

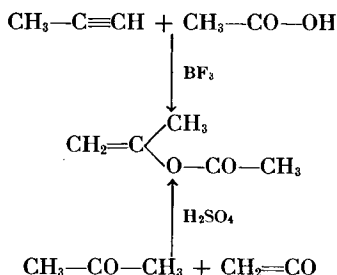
## Vitesse de Polymérisation et de Copolymérisation de l'Acétate d'Isopropényle

R. HART et G. SMETS, *Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université de Louvain, Belgium*

L'acétate d'isopropényle, qui fait l'objet de cette étude peut être considéré structurellement, comme l'homologue supérieur de l'acétate de vinyle, par substitution par un groupe méthyle, de l'hydrogène fixé au carbone porteur du groupe acétoxylé.

Du point de vue de la polarité de la double soudure, cette substitution doit entraîner un caractère négatif plus prononcé de la liaison éthylénique; les essais de copolymérisation ont permis de vérifier cette influence. Par cette substitution également, ce monomère acquiert une structure allylique; celle-ci fait supposer des propriétés semblables à celles de l'acétate d'allyle, dont ce monomère nouveau ne diffère que par la position différente du groupe acétoxylé. Ce comportement a été retrouvé par des essais de polymérisation.

L'acétate d'isopropényle s'obtient, soit par addition d'acide acétique au propène en présence de fluorure de bore, soit par action du cétène sur l'acétone en présence d'acide sulfurique.



### A. VITESSE DE POLYMÉRISATION DE L'ACÉTATE D'ISOPROPÉNYLE

La polymérisation de ce monomère présente une analogie remarquable avec la polymérisation de l'acétate d'allyle, et se différencie très considérablement de celle de l'acétate de vinyle.

Ainsi, sous l'action de la lumière ultra-violette, durant vingt-cinq à cent heures, il se forme, après entraînement à la vapeur de l'excès de monomère, un produit liquide, très visqueux; les rendements sont très faibles. En présence d'halogénures métalliques ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) il ne se manifeste aucune polymérisation.

Par chauffage prolongé à  $100^{\circ}$  en présence de 0.25% de peroxyde de benzoyle, ce monomère ne polymérise qu'avec des rendements minimes (environ 1%). Pour obtenir des rendements plus élevés, il est nécessaire d'utiliser des quantités importantes d'initiateur, par exemple 2 à 10%. Dans de telles conditions, les poids moléculaires moyens des polymères obtenus sont faibles; ainsi, en présence de 5% de peroxyde de benzoyle, par chauffage durant 30 heures à  $100^{\circ}\text{C.}$ , on obtient un poids moléculaire de 1068, soit un décimère. Dans des conditions semblables, Bartlett et Altschul<sup>1</sup> ont obtenu dans le cas de l'acétate d'allyle un poids moléculaire de 1300.

De même que ces auteurs, nous avons suivi la vitesse de disparition du peroxyde de benzoyle et de l'acétate d'isopropényle au cours de la polymérisation. Les résultats sont renseignés dans le tableau I.

La décomposition du peroxyde de benzoyle est du premier ordre par rapport à sa concentration; la constante de vitesse  $k_1$  est de  $1.025 \times 10^{-4}/\text{sec.}^{-1}$  (fig. 1).

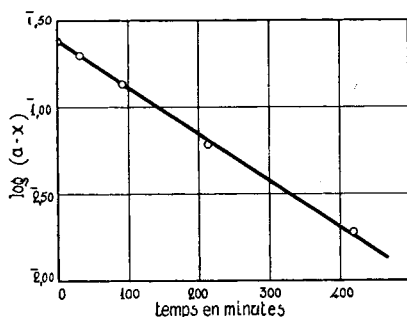


Fig. 1. Décomposition du peroxyde de benzoyle en fonction du temps.  $T^{\circ}$ :  $85^{\circ}\text{C.}$  (init): 0.2398 mole/litre.

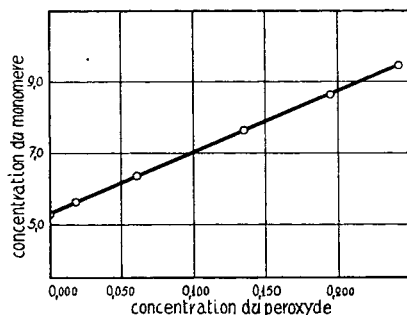


Fig. 2. Vitesse de disparition de l'acétate d'isopropényle en fonction de la vitesse de disparition du peroxyde de benzoyle.  $T^{\circ}$ :  $85^{\circ}\text{C.}$

### TABLEAU I

#### POLYMÉRISATION DE L'ACÉTATE D'ISOPROPÉNYLE À $85^{\circ}\text{C.}$ EN PRESENCE DE 5.87% DE PEROXYDE DE BENZOYLE

Durée, min.	(Init) <sup>a</sup>	(M) <sup>b</sup>	% polym.
0	0.2398	9.408	0
30	0.1952	8.602	8.6
91	0.1345	7.611	19.1
211	0.0611	6.372	32.3
420	0.0186	5.628	40.2
24 heures	0.000	5.310	43.6

<sup>a</sup> (Init), concentration molaire en peroxyde de benzoyle.

