

Synthèse par voie radicalaire de polymères à extrémités hydroxylées, 11^{a)}

Etude de la copolymérisation du méthacrylate de méthyle avec divers acrylates et méthacrylates. Détermination des rapports de réactivité

Jean-Claude Brosse*, Jean-Marie Gauthier, Jean-Claude Lenain

Laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire,
Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S., Université du Maine, Route de Laval,
72017 Le Mans, France

(Date de réception: 7 juin 1982)

SUMMARY:

Methylmethacrylate (MMA) was polymerized in an oxygen or argon atmosphere with butyl or isobutyl acrylates, and butyl, isobutyl, or 2,3-epoxypropyl methacrylates, by hydrogen peroxyde in the presence of ethanol under UV irradiation (254 nm) at room temperature. The reactivity ratios were determined. MMA shows a higher reactivity than its comonomers, in good agreement with the results of the literature, except for isobutyl and 2,3-epoxypropyl methacrylates.

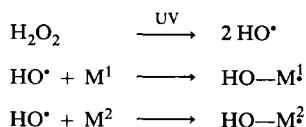
Introduction

L'homopolymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) en utilisant le peroxyde d'hydrogène et le rayonnement UV ($\lambda = 254$ nm) comme amorceur a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études¹⁻⁴⁾. L'homopolymérisation de quelques monomères acryliques a également été étudiée dans les mêmes conditions: il s'agit de l'acrylate de butyle (ABu), de l'acrylate d'isobutyle (AiBu), du méthacrylate de butyle (MABu), du méthacrylate d'isobutyle (MAiBu), du méthacrylate d'époxy-2,3 propyle (glycidyle) (GMA). La vitesse de propagation est beaucoup plus importante lors de l'homopolymérisation des acrylates (ABu, AiBu). Afin de contrôler l'introduction d'unités constitutives autres que le MMA, une étude générale de sa copolymérisation avec chacun des monomères acryliques ci-dessus est décrite.

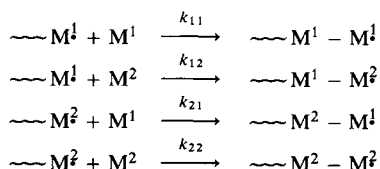
Etude générale de la copolymérisation. Rappels

La réaction d'amorçage s'effectue avec chacun des deux monomères (M^1 et M^2) en présence:

a) Partie 10: cf. ¹⁸⁾.



Quatre réactions de propagation résultent des réactions entre les deux types d'espèce radicalaire et les deux monomères présents dans le milieu.



k_{ij} représente les constantes de vitesse de propagation. Par définition, les rapports de réactivité associés à chacun des deux monomères sont donnés par les relations:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

f_1 représente la fraction molaire du monomère M^1 dans le mélange initial, et F_1 la proportion instantanée de M^1 dans le copolymère; ces valeurs sont reliées entre elles par la relation:

$$F_1 = \frac{(r_1 - 1)f_1^2 + f_1}{(r_1 + r_2 - 2)f_1^2 + 2f_1(1 - r_2) + r_2}$$

Certains auteurs ont proposé des relations reliant f_1 , F_1 et \bar{F}_1 , composition globale (mesurable) du copolymère en monomère M^1 , au taux de conversion α de la réaction de copolymérisation⁵⁻⁷. Dans le présent travail, l'indice 1 se rapportera toujours au MMA, l'indice 2 au comonomère utilisé.

Détermination de la composition des copolymères

La composition des copolymères est déterminée par ^1H NMR à 100 MHz. La résonance du groupement alkoxy de type $\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}$ (où R est différent du proton) des monomères acryliques étudiés est différente de la résonance des protons méthoxy du MMA. L'analyse de ces deux raies de résonance permet de connaître la composition du copolymère formé⁸).

A_1 (Fig. 1) représente l'aire du pic de résonance du groupement méthoxy: elle correspond à 3 protons. A_2 représente l'aire du pic de résonance du groupement alkoxy du MAiBu: elle correspond à 2 protons.

La composition du copolymère obtenu est exprimée en fraction molaire.

