

POLYMERISATION RADICALAIRE DU PENTA-1,3-DIENE—V. COPOLYMERISATION DU PENTA-1,3-DIENE *TRANS* AVEC LE METHACRYLATE DE METHYLE

A. PETIT

Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire, C.N.R.S.-U.R.A. 494, E.N.S.I.C.-I.N.P.L.,
1, rue Grandville, BP 451, 54001 Nancy Cedex, France

(Reçu le 10 décembre 1992; accepté le 21 janvier 1993)

Résumé—L'isomère *trans* du penta-1,3-diène (TP) et le méthacrylate de méthyle (M) sont copolymérisés, à 50° en solution benzénique, par voie radicalaire sous l'action du 2,2'-azobisisobutyronitrile. La composition des échantillons préparés à partir de mélanges générateurs contenant entre 5 et 95 mol% de chacun des deux monomères est évaluée par dosage de l'oxygène, RMN ¹H (100 MHz) et ¹³C (25 MHz). Les trois procédés analytiques donnent des résultats comparables. Le diagramme de Kelen-Tüdös des points expérimentaux montre que l'incorporation de TP et M est déterminée par l'effet terminal et fournit les rapports de réactivité correspondants: $r_{TP} = 0,39 \pm 0,025$ et $r_M = 0,43 \pm 0,025$. Les valeurs optimisées par une méthode de régression non linéaire sont identiques: $r_{TP} = 0,40 \pm 0,02$ et $r_M = 0,43 \pm 0,02$. Les paramètres de réactivité et de polarité de TP, calculés sur la base de ces constantes selon les équations d'Alfrey-Price, sont respectivement $Q_{TP} = 1,01$ et $e_{TP} = -0,94$. L'examen des spectres i.r. et de RMN ¹H ou ¹³C, dont la résolution est médiocre, ne permet pas de doser la microstructure des résidus diéniques, mais révèle néanmoins une large proportion d'unités *trans* (1,2 et 1,4) accompagnée d'une fraction mineure de configuration *cis* et l'absence de motifs 3,4. En présence de AlEt_{1,5}Cl_{1,5} à 25° dans le toluène, le couple TP/M conduit à un copolymère régulièrement alterné constitué de segments pentadiéniques *trans* dont 80 mol% liés en 1,4 et 20 mol% en 1,2.

1. INTRODUCTION

L'examen de la littérature indique que, pour des raisons industrielles notamment, la copolymérisation des diènes conjugués tels que le butadiène ou l'isoprène a été abondamment étudiée [1]. De nombreux travaux ont été consacrés à la polymérisation déclenchée soit par voie radicalaire classique, soit en présence d'un acide de Lewis (principalement le chlorure de zinc ou un dérivé de la famille des chloroalcoylaluminiums) des mélanges formés en associant l'une ou l'autre des deux dioléfin précitées à l'acrylonitrile [1–6, 14, 15] ou au méthacrylate de méthyle [1, 7–15]. Si la première technique fournit des copolymères statistiques où les deux types d'unités monomères se succèdent plus ou moins régulièrement, le second procédé conduit de façon spécifique à des enchaînements copolymères équilibrés strictement alternés qui présentent des propriétés intéressantes dans le domaine des élastomères de synthèse [16] et constituent des échantillons de référence particulièrement utiles dans les analyses de microstructure.

A l'opposé, on ne trouve qu'un volume réduit d'informations du même type sur le comportement des systèmes homologues impliquant le penta-1,3-diène ou pipérylène et d'une façon générale on constate que la copolymérisation de ce diène, dont il existe deux formes isomères *cis* et *trans*, n'a fait l'objet que d'un petit nombre d'investigations systématiques [1, 17–24]. Pourtant il convient d'attirer l'attention sur le fait que cette question revêt incontestablement

un double intérêt. D'une part au plan purement scientifique [20] par suite de la multiplicité des structures réalisables qui peuvent contenir des segments diéniques liés en 1,4 (*cis* ou *trans*), 1,2 (*cis* ou *trans*) et 3,4 résultant des divers modes d'insertion possibles de la dioléfine dans une chaîne polymère en croissance. D'autre part au plan pratique en considérant la potentialité d'application de ces produits parmi lesquels certains sont doués d'excellentes caractéristiques technologiques: exemple typique de la fibre de polyacrylonitrile modifiée par incorporation de 4 à 8 mol% de pipérylène [25].

Les observations précédentes nous ont incités, depuis plusieurs années, à entreprendre des travaux sur la copolymérisation du penta-1,3-diène en nous attachant à examiner séparément le comportement spécifique de chacune des formes *cis* et *trans* de ce diène dont on sait, en se référant aux articles déjà publiés sur le sujet, que les réactivités respectives en homopolymérisation et copolymérisation sont très différentes [20, 26–31].

Dans une série de trois mémoires, nous avons décrit les résultats obtenus en polymérisant par voie radicalaire, en masse ou émulsion, des mélanges de *cis* ou *trans* pipérylène et d'acrylonitrile [32–34]. Nous avons évalué les rapports de réactivité associés à chacun de ces couples et caractérisé la microstructure des copolymères ainsi préparés. Poursuivant nos investigations sur ce thème, nous avons effectué des études analogues sur la paire penta-1,3-diène/méthacrylate de méthyle pour laquelle il n'existe, à notre connaissance, aucune donnée publiée.

Les résultats rapportés dans le présent article concernent la copolymérisation radicalaire, en solution, de l'isomère *trans* du diène avec l'ester méthacrylique, respectivement notés TP et M. Nous avons déterminé la composition des échantillons ainsi formés soit par voie chimique, soit par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) et du carbone ^{13}C (RMN ^{13}C) pour en déduire ensuite les valeurs des rapports de réactivité qui caractérisent la cinétique de la réaction. Finalement sur la base des informations fournies par les spectrométries infra-rouge (i.r.) et de RMN, nous avons entrepris de préciser la microstructure de la fraction pentadiénique incorporée dans les copolymères qui font l'objet de cette étude.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Produits

Les solvants de polymérisation, benzène et toluène (Merck Uvasol, qualité pour la spectroscopie), ont été distillés sous argon en présence de CaH_2 , puis stockés, sur tamis moléculaire 4 Å, dans des récipients appropriés équipés de bouchons «Subaseal». Le penta-1,3-diène *trans* (Aldrich, pureté > 98%) et le méthacrylate de méthyle (Fluka, pureté > 99%) ont été traités de façon similaire et conservés sous argon à -20° . Juste avant utilisation, ils ont été systématiquement redistillés sur paroi froide pour éliminer toutes traces d'oligomères. Le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) (Fluka, pureté > 98%) a été purifié par une double recrystallisation dans le méthanol, séché sous vide à température ambiante et conservé vers -20° . Le sesquichlorure d'éthylaluminium ($\text{AlEt}_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$) (Merck, pureté 96%) a été employé, sans purification préalable, sous forme d'une solution diluée dans le toluène.