<sup>b</sup> (M), concentration molaire en monomère.

D'autre part, en établissant le diagramme des variations de la concentration en monomère en fonction de la variation de la concentration en peroxyde de benzoyle au cours d'une polymérisation, on constate une relation linéaire; il y a donc un rapport constant (fig. 2):

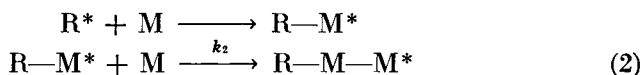
$$\Delta(M)/\Delta(\text{init}) = 17.0$$

La polymérisation de ce dérivé allylique peut être schématisée par les étapes suivantes:

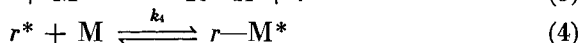
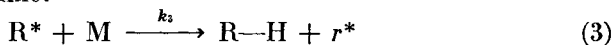
(a) activation:



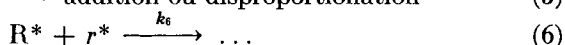
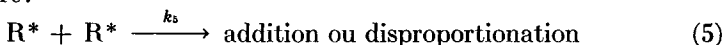
(b) propagation:



(c) transfert de chaîne:

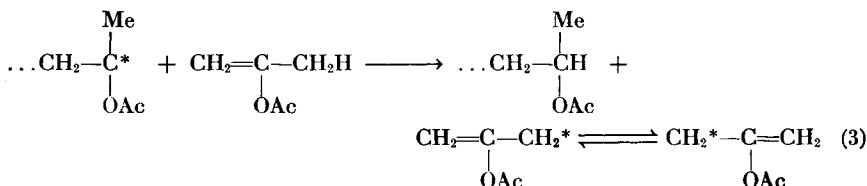


(d) rupture:



Les réactions d'activation et de propagation de chaîne sont les réactions habituelles à toutes les polymérisations. La réaction (5) est exclue; elle entraînerait une vitesse de disparition du monomère proportionnelle à la racine carrée de la concentration en monomère, ce qui est contradictoire avec le rapport constant trouvé.

Les deux autres processus de rupture sont également possibles, toutefois le processus (7) semble le plus probable. Ce sont les processus de transfert de chaîne qui sont particulièrement intenses dans le cas des dérivés allyliques. Par collision d'une chaîne en croissance avec une molécule de monomère, celui-ci donne très aisément lieu à un transfert de chaîne par suite de la mobilité de l'hydrogène en alpha de ce dérivé, suivant la réaction:



Le radical  $r^*$  ne réagit toutefois pas avec une nouvelle molécule de monomère, par suite de l'équilibre (4). Le produit d'addition éventuellement formé se redécompose en radical  $r^*$  et en monomère, laissant ainsi le milieu inchangé. Les radicaux  $r^*$ , qui se forment très aisément suivant la réaction (3), s'éliminent du milieu de réaction exclusivement par l'un des deux phénomènes de rupture (6) ou (7).

Ce phénomène a été désigné par Bartlett et Altschul<sup>1</sup> "degradative chain transfer," rupture de chaîne désactivante. La réaction (4) ne se passe toutefois pas par suite d'un manque de réactivité du radical  $r^*$ , mais par suite de la réversibilité du processus lui-même; les essais de copolymérisa-

tion décrits ci-dessous, entre l'acétate d'isopropényle et l'acétate de vinyle en sont la preuve. Dès que le radical  $r^*$  se trouve en présence d'un autre monomère vinylique, qui n'est plus de nature allylique, il s'y additionne aisément, même si la réactivité de ce dernier monomère est du même ordre que celle de l'acétate d'isopropényle (voir chlorure et acétate de vinyle: plus loin).

Cette interprétation du comportement allylique diffère nettement de celle indiquée antérieurement par Bartlett et Altschul; elle conduit toutefois à la même équation finale:

$$\Delta(M)/\Delta(\text{init}) = (k_2 + k_4)/k_7$$

En vue de vérifier simultanément cette interprétation du comportement allylique et du schéma de polymérisation, il nous a paru particulièrement intéressant d'examiner les réactions de copolymérisation de ce même monomère en présence d'autres monomères vinyliques ordinaires; à ce titre nous avons essayé les copolymérisations avec l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle, le méthacrylate de méthyle et le styrène.