Une méthode purement théorique de calcul de la longueur moyenne des séquences a été développée par Harwood et Ritchey⁹. Ces auteurs définissent par les expressions suivantes la vitesse globale à laquelle le monomère est introduit dans le copolymère, et la vitesse d'apparition d'une séquence:

$$\frac{d([M^1] + [M^2])}{dt} = k_{11}[M^1][M^1] + k_{12}[M^1][M^2] + k_{21}[M^2][M^1] + k_{22}[M^2][M^2]$$

$$\frac{dS}{dt} = k_{12}[M^1][M^2] + k_{21}[M^2][M^1]$$

Le «run-number», R , est le nombre de séquences pour 100 motifs constitutifs:

$$R = \frac{dS}{d([M^1] + [M^2])}$$

soit
$$R = \frac{2}{2 + r_1 \frac{f_1}{f_2} + r_2 \frac{f_2}{f_1}}$$

Le pourcentage des différentes liaisons (% liaisons) rencontrées dans le copolymère peut s'écrire en fonction de R :

$$\% \text{ liaisons } M^1-M^2 = R/2$$

$$\% \text{ liaisons } M^2-M^1 = R/2$$

$$\% \text{ liaisons } M^1-M^1 = F_1 - R/2$$

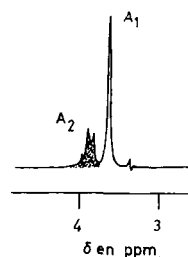
$$\% \text{ liaisons } M^2-M^2 = F_2 - R/2$$

La longueur moyenne d'une séquence de type M^1 ou M^2 s'écrit:

$$\langle M^1 \rangle = 2F_1/R$$

$$\langle M^2 \rangle = 2F_2/R$$

Fig. 1. Spectre ^1H NMR (100 MHz) d'un copolymère méthacrylate de méthyle-méthacrylate d'isobutyle (MMA-MAiBu) 1 : 1 dans l'orthodichlorobenzène à 130 °C. Détermination des aires (A_1 et A_2) des pics de résonance des groupements méthoxy du MMA et alkoxy du MAiBu



Résultats et Discussions

Calcul des rapports de réactivité

Parmi les méthodes de calcul des rapports de réactivité décrites dans la littérature, la méthode de Fineman et Ross⁽¹⁰⁾ est choisie en première approximation. Les résultats montrent une grande variation par rapport aux valeurs obtenues dans la littéra-

ture pour une copolymérisation en masse (Tab. 1). Les variations liées à la dilution doivent être prises en compte. Kelen et Tüdös¹¹⁾, se basant sur l'hypothèse que la valeur réelle des rapports de réactivité de la copolymérisation en solution correspond à une dilution infinie¹²⁾ ont proposé une autre méthode de calcul. Les résultats sont rassemblés dans le Tab. 1 et comparés à ceux donnés dans la littérature¹³⁻¹⁵⁾, ainsi qu'à ceux obtenus par le schéma $Q-e$ d'Alfrey-Price¹⁶⁾. Les méthodes employées étant basées sur des équations différentielles de composition, il est nécessaire de maintenir les taux de conversion des réactions aussi bas que possible.

Tab. 1. Récapitulatif des rapports de réactivité trouvés^{a)}. Comparaison avec les valeurs données dans la littérature (méthode Finneman-Ross) et celles calculées par le schéma $Q-e$

Couple de monomères ^{b)}	Finneman Ross	Kelen Tüdös	Schéma $Q-e$	Littérature (polymérisation en masse)	réf.
MMA-ABu (argon)	$r_1 = 2,45$ $r_2 = 0,08$	$r_1 = 2,75 \pm 0,2$ $r_2 = 0,105 \pm 0,010$	$r_1 = 1,92$ $r_2 = 0,34$	$r_1 = 1,74$ $r_2 = 0,20$	13) 14)
MMA-ABu (air)		$r_1 = 3,0 \pm 0,2$ $r_2 = 0,10 \pm 0,01$	$r_1 = 1,92$ $r_2 = 0,34$		
MMA-MAiBu (argon)		$r_1 = 0,90 \pm 0,03$ $r_2 = 0,49 \pm 0,02$	$r_1 = 0,83$ $r_2 = 1,20$	$r_1 = 0,91$ $r_2 = 1,09$	13) 14)
MMA-MAiBu (air)		$r_1 = 0,77 \pm 0,03$ $r_2 = 0,36 \pm 0,02$	$r_1 = 0,83$ $r_2 = 1,20$		
MMA-MABu (air)	$r_1 = 0,27$ $r_2 = 1,1$		$r_1 = 0,99$ $r_2 = 0,99$	$r_1 = 0,79$ $r_2 = 1,27$	13) 14)
MMA-AiBu (argon)		$r_1 = 3,7 \pm 0,2$ $r_2 = 0,11 \pm 0,01$		$r_1 = 1,71$ $r_2 = 0,20$	13) 14)
MMA-GMA (argon)		$r_1 = 0,68 \pm 0,04$ $r_2 = 0,54 \pm 0,04$	$r_1 = 0,77$ $r_2 = 1,26$	$r_1 = 0,76 \pm 0,07$ $r_2 = 0,88 \pm 0,1$	15)