2.2. Copolymérisations

2.2.1. Copolymères statistiques. Les réactions ont été conduites en milieu benzénique à 50° , sous agitation, dans des ampoules scellées sous haut vide ($< 10^{-4}$ mm de mercure) et poursuivies jusqu'à un taux de conversion pondéral voisin de 10%. Le rapport molaire $[\text{AIBN}]/[\text{monomères}]$ a été fixé à 0,002 et la concentration initiale $[\text{TP}] + [\text{M}]$ à $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Les essais ont été effectués avec des mélanges générateurs contenant de 5 à 95 mol% de l'un ou l'autre des monomères TP ou M.

Les procédés employés pour isoler et purifier les échantillons ainsi préparés ont été strictement identiques à ceux que nous avons décrits antérieurement [32].

2.2.2. Copolymère alterné. La synthèse a été réalisée sous atmosphère d'azote en présence de sesquichlorure d'éthylaluminium selon le protocole opératoire suivant: à une solution toluénique de M ($2,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) refroidie à -15° , on ajoute successivement $\text{AlEt}_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$ dilué dans le toluène et TP en quantité telle que la proportion du complexant aluminique dans le mélange soit égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et que le rapport des concentrations molaires des deux comonomères $[\text{M}]/[\text{TP}] = 1$. La réaction, poursuivie à 25° jusqu'à formation d'un milieu visqueux, est stoppée par addition de méthanol puis le copolymère est isolé et purifié de façon identique aux échantillons obtenus par voie radicalaire classique.

2.3. Caractérisation des copolymères

La composition des copolymères a été déterminée comparativement par trois méthodes:

- (i) Analyse élémentaire de l'oxygène contenu dans les motifs méthacryliques: les dosages ont été effectués par le Service Central de Microanalyse du CNRS.

- (ii) Spectroscopie de RMN ^1H et ^{13}C : les mesures ont été réalisées, à température ambiante, sur un appareil Jeol FX-100 à 100 MHz pour le proton et à 25 MHz pour le carbone ^{13}C , à partir de solutions dans le deutérochloroforme (CDCl_3) à la concentration de $0,05 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ (RMN ^1H) ou $0,2 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ (RMN ^{13}C). Dans ce dernier cas, les tracés ont été enregistrés en découplage protonique «large bande» dans des conditions de fonctionnement du spectromètre que nous avons détaillées par ailleurs [34]. Dans les deux méthodes de RMN (^1H ou ^{13}C), l'évaluation de la composition des échantillons a été déduite de l'intégration des signaux de résonance dont les déplacements chimiques (ppm) ont été repérés par rapport à la raie du tétraméthylsilane (TMS).

Les spectres i.r. ont été tracés sur un appareil Brüker IFS 85 à partir de films de polymère déposés sur un disque de KBr par évaporation d'une solution chloroformique, complétée par un séchage sous pression réduite à 60° .

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Composition des copolymères

Il convient d'abord de préciser que dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, la copolymérisation radicalaire du binaire TP/M, dont la cinétique est lente (Tableau I), conduit à la formation de matériaux exempts de toute fraction de type microgel quelle que soit la composition de la charge de départ.

3.1.1. RMN ^1H . Sur la Fig. 1 sont représentés les spectres RMN du proton à 100 MHz des deux homopolymères et d'un copolymère équilibré (TPM-S6). On y reconnaît le tracé bien connu qui caractérise le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [35], ainsi que celui du poly(penta-1,3-diène) (PPD) que nous avons déjà décrit en détail [33, 34].

Il est clair que la composition recherchée peut être atteinte, avec une bonne précision, en comparant les aires H_{OCH_3} et H_{E} , des deux signaux bien séparés qui correspondent respectivement aux résonances des groupes protoniques méthoxyliques ($-\text{OCH}_3$: 3,6 ppm) et éthyléniques ($-\text{CH}=\text{CH}-$: 5,3 ppm) inclus dans chacun des résidus M pour le premier et TP pour le second.

Si l'on admet que les unités diéniques incorporées dans le copolymère sont, comme dans l'homopolydiène, liées uniquement en 1,4 et 1,2 (absence de structure 3,4: hypothèse vérifiée par spectroscopie i.r.) et qu'en outre l'enchaînement est exempt de cycles et/ou de ponts, on détermine la fraction molaire d'unités méthacryliques, notée $P_1(\text{M})$, d'après l'expression:

$$P_1(\text{M}) = \frac{2}{2 + 3\rho} \quad (1)$$

dans laquelle

$$\rho = H_{\text{OCH}_3}/H_{\text{E}}$$

Les données ainsi obtenues sont rassemblées dans le Tableau I.

3.1.2. RMN ^{13}C . Un raisonnement analogue peut être développé en considérant les spectres de RMN ^{13}C enregistrés à 25 MHz. En effet dans le tracé TPM-S6 reporté à titre d'exemple sur la Fig. 2, on distingue deux groupes de signaux bien individualisés

Tableau 1. Synthèse et composition des copolymères radicalaires de penta-1,3-diène *trans* (TP) et de méthacrylate de méthyle (M)*

Echantillon	F_M^\dagger	Temps de réaction (hr)	Conversion (poids-%)	$P_1(M)^\ddagger$			
				Analyse élémentaire	RMN ^1H	RMN ^{13}C	Moyenne
PPD*	0	840	8,0	—	0	0	0
TPM-S1	0,049	—	7,1	0,107	0,123	0,095	0,108
TPM-S2	0,097	518,5	9,2	0,170	0,182	0,192	0,181
TPM-S3	0,195	192	8,8	0,317	0,296	0,296	0,303
TPM-S4	0,291	168	9,7	0,368	0,367	0,374	0,370
TPM-S5	0,388	158,5	11,5	0,421	0,438	0,437	0,432
TPM-S6	0,497	139	11,7	0,505	0,517	0,498	0,507
TPM-S7	0,595	139	13,4	0,557	0,575	0,568	0,567
TPM-S8	0,697	73	7,8	0,615	0,648	0,637	0,633
TPM-S9	0,804	48	8,6	0,697	0,725	0,703	0,708
TPM-S10	0,901	31	10,3	—	0,848	0,832	0,840
TPM-S11	0,950	15,5	9,0	0,877	0,910	0,887	0,891
TPM-Alt§	0,500	5,5	4,0	0,498	0,481	0,463	0,481
PMMA¶	1	3	7,8	—	1	1	1

*Solvant: benzène, $T = 50^\circ$, concentration des monomères: $[\text{TP}] + [\text{M}] = 4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, concentration de l'amorceur: $[\text{AIBN}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

†Fraction molaire de M dans le mélange générateur.

‡Fraction molaire de M incorporée dans le copolymère.