## B. VITESSES DE COPOLYMÉRISATION

### (a) Copolymérisation de l'acétate d'isopropényle avec l'acétate de vinyle

Dans le tableau II et les tableaux suivants, nous avons indiqué les résultats des essais de copolymérisation effectués; l'indice 2 désigne toujours l'acétate d'isopropényle.

TABLEAU II

$M_2$	Analyse	$m_2$	Durée, min.	% polym.
0.100	11.43	0.108	23	8.1
0.200	11.30	0.180	40	9.0
0.400	10.94	0.388	102	9.2
0.500	10.75	0.502	140	8.0
0.600	10.61	0.590	240	8.4
0.715	10.42	0.712	400	7.2
0.800	10.28	0.806	820	9.0
0.900	10.12	0.917	33 heures	9.5

La copolymérisation a été effectuée en solution benzénique à une concentration totale des monomères de 8 mole/litre, en présence de  $7.2 \times 10^{-3}$  moles/litre de peroxyde de benzoyle, comme initiateur; la température a été maintenue à 75°C. Les fractions molaires  $M_2$  indiquent la teneur molaire en acétate d'isopropényle dans le mélange initial des monomères; les fractions molaires  $m_2$  indiquent la fraction molaire en acétate d'isopropényle dans le copolymère.

Les copolymères obtenus ont donc pratiquement la même composition moléculaire que les mélanges de monomères dont on est parti. Dans la figure 3, ces résultats s'échelonnent sur la diagonale du diagramme de copolymérisation; une telle copolymérisation est dite "azéotropique."

En utilisant l'équation habituelle de la copolymérisation,<sup>2</sup> on trouve comme valeurs des rapports des constantes de propagation:

$$r_1 = r_2 = 1$$

Les deux monomères présentent donc une réactivité sensiblement égale vis-à-vis d'un même radical.

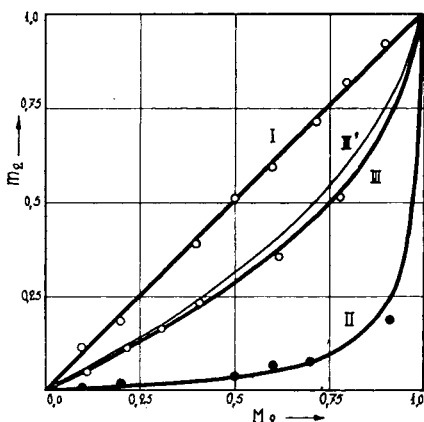
**(b) Copolymérisation du chlorure de vinyle et de l'acétate d'isopropényle (tableau III)**

TABLEAU III

$M_2$	% Cl <sub>2</sub>	$m_2$	Durée, Min.	Rendement, %
0.107	52.68	0.047	135	12
0.208	47.65	0.107	220	11
0.295	43.35	0.162	530	15
0.395	38.62	0.227	870	13
0.604	30.49	0.350	1300	9.1
0.768	21.25	0.511	98 heures	5.3

Ces copolymérisations ont été effectuées à 65°C., en présence de 0.20% de peroxyde de benzoyle, comme initiateur. La courbe de copolymérisation est également contenue dans la figure 3 (Courbe III); les valeurs

Fig. 3. Courbes de copolymérisation de l'acétate d'isopropényle (2) avec l'acétate de vinyle (I), le chlorure de vinyle (III), et le méthacrylate de méthyle (II). La courbe III' se rapporte au système chlorure de vinyle-acétate de vinyle.



donnant la meilleure concordance avec les résultats expérimentaux sont les suivantes:\*

$$r_1 = 2.2 \quad r_2 = 0.25$$

Dans les deux cas, le chlorure de vinyle est plus réactionnel que l'acétate d'isopropényle.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus dans le cas de la copolymérisation du chlorure de vinyle ( $m_1$ ) avec l'acétate de vinyle ( $m_2$ ) où

$$r_1 = 2.1 \text{ et } r_2 = 0.3 \text{ (figure 3, courbe III')}$$

on constate également que ces valeurs sont très proches de celles déterminées avec l'acétate d'isopropényle.<sup>3</sup> Ces données de copolymérisation

\* Dans le diagramme, les valeurs de  $M_2$  ont été corrigées en tenant compte des quantités de monomères consommés.

confirment donc entièrement la similitude de réactivité des deux acétates, comme le supposait la copolymérisation azéotropique précédente.