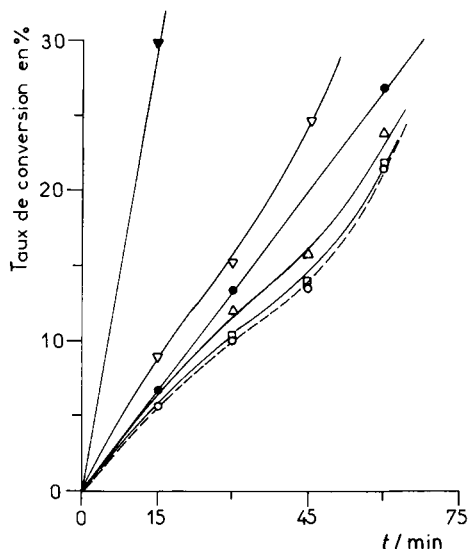
a) L'indice 1 se rapporte toujours au méthacrylate de méthyle

b) MMA: méthacrylate de méthyle; ABu: acrylate de butyle; MAiBu: méthacrylate d'isobutyle; MABu: méthacrylate de butyle; AiBu: acrylate d'isobutyle; GMA: méthacrylate de glycidyle (époxy-2,3 propyle).

Considérations cinétiques générales

Les vitesses de propagation sont très différentes en homopolymérisation selon qu'il s'agit d'un monomère acrylique ou méthacrylique. La Fig. 2 montre les courbes obtenues en portant le taux de conversion en fonction du temps pour différentes compositions du mélange initial de monomères lors de la copolymérisation MMA-ABu. Elles indiquent qu'en copolymérisation, la cinétique globale de la réaction est très proche de celle du MMA en début de copolymérisation. Le MMA impose sa cinétique, ce qui se traduit dans les rapports de réactivité trouvés ($r_1 = 2,75 \pm 0,2$, $r_2 = 0,105 \pm 0,010$).

Fig. 2. Variation du taux de conversion en début de réaction en fonction de la durée de la copolymérisation du MMA avec l'acrylate de butyle (ABu) sous argon. Composition du mélange initial de monomères MMA/ABu (% en poids): (●) = 100/0, (○) = 65/35, (□) = 50/50, (△) = 35/65, (▽) = 15/85, (▼) = 0/100



La copolymérisation du MMA avec l'AiBu se comporte de façon identique. Par contre, la solution se trouble mais il n'y a pas de formation de précipité tant que le taux de conversion reste assez faible. L'homopolymérisation de l'ABu ou de l'AiBu en solution dans l'éthanol conduit dans les deux cas à la formation d'un précipité à des taux de conversion variables. Il en est de même pour l'homopolymérisation des monomères méthacryliques: MABu, MAiBu, GMA. Il n'a pas été possible de faire une étude cinétique de la copolymérisation MMA-GMA dans les conditions de l'expérience, car la précipitation intervient à des taux de conversion très bas (de l'ordre de 2%) dès que la proportion de GMA est supérieure à 20%.

Les différents monomères méthacryliques utilisés ont tous une vitesse de réaction légèrement supérieure à celle du MMA: ceci est en relation avec la nature du groupement ester¹⁷. L'étude cinétique de leur copolymérisation avec le MMA ne montre pas de variations importantes. Là encore, le copolymère formé précipite quand le taux de conversion augmente (10% quand la proportion de MAiBu est 80% en poids).

Dans tous les cas, la présence de l'oxygène moléculaire en solution dans le mélange initial s'accompagne d'un temps de latence en début de réaction qui traduit l'effet inhibiteur de l'oxygène sur les radicaux formés.

La structure des monomères a une influence sur leur réactivité. La conjugaison de l'effet mésomère attracteur du groupement carbonyle et de l'effet inductif donneur du groupement méthyle dans le cas des monomères méthacryliques entraîne une stabilisation par résonance des radicaux formés. La valeur de Q du schéma $Q-e$ d'Alfrey-Price indique l'ordre de réactivité¹⁶ (Tab. 2): GMA > MAiBu > MABu > MMA > ABu et autres acrylates.