§Solvant: toluène, $T = 25^\circ$, concentration des monomères: $[\text{TP}] + [\text{M}] = 5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, concentration du complexant aluminique: $[\text{AlEt}_{1,5}\text{Cl}_{1,5}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

¶Solvant: benzène, $T = 50^\circ$, concentration du monomère: $[\text{M}] = 2,7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, concentration de l'amorceur: $[\text{AIBN}] = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

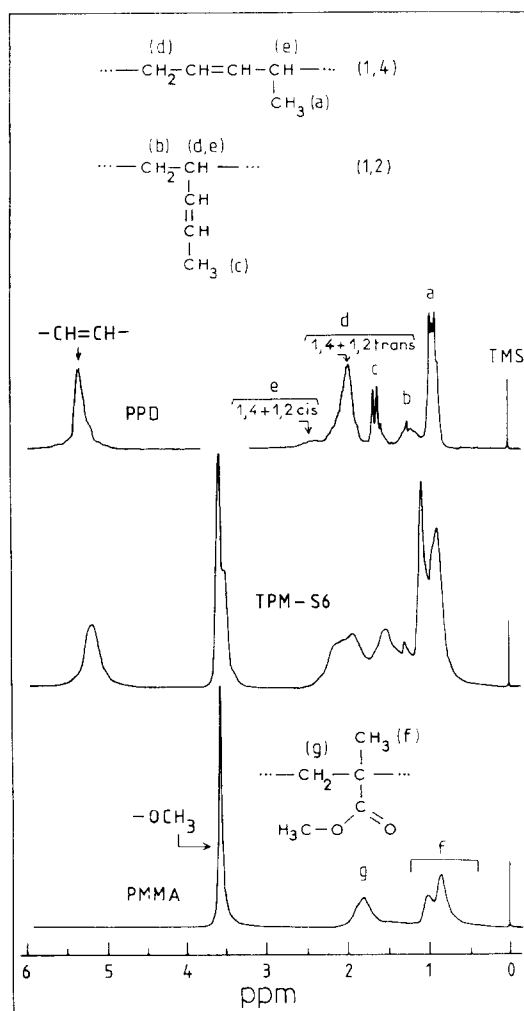


Fig. 1. Spectres RMN ^1H , à 100 MHz dans CDCl_3 , du poly(penta-1,3-diène) (PPD), du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et d'un copolymère de penta-1,3-diène *trans* et de méthacrylate de méthyle (TPM-S6) synthétisés par voie radicalaire. Fraction molaire de méthacrylate de méthyle dans le copolymère calculée par l'équation (1): $P_1(M) = 0,517$.

imputables, sur la base de ce qui est connu sur les spectres des homopolymères (Fig. 2) [32–34, 36], à la résonance des carbones trigonaux ($-\text{CH}=\text{CH}-$: 120–142 ppm) d'une part et carbonyle ($>\text{C}=\text{O}$: 176–179 ppm) d'autre part.

En se référant à la grandeur expérimentale ρ' définie par le quotient C_E/C_C de l'aire cumulée (C_E) de l'ensemble des pics d'origine éthylénique et de celle (C_C) des signaux attribués aux carbones contenus dans les fonctions carbonyle, on aboutit à la composition recherchée $P_1(M)$ selon l'équation:

$$P_1(M) = \frac{2}{2 + \rho'} \quad (2)$$

La lecture du Tableau 1 indique que les trois méthodes d'évaluation (analyse chimique, RMN ^1H et ^{13}C) fournissent des résultats très voisins dont nous avons utilisé les valeurs moyennes dans les calculs qui suivent.

3.2. Rapports de réactivité

L'expérience montre que généralement la copolymérisation de deux monomères peut être décrite de façon satisfaisante par la loi de Mayo-Lewis ou modèle à effet terminal [37]. Ce schéma cinétique, dans lequel on postule que la réactivité d'une chaîne en croissance ne dépend que de la nature de son extrémité active, est déterminé par deux paramètres adimensionnels qui sont les rapports de réactivité associés à chacun des comonomères impliqués, en l'occurrence r_{TP} et r_{M} pour le couple TP/M dont il est ici question. La connaissance précise de ces constantes constitue un des aspects les plus importants des études en matière de copolymérisation puisqu'elle suffit en principe pour prévoir la composition et la microstructure de l'enchaînement copolymère qui se forme instantanément dans un mélange de monomères de titre connu [38].

Expérimentalement l'estimation des taux de réactivité est réalisée en comparant les évolutions respectives de la composition $P_1(M)$ du copolymère, isolé à faible taux de conversion (voisin ou inférieur à 10 poids-%) à celle, F_M (fraction molaire du monomère

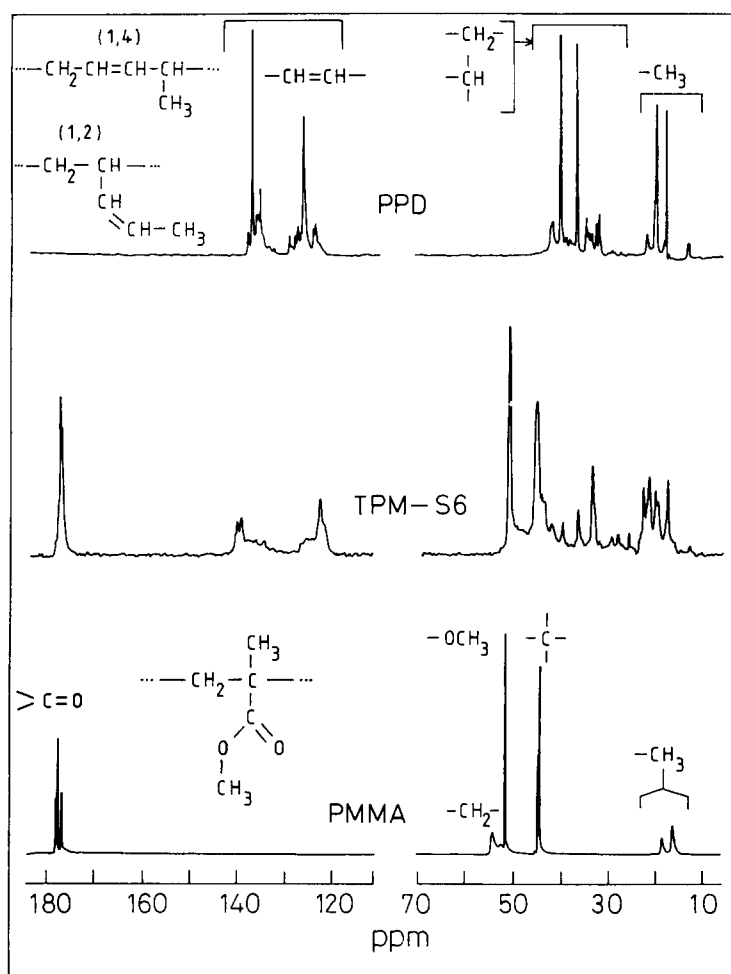


Fig. 2. Spectres RMN ^{13}C , à 25 MHz dans CDCl_3 , du PPD, du PMMA et de TPM-S6 synthétisés par voie radicalaire. Fraction molaire de méthacrylate de méthyle dans le copolymère calculée par l'équation (2): $P_1(\text{M}) = 0,498$.

M), de la charge initiale. Pour y parvenir plusieurs procédés, basés sur la linéarisation de l'équation différentielle de Mayo-Lewis, ont été proposés parmi lesquels nous avons retenu la formulation préconisée par Kelen-Tüdös dont les avantages ont été largement reconnus [39].