(c) **Copolymérisation du méthacrylate de méthyle et de l'acétate d'isopropényle (tableau IV)**

TABLEAU IV

$M_1$	Analyse <sup>a</sup>	$m_2$	Durée, min.	% polym.
0.100	0.06	0.006	20	6.1
0.200	0.15	0.015	20	5.5
0.500	0.34	0.034	40	6.7
0.600	0.60	0.060	40	5.4
0.700	0.72	0.072	60	6.0
0.900	1.95	0.195	120	4.8

<sup>a</sup> Les résultats d'analyse experiment le nombre de millimoles de potasse caustique nécessaires pour saponifier 1 gr. de copolymère.

Ces copolymérisations ont été effectuées en solution benzénique à une concentration totale en monomères de 8 moles/litre, en présence de  $8.2 \times 10^{-3}$  moles/litre de peroxyde de benzoyle comme initiateur; la température a été maintenue à 75°C. La courbe, qui est également renseignée dans la figure 3 (courbe II), s'interprète le mieux par les valeurs des rapports des constantes de vitesses de propagation:

$$r_1 = 30 \text{ et } r_2 = 0.017$$

Ces résultats indiquent que le méthacrylate de méthyle entre trente à cinquante fois plus vite dans le copolymère que l'acétate d'isopropényle; comme prévu, le méthacrylate de méthyle est donc beaucoup plus réactionnel.

(d) **Interprétation de ces résultats: Réactivité relative des monomères et polarité de la liaison éthylénique**

Par application du calcul semi-quantitatif, indiqué par Alfrey et Price,<sup>4</sup> nous nous sommes efforcés de caractériser l'acétate d'isopropényle à l'égard des autres monomères quant à la polarité de sa double soudure et sa réactivité générale.

Les trois monomères de référence, que nous avons utilisés, sont caractérisés par les valeurs relatives suivantes:<sup>5</sup>

chlorure de vinyle:	$Q = 0.028$	$e = -0.19$
acétate de vinyle:	$Q = 0.018$	$e = -0.61$
méthacrylate de méthyle:	$Q = 0.64$	$e = 0.0$

TABLEAU V

Système	$r_1$	$r_2$	$Q$	
Chlorure de vinyle-acétate d'isopropényle	2.2	0.25	0.015	-0.97
Acétate de vinyle-acétate d'isopropényle	1.0	1.0	0.018	-0.61
Méthacrylate de méthyle-acétate d'isopropényle	30	0.017	0.021	-0.82

En appliquant ces valeurs aux copolymérisations de ces monomères avec l'acétate d'isopropényle, on trouve (Tableau V):

Ces valeurs sont suffisamment concordantes, et amènent à des valeurs moyennes de  $Q = 0.018$  et  $e = -0.80$ .

En utilisant des valeurs de  $e = -0.8$  et de  $Q = 1.0$  pour le styrène, comme monomère de référence, on trouve pour l'acétate d'isopropényle les valeurs  $e = -0.97$  et  $Q = 0.023$  (calculées par rapport au chlorure de vinyle).<sup>6</sup>

En comparant ces valeurs à celles de l'acétate de vinyle, indiquées plus haut, on constate que la réactivité de ces deux monomères sont sensiblement du même ordre de grandeur; d'autre part, la présence du groupe méthyle à l'endroit de la double soudure entraîne un caractère légèrement plus négatif de la soudure éthylénique.

Une réactivité semblable de ces deux monomères était imprévisible en se basant uniquement sur les essais de polymérisation de ces monomères, pris isolément; par copolymérisation, il a été ainsi possible de justifier le schéma de polymérisation présenté au début de cette étude.

## C. DEGRÉS DE POLYMÉRISATION ET TRANSFERT DE CHÂÎNE AU COURS DE LA COPOLYMÉRISATION

### (a) Méthacrylate de méthyle-acétate d'isopropényle

Des mélanges de composition identique de méthacrylate de méthyle et d'acétate d'isopropényle ont été copolymérisés en présence de quantités variables de peroxyde de benzoyle. Les degrés de polymérisation des polymères ont été déterminés par mesure osmotique (microméthode de Zimm). Le tableau VI indique les résultats obtenus à une température de réaction de 75°C.; la série A se rapporte à des essais effectués sur des mélanges de monomères dont le rapport molaire méthacrylate de méthyle/acétate d'isopropényle est égal à 2.41. Dans la série B le rapport molaire utilisé correspondant s'élève à 0.441.