Ces résultats sont confirmés par la copolymérisation du MMA avec l'ABu.

Tab. 2. Valeurs de Q et e d'après Alfrey et Price pour les différents monomères étudiés

Monomère ^{a)}	Q	e
MMA	0,74	0,40
MABu	0,78	0,51
MAiBu	0,87	0,24
GMA	1,03	0,57
ABu	0,50	1,06

^{a)} Abréviations: voir légende du Tab. 1.

Copolymérisation du MMA avec l'ABu

L'influence d'un certain nombre de facteurs est déterminée. La concentration en monomères dans le mélange réactionnel de départ n'influence pas les rapports de réactivité associés aux monomères. Il en est de même de la concentration en amorceur.

Le Tab. 3 donne la composition des copolymères obtenus à partir de mélanges différents, sous argon. Il y a peu de variations en présence de l'oxygène de l'air.

Lors de l'homopolymérisation de l'ABu dans l'éthanol, l'augmentation de l'enthalpie de mélange devient trop importante pour que le système reste homogène. Pendant la copolymérisation, la réactivité du MMA est favorisée ce qui explique la différence obtenue entre les rapports de réactivité déterminés ici et ceux trouvés dans la littérature pour une copolymérisation en masse¹³⁾.

La Fig. 3 donne la valeur de \bar{F}_1 en fonction de f_1 : la composition du copolymère en MMA est toujours supérieure à celle du mélange initial dans les premiers stades de la copolymérisation.

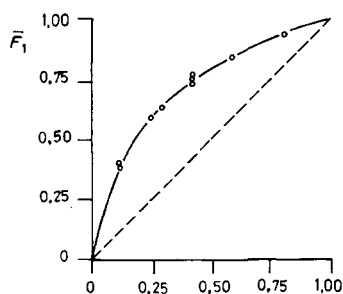


Fig. 3. Copolymérisation du MMA avec l'ABu sous argon. Variation de \bar{F}_1 , fraction molaire moyenne de MMA dans le copolymère, en fonction de f_1 , fraction molaire de MMA dans le mélange initial

Le MMA étant plus réactif est d'abord consommé. Ensuite, ses proportions diminuent dans le mélange réactionnel, le copolymère formé contient de plus grandes proportions d'ABu. Il s'ensuit donc une hétérogénéité de composition comme il existe déjà une hétérogénéité des masses moléculaires. Cette hétérogénéité de composition

Tab. 3. Composition du copolymère en fonction de la composition du mélange de monomères (en mol) pour la copolymérisation du MMA avec l'acrylate de butyle (ABu) sous argon

Composition du mélange de monomères f_1 MMA	Composition du copolymère \bar{F}_1 MMA	Taux de conversion		Temps de réaction en min
		global ^{a)}	MMA ^{b)}	
0,12	0,40	15,1	53,9	30
	0,42	7,6	36,6	15
0,25	0,58	6,2	15,6	15
0,29	0,61	15,7	35,7	45
	0,60	11,4	25,4	30
0,43	0,73	10	18,3	30
	0,71	9,7	17,2	30
0,59	0,80	5,7	8,1	15
	0,81	11,5	16,9	30
	0,80	21,6	31,2	60
0,81	0,92	15,1	17,7	45
	0,94	12,1	14,8	30

$$^a) \text{ Taux de conversion} = \frac{\text{poids du copolymère final}}{\text{poids initial de monomères (M}^1 + \text{M}^2)}.$$

$$^b) \text{ Taux de conversion} = \frac{\text{poids de MMA dans le copolymère final}}{\text{poids initial de MMA}}.$$

est mise en évidence par le calcul théorique de la longueur moyenne des séquences de chacun des motifs constitutifs quand le taux de conversion varie⁹⁾ (Tab. 4).

Tab. 4. Variation de la longueur moyenne des séquences en fonction du taux de conversion de la copolymérisation. Composition du mélange initial de monomères: MMA: 59,2% en mol, ABu: 40,8% en mol

% Conv. ^{a)}	f_1	Composition du copolymère \bar{F}_1 MMA	Longueur moyenne des séquences	
			$\langle \text{MMA} \rangle$	$\langle \text{ABu} \rangle$
0,1	0,59	0,82	4,98	1,07
45	0,43	0,73	3,15	1,13
65	0,29	0,63	2,15	1,25
80	0,12	0,44	1,38	1,76
90	^{b)}			

$$^a) \% \text{ Conv.} = \frac{\text{poids final du copolymère}}{\text{poids initial de monomères (M}^1 + \text{M}^2)}.$$

^{b)} Il reste moins de 2% de MMA dans le mélange de monomère par rapport à l'ABu.