Il s'agit de la relation:

$$\eta = \left(r_M + \frac{r_{TP}}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_{TP}}{\alpha} \quad (3)$$

dans laquelle

$$\eta = \frac{x(y-1)}{\alpha y + x^2}, \quad \xi = \frac{x^2}{\alpha y + x^2},$$

$$x = \frac{F_M}{1 - F_M}, \quad y = \frac{P_1(\text{M})}{1 - P_1(\text{M})}$$

et où α est une constante positive arbitraire de symétrisation dont la valeur est généralement choisie égale au produit $[(x^2/y)_{\max} \cdot (x^2/y)_{\min}]^{0.5}$ (valeurs maximale et minimale du rapport x^2/y). Cette méthode qui conduit à un diagramme dans lequel les relevés expérimentaux sont très régulièrement répartis sur tout l'intervalle de variation de ξ , soit (0, 1), permet notamment d'apprécier pleinement la linéarité de

cette distribution et en conséquence de pouvoir administrer la preuve que l'incorporation des deux monomères est bien déterminée par le seul effet terminal.

Une autre façon d'atteindre les constantes (r_{TP} et r_M) recherchées consiste à en ajuster les valeurs numériques par une méthode de régression non linéaire sur la base de l'équation de composition [37] et des données expérimentales $P_1(\text{M})$ et F_M . Dans le présent travail, nous avons utilisé comparativement les deux procédés.

En appliquant la formule (3) de Kelen-Tüdös aux résultats [F_M et $P_1(\text{M})$ moyens] rassemblés dans le Tableau 1, on aboutit à un tracé rectiligne (Fig. 3) dont le positionnement par la méthode des moindres carrés (facteur de corrélation égal à 0,996) a conduit aux valeurs reportées dans le Tableau 2. L'intervalle de confiance à 95% de ces données a été estimé selon la méthode décrite dans la Réf. [40]. Si on reproduit le calcul par régression non linéaire (algorithme de Rosenbrock), on trouve un couple de constantes strictement identiques (Tableau 2).

Les pointés expérimentaux sont bien superposés sur la courbe d'incorporation théorique (Fig. 4) dont l'allure sigmoïde inhérente aux valeurs respectives de

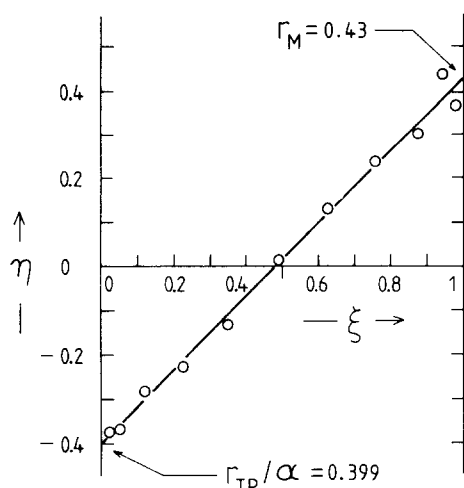


Fig. 3. Diagramme de Kelen-Tüdös pour la copolymérisation du couple penta-1,3-diène *trans* (TP)/méthacrylate de méthyle (M). Constante de l'équation (3) de Kelen-Tüdös: $\alpha = 0,984$.

r_{TP} et r_M , toutes deux inférieures à l'unité, met en évidence l'existence d'une concentration azéotrope ($F_M^{az} = 0,515$) à laquelle la charge et le copolymère formé ont la même composition quel que soit le taux de conversion et qui est proche de l'équimolarité puisque les invariants cinétiques (r) sont quasi-égaux (Tableau 2).

La valeur du produit $r_{TP} \cdot r_M$ voisine de 0,170 indique que l'incorporation des deux monomères tend à former des enchaînements alternés, mais de façon beaucoup moins tranchée que dans le cas du système TP/acrylonitrile (A) pour lequel le produit homologue est proche de zéro ($r_{TP} \cdot r_A = 0,009$) [32]. Cette observation est conforme au fait que le caractère électro-accepteur du nitrile acrylique (A) est le triple de celui qui caractérise l'ester méthacrylique (M), si l'on se réfère aux deux constantes $e_A = 1,20$ et $e_M = 0,40$ qui situent les polarités respectives de ces deux réactifs dans le schéma $Q-e$ d'Alfrey-Price [41]. Sur la base des valeurs de r_{TP} et r_M , nous avons calculé les paramètres de réactivité Q_{TP} et de polarité e_{TP} qui caractérisent le penta-1,3-diène *trans*, en adoptant comme références les données $Q_M = 0,74$ et $e_M = 0,40$ indiquées dans la littérature pour le monomère acrylique [42]. Les résultats ainsi obtenus sont:

$$e_{TP} = -0,94 \quad Q_{TP} = 1,01$$

Tableau 2. Rapports de réactivité (r) pour la copolymérisation radicalaire des couples de monomères associant le méthacrylate de méthyle (M) au penta-1,3-diène *trans* (TP), au butadiène (B) et à l'isoprène (I)

Diène	r_D^*	r_M	$r_D \cdot r_M$	Réf.
TP	$0,39 \pm 0,025^\dagger$ $0,40 \pm 0,02^\ddagger$	$0,43 \pm 0,025^\dagger$ $0,43 \pm 0,02^\ddagger$	0,168 0,172	Présent travail
B	$(0,75; 0,60)^\S$	$(0,32; 0,17)^\S$	0,151 [†]	[1, 7, 8]
I	$(0,87; 0,625)^\S$	$(0,26; 0,18)^\S$	0,160 [†]	[1, 8-13]

*Rapport de réactivité du diène (D) impliqué: TP, B ou I.

[†]Valeur déterminée selon la méthode de Kelen-Tüdös [39, 40].

[‡]Valeur déterminée par régression non linéaire.

[§]Les deux valeurs indiquées correspondent aux maxima et minima des résultats publiés.

[†]Valeur moyenne des produits $r_D \cdot r_M$ trouvés dans les travaux référencés.

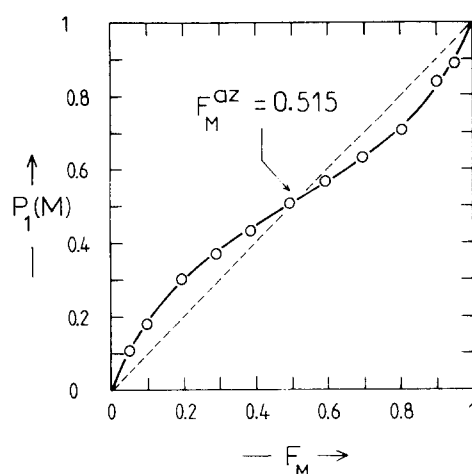


Fig. 4. Variation de la fraction molaire $P_1(M)$ de motifs méthacrylate de méthyle incorporés dans les copolymères radicalaires méthacrylate de méthyle (M)-penta-1,3-diène *trans* (TP) en fonction du taux molaire F_M de méthacrylate de méthyle contenu dans le mélange générateur. ○, Donnée expérimentale; —, courbe théorique pour le modèle à effet terminal calculée avec $r_{TP} = 0,39$ et $r_M = 0,43$. F_M^{az} , Composition azéotrope.