TABLEAU VI

Peroxyde, moles/litre $\times 10^{-3}$	Durée, min.	% polym.	Vitesse, mole/litre/ min. <sup>-1</sup>	$\bar{P}$
SÉRIE A				
4.40	40	7.17	$1.7 \times 10^{-2}$	2400
11.34	24	6.97	2.7	1950
21.30	17	6.56	3.6	1650
SÉRIE B				
2.15	112	6.40	0.5	1370
10.91	48	5.87	1.14	910
21.24	34	5.61	1.5	850

En établissant un diagramme, exprimant le logarithme de la vitesse brute de polymérisation en fonction du logarithme de la concentration initiale en peroxyde, on obtient dans les deux séries A et B une droite dont le coefficient angulaire est égal à 0.47. La vitesse de polymérisation est

donc proportionnelle à la racine carrée de la concentration en peroxyde de benzoyle; au cours de ces copolymérisations, il n'y a donc pas de transfert de chaîne désactivant (réaction 4). Les radicaux  $r^*$ , issues d'un transfert de chaîne au départ d'une chaîne en croissance et d'une molécule d'acétate d'isopropényle, donnent naissance à une nouvelle chaîne par addition d'une molécule de méthacrylate de méthyle. Le processus normal de rupture de chaîne suivant le mécanisme (5), se rétablit, entraînant la loi habituelle de la racine carrée de la concentration en initiateur.

Si, par contre, on établit la relation unissant le logarithme du degré de polymérisation moyen au logarithme de la concentration en peroxyde, on obtient:

$$\begin{array}{ll} \text{série A} & \log \bar{P} = -0.24 \log (\text{init}) \\ \text{série B} & \log \bar{P} = -0.21 \log (\text{init}) \end{array}$$

Le degré de polymérisation moyen, contrairement à la vitesse de polymérisation, ne varie donc pas proportionnellement à la racine carrée de la concentration en initiateur. Ce comportement s'explique par un important transfert de chaîne, dû principalement à l'acétate d'isopropényle (mobilité de l'hydrogène alpha allylique).

On sait que le degré de polymérisation est égal au rapport de la vitesse de propagation à la somme des vitesses de rupture et de transfert de chaîne (respectivement  $v_p$ ,  $v_r$ , et  $v_t$ ). Au cas où il n'y a pas de transfert de chaîne, le degré de polymérisation est égal à la longueur de chaîne cinétique  $\nu$ , c.a.d.

$$\bar{P} = v_p / (v_r + v_t) \quad \nu = v_p / v_r$$

Il en résulte:

$$1/\bar{P} = (1/\nu) + K_t \quad (8)$$

où  $K_t$  est égal au rapport des constantes de vitesses de transfert de chaîne et de propagation. Si la concentration en monomère est maintenue constante (séries A et B), cette dernière relation peut se mettre sous la forme suivante:

$$1/\bar{P} = \text{Const. (init)}^{0.5} + K_t \quad (9)$$

La constante  $K_t$  est donc l'ordonnée à l'origine de la droite exprimant  $1/\bar{P}$  en fonction de la racine carrée de la concentration en peroxyde. Par application de cette relation aux deux séries A et B relatées ci-dessus, on obtient:

$$\begin{array}{ll} \text{série A} & K_t = 2.6 \times 10^{-4} \\ \text{série B} & K_t = 5.2 \times 10^{-4} \end{array}$$

La constante de transfert est d'autant plus élevée qu'il y a plus d'acétate d'isopropényle dans le milieu de réaction. Dans le cas, où ce dérivé est seul présent, le transfert de chaîne joue le rôle principal dans le phénomène de rupture (équation 4) et le degré de polymérisation est pratiquement constant.



**(b) Chlorure de vinyle-acétate d'isopropényle**

Des phénomènes de transfert de chaîne semblables ont pu être mis en évidence en présence de chlorure de vinyle. Ici également la vitesse est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en peroxyde de benzoyle. Les résultats sont indiqués dans tableau VII.

TABLEAU VII

Peroxyde, % en poids de la masse totale des monomères	Durée, min.	Rendt., %	Vitesse, % polym./min.	$[\eta]$ , acétone 20°
0.050	720	13.3	$1.85 \times 10^{-2}$	0.188 (44,000)
0.096	680	17.2	2.54	0.183
0.192	375	16.3	4.34	0.172
0.789	300	23.1	7.70	0.157 (33,000)

La température de réaction était maintenue à 65°; le rapport molaire acétate d'isopropényle/chlorure de vinyle: 0.394. Ici également les viscosités intrinsèques des copolymères ne varient que dans un rapport de 1 à 1.2 (au lieu de 1 à 4) alors que les concentrations en initiateur varient dans un rapport de 1 à 16. Les poids moléculaires de 44,000 et 33,000 ont été déterminés par la méthode osmotique, en utilisant le dioxane comme solvant.