Pour obtenir un copolymère homogène en composition, il conviendra donc d'arrêter la réaction à un taux de conversion convenable.

Copolymérisation du MMA avec l'AiBu

La nature du groupement alkyle de la fonction ester n'a pas une grande influence dans le cas de l'homopolymérisation des monomères acryliques¹⁷⁾. La chaleur de polymérisation diminue par contre quand l'effet inductif du groupement carbonyle croît. Ainsi la réactivité du MMA est plus grande vis-à-vis de l'AiBu que de l'ABu.

Les rapports de réactivité trouvés (Tab. 1) indiquent que la copolymérisation MMA-AiBu a un comportement similaire à la copolymérisation MMA-ABu.

Le Tab. 5 donne la composition des copolymères obtenus à partir des différentes proportions de monomères dans le mélange initial.

L'allure des courbes donnant \bar{F}_1 en fonction de f_1 est tout à fait similaire à celles obtenues pour la copolymérisation du MMA avec l'ABu. A une composition identique du mélange de monomères initial, le copolymère contient une proportion supérieure de MMA et la longueur moyenne des séquences de MMA est plus grande.

Tab. 5. Composition du copolymère en fonction de la composition du mélange de monomères initial (en mol) pour la copolymérisation du MMA avec l'AiBu sous argon

Composition du mélange de monomères f_1 MMA	Composition du copolymère \bar{F}_1 MMA	Taux de conversion		Temps de réaction en min
		global ^{a)}	MMA ^{b)}	
0,16	0,50	7,1	24,0	20
0,25	$\begin{cases} 0,61 \\ 0,60 \end{cases}$	$\begin{matrix} 5,3 \\ 8 \text{ (air)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 14,0 \\ 21,0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 20 \\ (45) \end{matrix}$
0,34	$\begin{cases} 0,70 \\ 0,71 \end{cases}$	$\begin{matrix} 5,8 \\ - \text{ (air)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 13,0 \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} 20 \\ (40) \end{matrix}$
0,43	$\begin{cases} 0,78 \\ 0,75 \end{cases}$	$\begin{matrix} 6,3 \\ 9 \text{ (air)} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 12,5 \\ 17,0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 20 \\ (45) \end{matrix}$
0,53	0,81	7,9	13,0	20
0,61	0,88	9,1	14,1	20

$$^a) \text{ Taux de conversion} = \frac{\text{poids du copolymère final}}{\text{poids initial de monomères (M}^1 + \text{M}^2)}.$$

$$^b) \text{ Taux de conversion} = \frac{\text{poids de MMA dans le copolymère final}}{\text{poids initial de MMA}}.$$

Copolymérisation du MMA avec le MAiBu

L'ordre des réactivités des monomères ainsi que les valeurs trouvées dans la littérature indiquent une réactivité plus grande du MAiBu¹³⁾, ce que ne confirment pas les résultats donnés ici. Il semble au contraire que le MMA soit le monomère le plus réactif. Il existe une composition azéotropique à laquelle le mélange initial et le copolymère ont la même composition quel que soit le taux de conversion. La composition azéotropique a été déterminée à partir des rapports de réactivité trouvés: copolymérisation sous argon $f_{1\text{ azéo}} = 0,850$; copolymérisation en présence de l'oxygène de l'air $f_{1\text{ azéo}} = 0,735$.

L'homopolymérisation du MAiBu dans l'éthanol conduit très rapidement à la formation d'un précipité. Il en est de même en copolymérisation tant que la proportion de MMA n'est pas importante. Le système, afin de limiter l'augmentation de l'enthalpie de mélange, favorise la consommation de MMA, bien qu'énergétiquement moins favorable, tant que la proportion de MMA est assez faible dans le mélange initial. Un équilibre s'instaure ainsi entre la réactivité du MAiBu et la valeur la plus faible de l'enthalpie de mélange: la précipitation intervient à un taux de conversion de 10% quand le copolymère contient 22,5% en mole de MMA (61,5% en mole de MMA dans le mélange initial). Quand la proportion de MMA est importante (> 70%), l'enthalpie de mélange ne risque plus de dépasser le seuil limite de précipitation et l'équilibre est déplacé en faveur de la réactivité du MAiBu. Ce comportement conduit à l'établissement d'une composition azéotropique. La Fig. 4 montre les variations de \bar{F}_1 en fonction de f_1 .