L'estimation du paramètre e_{TP} est en très bon accord avec celle précédemment effectuée ($e_{TP} = -0,97$) à partir des rapports de réactivité trouvés pour la paire TP/A [32]. A l'opposé, on constate une divergence importante concernant la valeur de Q_{TP} que nous avions évaluée à 0,56. Bien que l'on ne puisse interpréter de façon définitive l'amplitude de cet écart, il semble toutefois raisonnable d'en attribuer la cause aux conditions opératoires en terme d'effets de solvant [43-45].

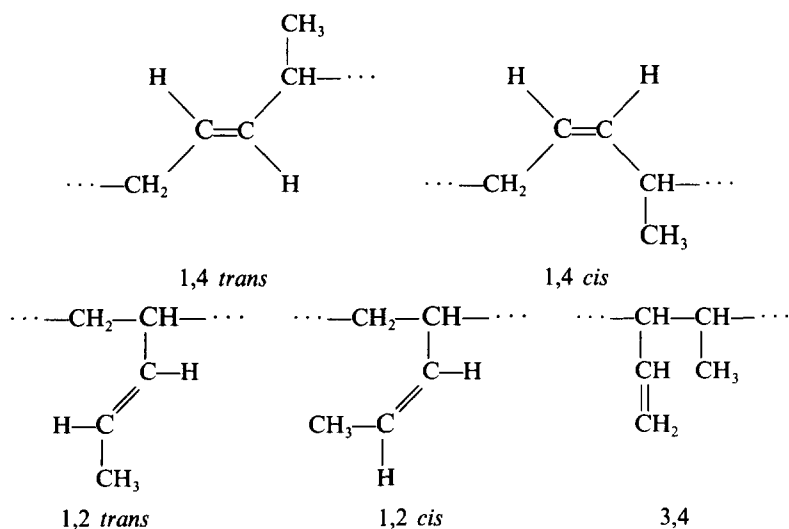
Si aucune investigation systématique n'a encore été consacrée, à notre connaissance, à la polymérisation par voie radicalaire du mélange TP/M, en revanche l'étude du comportement des couples homologues impliquant le butadiène (B) ou l'isoprène (I) a fait l'objet de plusieurs descriptions détaillées [1, 7-13] dont nous avons résumé les résultats, pour comparaison, dans le Tableau 2. La lecture de ce dernier montre que la tendance spontanée à l'alternance manifestée par chacun des trois couples diène/M examinés est comparable en considérant le produit ($r_D \cdot r_M$) des rapports de réactivité qui les caractérisent. Toutefois, il est clair que la valeur de r_{TP} , qui représente le quotient des constantes de vitesse d'homopolymérisation et de copolymérisation des extrémités radicalaires pentadiényle, est notablement plus basse que celles qui caractérisent les deux autres dioléfinés. Cette différence déjà mise en évidence dans le cas des systèmes diène/acrylonitrile [32] est imputable au fait que la polymérisation de TP est beaucoup plus lente que celle de B ou de I [46].

L'alignement excellent des résultats expérimentaux (Fig. 3), traités par l'équation de Kelen-Tüdös, sur tout l'intervalle de composition constitue un argument décisif en faveur d'un mécanisme d'incorporation de TP et M déterminé uniquement par l'effet terminal. Cette observation concorde bien avec les données rapportées dans la littérature pour les deux systèmes apparentés B ou I/M (Tableau 2).

Toutefois il convient de signaler qu'à l'issue d'une analyse, par RMN ^1H , du séquençage d'une série d'échantillons de copolymères isoprène-méthacrylate de méthyle d'origine radicalaire, Jiang *et al.* [13] n'ont pu expliquer leurs résultats qu'en envisageant l'influence d'effets pénultièmes sur les deux types d'extrémités radicalaires.

3.3. Microstructure des résidus diéniques

Il est connu que, selon les conditions opératoires, l'homopolymérisation ou la copolymérisation du pipérylène conduit à des macromolécules où peuvent coexister des proportions très variables de résidus diéniques qui diffèrent par leur structure chimique ou stéréochimique.



Dans le cas de l'homopolydiène, on sait parfaitement les identifier et doser leur fréquence respective en exploitant la complémentarité offerte par les spectrométries i.r. et de RMN ^1H ou ^{13}C [33, 47]. Nous avons montré, dans un mémoire précédent [33], que cette même question peut aussi être résolue dans son intégralité, dans le cas des copolymères radicalaires de pipérylène *trans* ou *cis* et d'acrylonitrile. A l'opposé dans la situation présente, le problème s'avère beaucoup plus complexe à traiter en raison de la résolution particulièrement médiocre des tracés i.r. et RMN qui caractérisent les copolymères penta-1,3-diène *trans*-méthacrylate de méthyle pour lesquels il est possible de distinguer mais pas de dénombrer avec une bonne précision les différentes unités diéniques qu'ils contiennent.

3.3.1. Spectroscopie i.r. Dans la Fig. 5 sont rassemblés, pour comparaison, les spectres i.r. des deux homopolymères (PPD et PMMA) et ceux qui correspondent à quelques copolymères de composition intermédiaire [TPM-S3: $P_1(\text{M}) = 0,303$; TPM-S6: $P_1(\text{M}) = 0,507$; TPM-S9: $P_1(\text{M}) = 0,708$] dont l'échantillon alterné de référence [TPM-Alt: $P_1(\text{M}) = 0,481$]. Sur le tracé attribué au polydiène (PPD), qui est strictement identique à celui de son homologue synthétisé selon le procédé masse [33], on distingue une bande intense à 965 cm^{-1} (vibration de déformation hors du plan des liaisons C—H des groupements $-\text{CH}=\text{CH}-$ *trans*) et deux absorp-

tions faibles à 740 et 727 cm^{-1} (vibration de déformation hors du plan des liaisons C—H des groupements $-\text{CH}=\text{CH}-$ *cis*, 1,4 et 1,2 respectivement) dont la mesure des densités optiques permet d'en déduire les taux de segments *trans* (1,4 + 1,2) (76,5 mol%) ainsi que de motifs *cis* 1,4 (16 mol%) et 1,2 (7,5 mol%). On ne détecte pas de bande d'absorption à 910 cm^{-1} imputable à l'addition en 3,4 (vibration de déformation hors du plan des liaisons C—H vinyliques) très défavorisée dans un processus radicalaire [27, 47].

L'examen de la Fig. 5 indique clairement qu'on ne peut recueillir d'informations aussi précises en considérant les profils spectraux qui caractérisent les copolymères. En effet, la bande d'origine éthylénique

trans (965 cm^{-1}) interfère totalement avec une double absorption (960 – 985 cm^{-1}) spécifique des unités méthacryliques (*cf* les Réf. [48, 49] pour les attributions). Néanmoins ces spectres sont d'une part révélateurs de la présence très minoritaire de configurations *cis* (727 cm^{-1}) et d'autre part confirment l'absence d'unités liées en 3,4 (910 cm^{-1}). On note aussi que dans l'enchaînement alterné, la dioléfine est incorporée de façon univoque en disposition *trans*. Ces trois dernières remarques concordent pleinement avec d'autres que nous avons déjà rapportées sur les copolymères impliquant le nitrile acrylique [33].