**(c) Polymérisation du styrène en présence d'acétate d'isopropényle**

Dans le but de déterminer une éventuelle copolymérisation du styrène et de l'acétate d'isopropényle, des quantités variables de ces deux monomères ont été polymérisées à 75° en présence de peroxyde de benzoyle ( $9.48 \times 10^{-3}$  mole/litre). Les résultats analytiques des dosages de carbone varient de 92.25 à 92.85%; pour le polystyrène pur cette teneur est égale à 92.31%. Le styrène et l'acétate d'isopropényle ne copolymérisent donc pas, ou ne copolymérisent que dans une très faible proportion. Ce comportement est analogue à celui de l'acétate de vinyle à l'égard du styrène.<sup>7</sup> D'autre part les variations de vitesse et de poids moléculaire sont proportionnelles à la concentration molaire du styrène, si on garde une concentration constante en initiateur. A l'égard du styrène, l'acétate d'isopropényle agit comme un simple solvant.

En vue de vérifier cette hypothèse, des mesures comparatives ont été effectuées en polymérisant du styrène en solution dans le benzène (tableau VIII) et dans l'acétate d'isopropényle (tableau IX), à une même température, avec des concentrations variables en initiateur. Les vitesses initiales de polymérisation, ainsi que les viscosités intrinsèques des polymères formés, ont été mesurées. Les tableaux suivants indiquent les résultats obtenus. Les vitesses expriment la variation de concentration molaire par minute. Les viscosités intrinsèques ont été déterminées en solution toluénique.

TABLEAU VIII  
POLYMERISATION DU STYRÈNE EN SOLUTION BENZÉNIQUE

T°, 75°C.; [Styrène], 6.51 Moles/Litre

Peroxyde, %	Durée, min.	% polym.	Vitesse	$\eta$
0.095	63	3.41	$3.55 \times 10^{-3}$	0.74
	105	5.64		
0.226	47	4.18	$5.66 \times 10^{-3}$	0.51
	79	6.95		
0.530	32	3.88	$8.40 \times 10^{-3}$	0.39
	59	7.38		

TABLEAU IX  
POLYMERISATION DU STYRÈNE EN SOLUTION DANS L'ACÉTATE  
D'ISOPROPÉNYLE

T°, 75°C.; [Styrène], 7.09 Moles/Litre

Peroxyde, %	Durée, min.	% polym.	Vitesse	$[\eta]$
0.062	84	3.65	$3.08 \times 10^{-3}$	0.88
	106	4.70		
	122	5.30		
0.124	59	3.65	$4.32 \times 10^{-3}$	0.68
	77	4.57		
	92	5.76		
0.312	35	3.21	$6.63 \times 10^{-3}$	0.48
	78	7.34		
0.622	41	5.63	$9.43 \times 10^{-3}$	0.37
	60	8.13		
	91	12.21		

En établissant les diagrammes, exprimant les logarithmes des vitesses en fonction des logarithmes de la concentration en peroxyde, on obtient une droite dont la tangente est égale à 0.51 et 0.48, pour la polymérisation en solution benzénique et en solution dans l'acétate d'isopropényle respectivement. La loi habituelle de la racine carrée de la concentration en initiateur se trouve vérifiée (fig. 4).

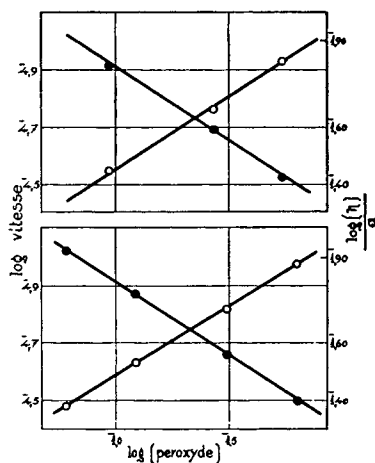
En tenant compte par ailleurs, que la viscosité intrinsèque du polystyrène, préparé à 75°C., est liée au degré de polymérisation par la relation:

$$[\eta] = KP^a \text{ c.a.d. } \log [\eta]/a = K' + \log P$$

où la constante  $a = 0.72$ ,<sup>8</sup> on peut tracer les diagrammes des  $(\log [\eta])/a$  en fonction du logarithme de la concentration en peroxyde. Au cas où il n'y a pas de transfert de chaîne appréciable, l'équation (9) citée plus haut, permet de prévoir une fonction linéaire (fig. 4).