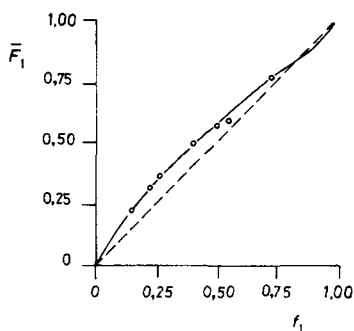


Fig. 4. Copolymérisation du MMA avec le MAiBu sous argon. Variation de \bar{F}_1 fraction molaire moyenne de MMA dans le copolymère, en fonction de f_1 , fraction molaire de MMA dans le mélange initial

Le Tab. 6 donne les valeurs de la composition globale du copolymère en fonction de la composition initiale du mélange. Il indique également la longueur moyenne théorique des séquences. Lorsque les proportions de monomères sont intermédiaires (de 40 à 60%) le copolymère formé est statistique. Quand la proportion d'un des monomères est grande dans le mélange initial, le copolymère est formé de courtes séquences séparées par un motif constitutif de l'autre monomère.

Tab. 6. Composition du copolymère et longueur moyenne des séquences en fonction de la composition initiale du mélange de monomères (en mol), pour la copolymérisation du MMA avec le MAiBu sous argon

Composition du mélange de monomères f_1 MMA	Composition du copolymère \bar{F}_1 MMA	Taux de conversion		Temps de réaction en min	Longueur moyenne des séquences	
		global ^{a)}	MMA ^{b)}		$\langle \text{MMA} \rangle$	$\langle \text{MAiBu} \rangle$
0,15	0,23	7,2	13,7	15	1,16	3,77
0,23	0,32	10,1	14,5	20	1,27	2,62
0,27	0,36	14,6	20,1	30	1,34	2,29
0,41	0,50	14,1	17,7	30	1,63	1,69
0,51	0,57	9,2	10,5	20	1,96	1,46
0,56	0,58	12,2	12,7	30	2,19	1,37
0,73	0,76	10,4	11,0	30	3,55	1,17

$$^a) \text{ Taux de conversion} = \frac{\text{poids du copolymère final}}{\text{poids initial de monomères (M}^1 + \text{M}^2)}.$$

$$^b) \text{ Taux de conversion} = \frac{\text{poids de MMA dans le copolymère final}}{\text{poids initial de MMA}}.$$

Copolymérisation du MMA avec le GMA

Le comportement de la copolymérisation du MMA avec le GMA est similaire à celui de la copolymérisation du MMA avec le MAiBu. Les rapports de réactivité (Tab. 1) permettent de calculer la valeur de la composition azéotrope: $f_{1 \text{ azéo}} = 0,607$.

La copolymérisation, tout comme l'homopolymérisation du GMA, conduit très rapidement ($\alpha \leq 2\%$) à la formation d'un précipité. Il faut augmenter la proportion de MMA pour le retarder, puis l'empêcher. La consommation de MMA est favorisée afin de minimiser l'augmentation de l'enthalpie de mélange. Afin de ne pas fausser les résultats, les réactions de copolymérisation sont arrêtées juste à la formation du précipité (Tab. 7).

La courbe donnant la variation des compositions moyennes du copolymère en fonction de la composition du mélange initial (Fig. 5) est une courbe idéale supposant que la solution reste homogène. Son applicabilité est donc limitée aux compositions élevées en MMA ($> 90\%$ en mol). La longueur moyenne des séquences de MMA est alors supérieure à 7 unités constitutives, ce qui peut expliquer la solubilité.

Il est possible enfin que la précipitation provienne d'une réticulation due à l'ouverture du cycle époxyde de GMA. Ceci n'a pas pu être vérifié.