3.3.2. RMN ^1H . La Fig. 6 présente les agrandissements de la région de résonance, comprise entre 0 et 3 ppm, qui caractérisent les échantillons pris en exemples précédemment (*cf* Fig. 5). Comme nous l'avons décrit dans un autre article [33], l'étude de cet intervalle du spectre permet d'obtenir des données précises sur la microstructure du polydiène ou de ses copolymères avec l'acrylonitrile en termes de proportions d'unités 1,4 et 1,2 (respectivement 74,5 mol% et 25,5 mol% dans PPD) parce que l'on y distingue des groupes protoniques (en l'occurrence: $-\text{CH}_3$) bien individualisés, associés à chacune d'elles: 0,95 ppm pour les premières et environ 1,6 ppm pour les secondes (Fig. 6: PPD)

En revanche, il est clair que la situation est très différente dans le cas des copolymères de penta-1,3-diène et de méthacrylate de méthyle pour lesquels

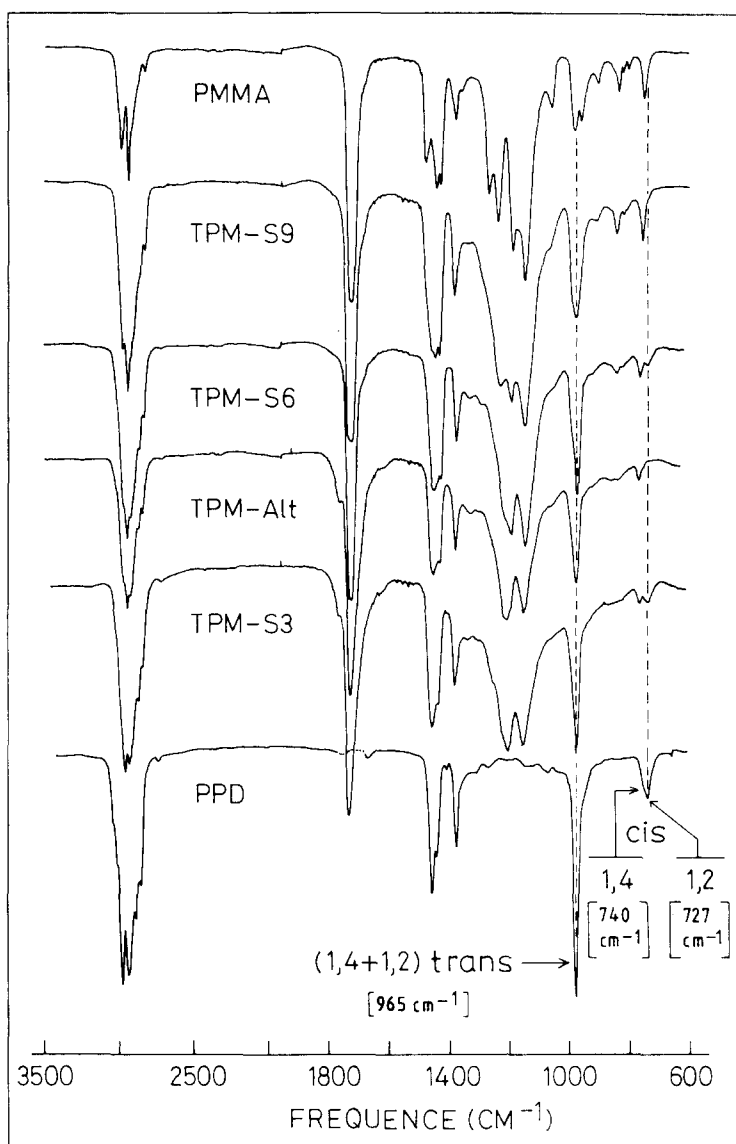


Fig. 5. Spectres i.r. du PPD, du PMMA, de copolymères statistiques (TPM-S) et alterné (TPM-Alt) de penta-1,3-diène *trans* et de méthacrylate de méthyle. Fraction molaire moyenne (cf Tableau 1) de méthacrylate de méthyle dans les copolymères: 0,303 (TPM-S3), 0,481 (TPM-Alt), 0,507 (TPM-S6), 0,708 (TPM-S9).

cette possibilité disparaît complètement (tout du moins à 100 MHz) par suite de la très médiocre résolution spectrale due aux interférences partielles ou totales entre les signaux caractéristiques des protons portés par chaque type de résidus.

Dans ces tracés, la région située entre 0,5 et 1,3 ppm environ est plus spécialement intéressante à examiner. En effet, outre le multiplet des groupes méthyle d'origine pentadiénique (cf PPD: 0,95 ppm), on y trouve le triple signal, bien connu [35], caractéristique des motifs méthacryliques dont les composantes centrées à 0,84, 1,0 et 1,2 ppm (cf PMMA) correspondent respectivement dans le sens des champs décroissants à la résonance des protons α -méthyliques des unités \bar{M} insérées au centre des stéréotriades MMM syndiotactiques (s), hétérotactiques (h) et isotactiques (i). En observant l'évolution du profil spectral en fonction de la composition de

l'échantillon, on constate notamment l'apparition d'une raie nouvelle à 1,1 ppm, particulièrement nette sur l'enregistrement obtenu avec le copolymère alterné (cf TPM-Alt). Nous avons interprété ce fait expérimental en associant ce pic singulier aux substituants α -méthyle des unités \bar{M} incluses dans les séquences $\bar{P}\bar{M}\bar{P}$ (P: motif pentadiénique) et en supposant que, dans ce type d'enchaînement, la résonance de ces protons particuliers n'est pas influencée (ou de façon imperceptible à 100 MHz) par l'environnement dans lequel ils se trouvent et notamment par la microstructure des deux unités P adjacentes.

Cette hypothèse semble légitime quand on se réfère aux conclusions que d'autres auteurs ont avancées à la suite d'analyses effectuées sur les spectres de produits analogues à base de butadiène [7, 8] ou d'isoprène [8-10, 13].