En effet, les coefficients angulaires des droites obtenues sont respectivement égaux à  $-0.52$  en solution benzénique et  $-0.48$  pour la solution dans l'acétate d'isopropényle. Le degré de polymérisation du polystyrène, de même que la vitesse de polymérisation, varient en fonction de la racine carrée de la concentration en peroxyde de benzoyle; le transfert de chaîne

Fig. 4. Variations de la vitesse de polymérisation et du degré de polymérisation en fonction de la concentration en initiateur. Diagramme supérieur: en solution benzénique; diagramme inférieur: en solution dans l'acétate d'isopropényle.  $T^{\circ}$ :  $75^{\circ}\text{C}$ .



sur solvant est donc négligeable. Ces phénomènes sont liés à la stabilité des radicaux styréniques terminant une chaîne en croissance, et à la réactivité des molécules de styrène monomère.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### 1. Préparation de l'acétate d'isopropényle

L'acétate d'isopropényle a été préparé par deux méthodes différentes. Dans le premier procédé<sup>9</sup> il résulte de la condensation de l'acide acétique et du propène. Le propène a été obtenu par la méthode de Lebeau-Picon: l'iodure ou le sulfate de méthyle, réagit à  $-60^{\circ}\text{C}$ . sur une solution d'acétylène monosodé dans l'ammoniaque liquide.<sup>10,11</sup> L'appareillage utilisé est celui décrit par Tchao Yin Lai.<sup>12</sup>

L'addition du propène à l'acide acétique s'effectue en présence de 1% d'oxyde mercurique et de 5% de complexe acétique du fluorure de bore. Le rendement de cette méthode est faible, environ 20%.

La seconde méthode consiste dans l'action du cétène sur l'acétone en présence d'acide sulfurique<sup>13</sup>; elle permet d'obtenir rapidement des quantités importantes de monomère avec un rendement meilleur. Le cétène est condensé avec l'acétone en présence de 1.2% d'acide sulfurique<sup>14</sup>; la solution est maintenue vers  $55-56^{\circ}\text{C}$ . Le contact cétène-acétone est assuré en introduisant le cétène par un agitateur creux, muni d'un double joint à mercure. Le produit obtenu est soumis à la distillation; celle-ci fournit rapidement un produit pur avec un rendement de 55% environ.

Les constantes physiques de l'acétate d'isopropényle sont:

$$\begin{array}{lll} \text{Eb. } 97.2-97.4^{\circ}\text{C sous } 757 \text{ mm.} & RM_D (\text{calc.}): & 26.47 \\ D_4^{20} = 0.9212_3 & n_D^{20}: & 1.4010 \quad RM_D (\text{trouvé}): & 26.39 \end{array}$$

ANALYSES: *calc.* 59.96% C, 8.06% H; *trouvé* 59.87% C, 8.36% H.

### 2. Polymérisation de l'acétate d'isopropényle

Le monomère est purifié, avant son emploi, par distillation dans une

atmosphère d'azote; les ampoules de polymérisation sont également scellées sous atmosphère d'azote. La vitesse de polymérisation a été déterminée par différence; le monomère, qui n'a pas réagi, est entraîné à la vapeur, et est dosé par saponification alcaline dans le distillat. Cette méthode de dosage est parfaitement reproductible, même en présence de polymère et d'initiateur. La vitesse de disparition du peroxyde de benzoyle est suivie par titrage iodométrique en solution *neutre*, après addition d'iodure de potassium. En effectuant le titrage en solution neutre, la méthode est parfaitement reproductible; en milieu acide, par contre, les réactions secondaires de l'acétate d'isopropényle empêchent son emploi, et la rendent inutilisable. Le mode opératoire est le suivant.

Diluer le contenu des ampoules par de l'acétone et additionner un excès d'iodure de potassium à 50%. Agiter cinq minutes, ajouter 20 cc. de benzène pour éviter la précipitation du polymère au moment de la dilution, et titrer l'iode libéré par le thiosulfate sodique  $N/20$ . Les polymères destinés à la cryoscopie ont été dissous dans l'acétone, et précipités par un mélange méthanol-eau. Le gel qui précipite est redissous dans l'acétone; celle-ci est évaporée sous vide à une température inférieure à 35°C.

### 3. Copolymérisations

Les copolymères, obtenus au départ de chlorure de vinyle et d'acétate d'isopropényle, sont précipités par addition de méthanol. Ils sont redissous dans l'acétone et reprécipités à l'état poudreux dans le méthanol. Les dosages de chlore ont été effectués microanalytiquement par la méthode de Carius.