Copolymérisation du MMA avec le MABu

Cette étude n'a pas été réalisée strictement dans les mêmes conditions opératoires (voir partie expérimentale), mais le système de copolymérisation reste le même. Les

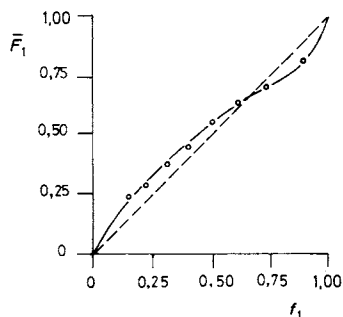
Tab. 7. Composition du copolymère et longueur moyenne des séquences en fonction de la composition initiale du mélange de monomères (en mol), pour la copolymérisation du MMA avec le GMA sous argon

Composition du mélange de monomères f_1 MMA	Composition du copolymère \bar{F}_1 MMA	Taux de conversion		Temps de réaction en min	Longueur moyenne des séquences	
		global ^{a)}	MMA ^{b)}		$\langle \text{MMA} \rangle$	$\langle \text{GMA} \rangle$
0,15	0,23	1	1,7	5	1,12	3,94
0,23	0,29	1	1,3	5	1,20	2,72
0,31	0,38	1	1,2	5	1,32	2,11
0,41	0,46	1	1,1	6	1,48	1,73
0,51	0,56	2,3	2,6	10	1,73	1,49
0,62	0,63	3,5	3,6	20	2,13	1,31
0,73	0,70	9,7	9,2	30	2,94	1,18
0,90	0,87	4,9	4,7	20	7,51	1,05

a) Taux de conversion =
$$\frac{\text{poids du copolymère final}}{\text{poids initial de monomères (M}^1 + \text{M}^2)}.$$

b) Taux de conversion =
$$\frac{\text{poids de MMA dans le copolymère final}}{\text{poids initial de MMA}}.$$

Fig. 5. Copolymérisation du MMA avec le GMA sous argon. Variation de \bar{F}_1 fraction molaire moyenne de MMA dans le copolymère, en fonction de f_1 , fraction molaire de MMA dans le mélange initial



rapports de réactivité trouvés (Tab. 1) ne montrent pas de différence d'ordre de réactivité avec ceux de la littérature ¹³⁾ contrairement aux deux études précédentes. La plus grande proportion de monomères (40%) dans le mélange réactionnel de départ préserve l'homogénéité du milieu et la réactivité supérieure du MABu. L'effet solvant du milieu abaisse la réactivité du MMA vis-à-vis du MABu.

Conclusion

La copolymérisation de monomères acryliques et méthacryliques avec le méthacrylate de méthyle en utilisant la décomposition du peroxyde d'hydrogène sous l'action

du rayonnement UV ($\lambda = 254$ nm) comme amorceur, et un alcool comme solvant, conduit à des résultats différents de ceux décrits dans la littérature en utilisant les amorceurs radicalaires classiques. Le milieu, lié à la nature et aux proportions de l'alcool, intervient sur la réactivité des monomères par une solubilité variable avec la nature des copolymères formés. Les courbes donnant la composition des copolymères en fonction du taux de conversion ne sont utilisables que lorsque le milieu est homogène. C'est généralement le cas lorsque le copolymère contient de fortes proportions de MMA. Les copolymères obtenus ne seront toutefois pas homogènes, si l'on considère la répartition des masses moléculaires d'une part, et la composition globale du copolymère à un taux de conversion élevé d'autre part.

Partie expérimentale

Matériel utilisé: Les réactions sont réalisées dans un réacteur en verre pyrex de contenance 180 cm³. La lampe génératrice de rayonnement ultra-violet (lampe à vapeur de mercure, basse pression PCQ 9G1, fabriquée par «Ultra-violet Products Inc» (San Gabriel California 91778)) est enfermée dans un plongeant en quartz réfrigéré par circulation d'eau à 25 °C. La lampe a une puissance de 2,5 W à la longueur d'onde utilisée (254 nm). L'intensité de la lampe est vérifiée à l'aide d'un «Back-ray UV Intensity Meter» fabriqué par «Ultra-Violet Products Inc» (n° J 225). L'agitation est assurée par un barreau magnétique recouvert de téflon, entraîné par un agitateur magnétique à 600 tours/min. Le contrôle est effectué par un tachymètre électronique Tachy-Tronic 17.

Produits utilisés: L'eau oxygénée est fournie par Prolabo. Elle dose 110 volumes soit 30% en poids de peroxyde d'hydrogène. Un dosage classique montre une variation de l'ordre de 2% des proportions de peroxyde d'hydrogène. Les différents monomères sont fournis par Merck. Ils sont distillés sous pression réduite (1 à 133 mbar suivant les monomères) avant l'utilisation pour éliminer l'hydroquinone utilisée comme inhibiteur. Les alcools sont distillés avant utilisation.