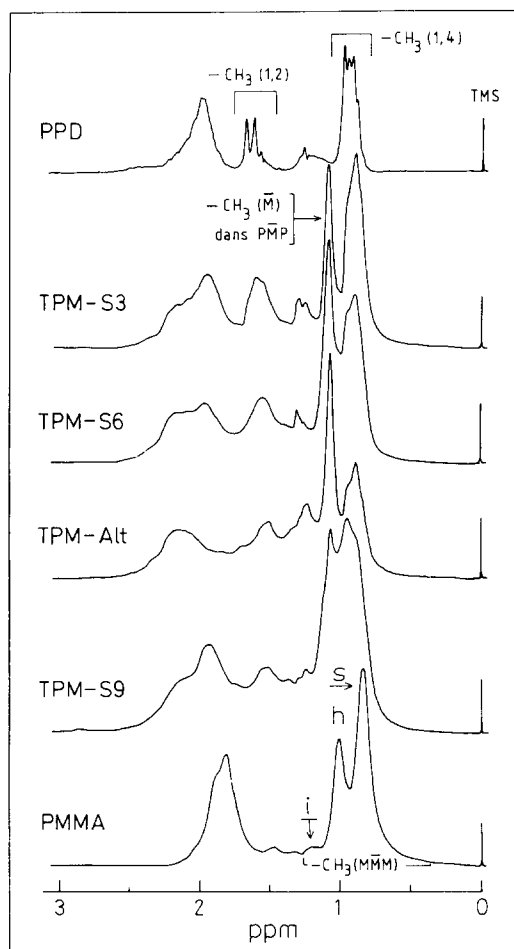


Fig. 6. Spectres RMN ^1H , à 100 MHz dans CDCl_3 (expansion de la région de résonance comprise entre 0 et 3 ppm) du PPD, du PMMA, de TPM-S et TPM-Alt. Fraction molaire moyenne (cf Tableau 1) de méthacrylate de méthyle dans les copolymères: 0,303 (TPM-S3), 0,507 (TPM-S6), 0,481 (TPM-Alt), 0,708 (TPM-S9). P dans PMP désigne un motif pentadiénique 1,4 ou 1,2. s, h, i: résonances des protons α -méthyliques portés par les unités médianes \bar{M} des stéréotriades MMM syndio-, hétéro- et isotactiques respectivement.

3.3.3. RMN ^{13}C . Nous avons montré, dans un travail antérieurement publié [33], que les populations relatives des divers modes d'addition du pipérylène, en l'occurrence 1,4 (*cis* + *trans*), 1,2 *trans* et 1,2 *cis*, peuvent être évaluées aisément à partir des signaux de résonance des carbones méthyliques repérés entre 13 et 23 ppm dans le spectre RMN ^{13}C du poly(penta-1,3-diène) ou des copolymères du diène avec le nitrile acrylique. Nous avons notamment attiré l'attention sur le fait que le recours à cette méthode présente l'avantage sur la RMN du proton de permettre, outre une précision améliorée des mesures, un dosage séparé des configurations *cis* et *trans* des unités liées en 1,2 (cf PPD, Fig. 7) dont les résonances situées respectivement à 13,4 et 17,9 ppm sont pour des causes déjà invoquées [33, 34], très faiblement influencées par leur voisinage.

En comparant, dans la Fig. 7, les spectres connus des deux homopolymères (PPD [33, 34] et PMMA [36]) à ceux des quelques copolymères-types, déjà choisis en exemples précédemment, on observe dans ces derniers l'apparition de nombreux signaux nouveaux qui traduisent la haute sensibilité à l'environnement chimique ou stéréochimique des résonances des carbones méthyliques unis aux divers résidus diéniques et méthacryliques incorporés dans les enchaînements. L'attribution des pics sera discutée dans un autre article consacré à l'analyse du séquençage de ces copolymères.

Il est clair qu'en raison de la résolution médiocre de ces tracés, il est difficile d'en tirer des informations quantitatives sur la microstructure de la fraction diénique contenue dans ces produits. On peut toutefois en déduire, sur la base de l'aire du signal bien individualisé à 13,4 ppm (Fig. 7: TPM-S3, TPM-S6, TPM-S9), la présence d'une fraction très minoritaire

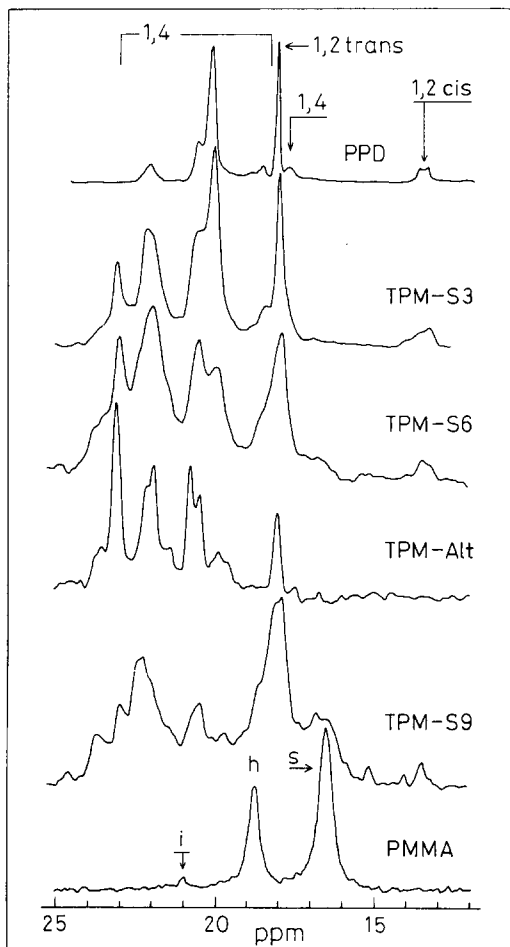


Fig. 7. Spectres RMN ^{13}C , à 25 MHz dans CDCl_3 (expansion de la région de résonance comprise entre 12 et 25 ppm: carbones méthyliques) du PPD, du PMMA, de TPM-S et TPM-Alt. Fraction molaire moyenne (cf Tableau 1) de méthacrylate de méthyle dans les copolymères: 0,303 (TPM-S3), 0,507 (TPM-S6), 0,481 (TPM-Alt), 0,708 (TPM-S9). s, h, i: résonances des carbones α -méthyliques portés par les unités médianes \bar{M} des stéréotriades MMM syndio-, hétéro- et isotactiques respectivement.

(environ 1–5 mol%) d'unités 1,2 *cis*, confirmant les observations relevées en spectroscopie i.r. (cf Fig. 5, bande à 727 cm^{-1}). Ce dernier résultat est similaire à celui obtenu sur les systèmes impliquant le nitrile acrylique [33]. Par ailleurs, si on constate que le signal en question (13,4 ppm) n'apparaît pas, conformément aux données i.r., dans le spectre qui caractérise l'échantillon alterné (Fig. 7: TPM-Alt), en revanche on distingue nettement à 17,9 ppm la résonance attribuée aux résidus 1,2 *trans* dont la résolution est suffisamment bonne pour permettre d'en apprécier la proportion, soit 20 mol% environ de la totalité des segments pentadiéniques. Il convient de souligner que cette valeur, dont la reproductibilité a été vérifiée, est beaucoup plus élevée que celle (10 mol%) qui caractérise le copolymère alterné penta-1,3-diène *trans*-acrylonitrile synthétisé dans des conditions comparables [33].

