- 12) M. Berger, I. Kuntz, *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 1687 (1964)
- 13) A. Guyot, J. Guillet, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1**, 793 (1967)
- 14) A. Guyot, J. Guillet, *J. Macromol. Sci., Chem.* **2**, 889 (1968)
- 15) J. Guillet, J. Vialle, A. Guyot, *J. Macromol. Sci., Chem.* **5**, 735 (1971)
- 16) C. Pichot, J. Guillet, A. Guyot, *J. Macromol. Sci., Chem.* **5**, 753 (1971)
- 17) J. Cattiaux, T. Suzuki, H. J. Harwood, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* **34**, 1 (1978)
- 18) D. J. T. Hill, J. H. O'Donnell, P. W. O'Sullivan, *Macromolecules* **15**, 960 (1982)
- 19) S. A. Jones, G. S. Prementine, D. A. Tirrell, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5275 (1985)
- 20) J. L. Koenig, «Chemical Microstructure of Polymer Chains», Wiley, New York 1980
- 21) R. E. Cais, R. G. Farmer, D. J. T. Hill, J. H. O'Donnell, *Macromolecules* **12**, 835 (1979)
- 22) E. Merz, T. Alfrey, G. J. Goldfinger, *J. Polym. Sci.* **1**, 75 (1946)
- 23) G. E. Ham, «Copolymerization», High Polymers, edited by G. E. Ham, Wiley, New York 1964, vol. 28, p. 1
- 24) J. Schaefer, *Top. Carbon-13 NMR Spectrosc.* **1**, 149 (1974)
- 25) J. C. Randall, «Polymer Sequence Determination Carbon-13 NMR Method», Academic Press, New York 1977
- 26) F. A. Bovey, «Chain Structure and Conformation of Macromolecules», Academic Press, New York 1982
- 27) C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1537 (1948)
- 28) K. Ito, S. Iwase, K. Umehara, Y. Yamashita, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1**, 891 (1967)
- 29) J. J. Uebel, F. J. Dinan, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **21**, 1773 (1983)
- 30) J. J. Uebel, F. J. Dinan, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **21**, 2427 (1983)
- 31) T. Kawamura, T. Uryu, K. Matsuzaki, *Makromol. Chem.* **183**, 125 (1982)
- 32) A. R. Katritzky, A. Smith, D. E. Weiss, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*: **1974**, 1547
- 33) B. K. Patnaik, A. Takahashi, N. G. Gaylord, *J. Macromol. Sci., Chem.* **4**, 143 (1970)
- 34) M. H. Mihailov, S. K. Dirlikov, Z. Georgieva, N. Peeva, M. Panayotova, *Dokl. Bolg. Akad. Nauk* **27**, 1227 (1974)
- 35) C. Pichot, Q. T. Pham, *Makromol. Chem.* **180**, 2359 (1979)
- 36) K. Arita, T. Ohtomo, Y. Tsurumi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **19**, 211 (1981)
- 37) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **5**, 259 (1950)
- 38) A. J. Yezrielev, E. L. Brokhina, Y. S. Roskin, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*: **11**, 1670 (1969)
- 39) T. Kelen, F. Tüdös, *J. Macromol. Sci., Chem.* **9**, 1 (1975)
- 40) S. Prabhakara Rao, S. Ponratnam, S. L. Kapur, P. K. Iyer, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **14**, 513 (1976)
- 41) F. Tüdös, T. Kelen, *J. Macromol. Sci., Chem.* **16**, 1283 (1981)
- 42) T. Alfrey, Jr., C. C. Price, *J. Polym. Sci.* **2**, 101 (1947)
- 43) R. Leicht, J. Fuhrmann, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **21**, 2215 (1983)
- 44) L. J. Young, «Copolymerization», High Polymers, edited by G. E. Ham, Wiley, New York 1964, vol. 28, p. 437