Les copolymères d'acétate de vinyle et d'acétate d'isopropényle sont isolés en déversant le contenu des ampoules dans l'éther de pétrole (Eb. 50–70°C.). Le précipité visqueux est redissous dans l'acétone et séché sous vide à une température inférieure à 35°C. Leur composition a été déterminée par saponification alcaline, par ébullition en présence de KOH  $N$  durant trois heures et titrage en retour.

Les copolymères à base de méthacrylate de méthyle et d'acétate d'isopropényle ont été également précipités par l'éther de pétrole. Les copolymères sont redissous dans l'acétone et précipités par un mélange de méthanol-eau. On les sèche à poids constant. Leur analyse a été également faite par saponification alcaline en présence de potasse alcoolique. Dans ces conditions les chaînons méthacrylate de méthyle ne sont pas saponifiables, contrairement à ceux de l'acétate d'isopropényle. 1 g. de copolymère est dissous dans 30 cc. d'acétone, et additionné de 10 cc. KOH alcoolique. Après ébullition de trois heures, et addition de 25 cc. de benzène on titre l'excès de KOH; un essai témoin donne par différence la quantité utilisée.

Les polystyrènes, obtenus soit en solution benzénique, soit en solution dans l'acétate d'isopropényle, sont précipités à l'alcool méthylique, redissous dans la butanone et reprécipités par le méthanol. Les déterminations osmométriques ont été réalisées dans des microosmomètres de Zimm<sup>15</sup>; les mesures ont été effectuées en solution acétonique ou en solution dans le dioxane à 25°C.

Remerciements: Les auteurs remercient l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche dans l'Industrie et l'Agriculture (I.R.S.I.A.) de l'aide qu'il accorde à l'un d'eux.

### References

1. Bartlett et Altschul, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 812-16 (1945).
2. Mayo et Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944). Alfrey et Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, **12**, 205 (1944).
3. Agron, Alfrey, Bohrer, Haas et Wechsler, *J. Polymer Sci.*, **3**, 157 (1948).
4. Alfrey et Price, *J. Polymer Sci.*, **2**, 101 (1947).
5. Fordyce, Chapin, et Ham, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2049 (1948).
6. Price, *J. Polymer Sci.*, **3**, 772 (1948).
7. Michalek et Clark, *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 1559 (1944).
8. H. Mark dans A. Weissberger, éd., *Physical Methods of Organic Chemistry*, Part I. Interscience, New York, 1949, p. 351.
9. Hennion et Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1802 (1934).
10. Lebeau et Picon, *Compt. rend.*, **1913**, 1077.
11. Meinert et Hurd, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4544 (1930).
12. Tchao Yin Lai, *Bull. soc. chim. Belg.*, IV, **53**, 687 (1933).
13. Gwynn et Degering, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2216 (1942).
14. Si on utilise, comme agent condensant, le complexe acétique du fluorure de bore au lieu d'acide sulfurique, on obtient avec de bons rendements, l'acide  $\beta$ -méthylcrotonique au lieu d'acétate d'isopropényle. R. Hart, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **58**, 255 (1949).
15. Zimm et Meyerson, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 911 (1946).

### Résumé

En présence de peroxyde de benzoyle, l'acétate d'isopropényle polymérise de la même façon que l'acétate d'allyle. Son comportement lors de la copolymérisation avec l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle et le méthacrylate de méthyle montre que ce monomère possède une réactivité générale semblable à celle de l'acétate de vinyle. Le caractère négatif de la double soudure est plus prononcé ( $-0.8$ ). Ces copolymérisations sont caractérisées par un important transfert de chaîne, dû à la présence de l'acétate d'isopropényle. A l'égard du styrène, l'acétate d'isopropényle se comporte comme un solvant; il n'y a ni copolymérisation, ni transfert de chaîne.

### Zusammenfassung

In Gegenwart von Benzoyl-peroxyd polymerisiert Isopropenylazetat wie Allylazetat. Sein Verhalten während der Copolymerisation mit Vinylazetat, Vinylchlorid und Methyl-methacrylat zeigt, dass dieses Monomere ungefähr die gleiche allgemeine Reaktionsfähigkeit wie Vinylazetat besitzt: der negative Charakter der Doppelbindung ist stärker ausgesprochen ( $-0.8$ ). Eine erhebliche Kettenübertragung, die durch die Gegenwart von Isopropenylazetat bedingt ist, findet im Laufe dieser Copolymerisationen statt. Auf Styrol wirkt Isopropenylazetat als Lösungsmittel; in diesem Falle findet weder Copolymerisation noch Kettenübertragung statt.

Reçu February 20, 1949