Copolymérisation: La composition du mélange réactionnel de départ est la suivante: eau oxygénée: 10% en poids, alcool: 70% en poids, mélange de monomères: 20% en poids. Pour obtenir des copolymères très voisins du poly (MMA), il est nécessaire de ne pas trop modifier les conditions de la polymérisation du MMA. Le système contenant de l'éthanol étant non-solvant pour les autres monomères étudiés, l'effet de dilution est favorisé en n'employant que 20% en poids de monomères dans le mélange initial.

Pour la copolymérisation du MMA avec le MABu, les conditions opératoires sont les suivantes: réacteur de 1 litre, lampe TNN 15/32 de puissance 6 W, température de réaction: 55 °C, composition du mélange initial: eau oxygénée: 5% en poids, éthanol: 55% en poids, monomères: 40% en poids. Quand le mélange initial est homogénéisé, l'air est éliminé par une pompe à vide et remplacé par de l'argon. Cette dernière opération est répétée quatre fois.

Le temps zéro de la réaction correspond à l'introduction de la lampe à rayonnement UV dans le plongeant en quartz. La solution contenant le polymère est précipitée dans du méthanol; le polymère précipité est récupéré et séché sous vide jusqu'à poids constant.

Analyses

Chromatographie par perméation de Gel (GPC): Un appareil (Waters) avec un jeu de colonnes Styragel (250 Å, 10³ Å, 3 · 10⁴ Å, 10⁵ Å) est utilisé avec du THF comme solvant. L'allure de la distribution des masses moléculaires permet de déterminer les proportions d'oligomères ($M < 5000$) et de polymères ($5000 < M < 100000$). La courbe d'étalonnage est déterminée pour le poly(MMA) ($\alpha = 0,7$; $K = 0,123 \cdot 10^{-3}$).

¹H NMR: L'étude de la composition des copolymères est réalisée par ¹H NMR sur un appareil JEOL 100 MHz. La proportion relative des différents pics est déterminée par pesée, et par

planimétrie. Le polymère sec est dissous dans l'orthodichlorobenzène et l'analyse est réalisée à 130 °C pour obtenir une meilleure résolution des pics.

- ¹⁾ C. Pinazzi, J. C. Lenain, J. C. Brosse, *Eur. Polym. J.* **12**, 529 (1976)
- ²⁾ C. Pinazzi, J. C. Lenain, J. C. Brosse, G. Legeay, *Makromol. Chem.* **177**, 2861 (1976)
- ³⁾ J. C. Brosse, G. Legeay, J. C. Lenain, C. Pinazzi, *Eur. Polym. J.* **13**, 805 (1977)
- ⁴⁾ J. C. Brosse, J. C. Lenain, G. Legeay, *Appl. Polym. Symp. J. Polym. Sci.* **36**, 177 (1981)
- ⁵⁾ I. Skeist, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1781 (1946)
- ⁶⁾ V. E. Meyer, G. G. Lowry, *J. Polym. Sci., Part A* **3**, 2843 (1965)
- ⁷⁾ S. M. Shawki, A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.* **23**, 3155 (1979)
- ⁸⁾ M. L. Yeagle, R. W. Scott, *Appl. Polym. Symp.* **10**, 107 (1969)
- ⁹⁾ H. J. Harwood, W. M. Ritchey, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **2**, 601 (1974)
- ¹⁰⁾ M. A. Finneman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **5**, 259 (1950)
- ¹¹⁾ T. Kelen, T. Tüdös, *J. Macromol. Sci., Chem.* **9**, 1 (1975)
- ¹²⁾ F. Tüdös, T. Kelen, T. Foldes-Berezhnikh, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **50**, 105 (1975)
- ¹³⁾ J. C. Bevington, D. O. Harris, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **5**, 799 (1967)
- ¹⁴⁾ J. Brandrup, E. H. Immergut, «*Polym. Handbook*», 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York 1975
- ¹⁵⁾ Y. Iwakura, T. Kurosaki, N. Arigo, T. Ito, *Makromol. Chem.* **97**, 128 (1966)
- ¹⁶⁾ T. Alfrey Jr., C. C. Price, *J. Polym. Sci.* **2**, 101 (1947)
- ¹⁷⁾ R. M. Joshi, *Makromol. Chem.* **66**, 114 (1963)
- ¹⁸⁾ J. C. Brosse, J. C. Lenain, J. M. Gauthier, *Makromol. Chem.* **183**, 2685 (1982)