4. CONCLUSION

L'isomère *trans* du penta-1,3-diène (TP) peut être copolymérisé, par voie radicalaire (AIBN) en solution, avec le méthacrylate de méthyle (M). En présence de $\text{AlEt}_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$, la réaction conduit à la formation d'enchaînements régulièrement alternés. L'analyse de la composition d'une série d'échantillons, préparés à partir de charges contenant des proportions variables de TP et M, a permis de montrer en évaluant les rapports de réactivité par la formulation de Kelen-Tüdös ($r_{\text{TP}} = 0,39$ et $r_{\text{M}} = 0,43$) ou au moyen d'une méthode de régression non linéaire ($r_{\text{TP}} = 0,40$ et $r_{\text{M}} = 0,43$) que le rythme d'incorporation de ces deux monomères est déterminé par le seul effet terminal. Les valeurs trouvées, inférieures à l'unité, sont comparables. Elles mettent en évidence une certaine tendance spontanée à l'alternance des deux résidus et l'existence d'une composition azéotropique proche de l'équimolécularité.

Sur la base des invariants cinétiques r_{TP} et r_{M} , nous avons calculé les paramètres de polarité $e_{\text{TP}} = -0,94$ et $Q_{\text{TP}} = 1,01$ qui situent le pipérylène *trans* dans l'échelle de Alfrey et Price. Si le premier est très voisin de celui que nous avons nous-mêmes déterminé à l'issue de travaux réalisés sur le couple associant le diène et l'acrylonitrile, il en est autrement pour le second qui présente un écart notable que nous avons attribué à des effets de solvant.

L'étude de la microstructure de la fraction pentadiénique contenue dans les copolymères de penta-1,3-diène *trans* et de méthacrylate de méthyle s'est avérée une entreprise particulièrement délicate en raison de la résolution très médiocre des spectres i.r. et de RMN ^1H à 100 MHz ou ^{13}C à 25 MHz qui caractérisent ces produits. Toutefois l'utilisation de ces trois techniques analytiques a révélé d'une part une large prépondérance de motifs (1,4 et 1,2) en configuration *trans* (structure unique dans le cas particulier du copolymère alterné) accompagnée d'une proportion très minoritaire de segments liés en disposition *cis* et d'autre part l'absence d'additions en 3,4.

Remerciement—L'auteur remercie vivement le Dr M. T. Cung, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour sa précieuse contribution en résonance magnétique nucléaire.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. Z. Greenley. Free radical copolymerization reactivity ratios. *Polymer Handbook*, 3rd Edn (édité par J. Brandrup and E. H. Immergut) p. II/153. Wiley, New York (1989).
2. N. Grassie et H. Heaney. *Eur. Polym. J.* **10**, 415 (1974).
3. Y. Koma, K. Iimura et M. Takeda. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn* **10**, 2983 (1972).
4. V. A. Petrosyan, H. A. Gabrielyan et Z. A. Rogovin. *Arm. Khim. Zh.* **31**, 694 (1978).
5. O. K. Shvetsov, Y. E. Shapiro et T. D. Zhukova. *Vysokomolek. Soedin., Ser. A* **25**, 2541 (1983).
6. F. M. Peng. *J. Macromolec. Sci.* **A22**, 1241 (1985).
7. J. R. Ebdon. *J. Macromolec. Sci. Chem.* **A8**, 417 (1974).
8. T. Suzuki, K. Mitani, Y. Takegami, J. Furukawa, E. Kobayashi et Y. Arai. *Polym. J.* **6**, 496 (1974).
9. E. Oikawa et K. Yamamoto. *Polym. J.* **1**, 669 (1970).
10. J. C. Bevington et J. R. Ebdon. *Makromolek. Chem.* **153**, 165 (1972).
11. J. R. Ebdon et N. P. Gabott. *Polymer* **24**, 565 (1983).
12. J. F. Kuo et C. Y. Chen. *J. appl. Polym. Sci.* **27**, 2747 (1982).
13. D.-Z. Jiang, C. Hu et G.-Q. Yuan. *Sci. Sin. (Engl. Edn)* **24**, 1248 (1981).
14. M. Hirooka, H. Yabuuchi, S. Morita, S. Kawasumi et K. Nakaguchi. *J. Polym. Sci.* **B5**, 47 (1967).
15. J. Furukawa, Y. Iseda, K. Haga et N. Kataoka. *J. Polym. Sci., Part A-1* **8**, 1147 (1970).
16. T. Takamatsu, A. Ohnishi, T. Nishikida et J. Furukawa. *Rubber Age* **105**, 23 (1973).
17. N. G. Gaylord, M. Stolka et B. K. Patnaik. *J. Macromolec. Sci. Chem.* **A6**, 1435 (1972).
18. S. I. Shkurenko, G. A. Gabrielyan et Z. A. Rogovin. *Vysokomolek. Soedin., Ser. B* **18**, 540 (1976).
19. L. G. Kamyshina, V. S. Shamaev et R. M. Livshits. *Vysokomolek. Soedin., Ser. B* **25**, 51 (1983).
20. G. Natta et L. Porri. *Elastomers by coordinated anionic mechanism, polymer chemistry of synthetic elastomers. High Polymers Series* (édité par J. P. Kennedy and E. G. M. Törnqvist), Vol. 23, Part II, p. 597. Wiley, New York (1969).
21. K. Bujadoux, M. Galin, J. Jozefonvicz et A. Szubarga. *Eur. Polym. J.* **10**, 1 (1974).
22. K. Hasegawa, R. Asami et T. Higashimura. *Macromolecules* **10**, 592 (1977).
23. C. Corno, A. Priola et S. Cesca. *Macromolecules* **13**, 1099 (1980).
24. A. Priola, C. Corno et S. Cesca. *Macromolecules* **14**, 475 (1981).
25. S. I. Shkurenko, T. A. Barakova, G. A. Gabrielyan et Z. A. Rogovin. *Khim. Volokna* **4**, 35 (1977).
26. R. L. Frank, R. D. Emmick et R. S. Johnson. *J. Am. chem. Soc.* **69**, 2313 (1947).
27. G. Jenner. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1127 (1966).
28. A. Priola, S. Cesca, G. Ferraris et M. Bruzzzone. *Makromolek. Chem.* **176**, 1969 (1975).
29. L. E. Forman. *Elastomers from catalyst of the alkali metals, polymer chemistry of synthetic elastomers. High Polymers Series* (édité par J. P. Kennedy and E. G. M. Törnqvist), Vol. 23, Part II, p. 491. Wiley, New York (1969).
30. G. Friedmann, F. Schué, M. Brini, A. Deluzarche et A. Maillard. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1728 (1965).
31. G. Friedmann, M. Brini, A. Deluzarche et A. Maillard. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3636 (1965).
32. A. Petit et J. Néel. *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Edn* **24**, 883 (1986).
33. A. Petit, M. T. Cung et J. Néel. *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Edn* **26**, 1093 (1988).
34. A. Petit, M. T. Cung et J. Néel. *J. Chim. Phys.* **85**, 319 (1988).

35. F. A. Bovey. *Chain Structure and Conformation of Macromolecules*. Academic Press, New York (1982).
36. J. C. Randall. *Polymer Sequence Determination Carbon-13 NMR Method*. Academic Press, New York (1977).
37. F. R. Mayo et F. M. Lewis. *J. Am. chem. Soc.* **66**, 1594 (1944).
38. K. Ito et Y. Yamashita. *J. Polym. Sci.* **A3**, 2165 (1965).
39. T. Kelen et F. Tüdös. *J. Macromolec. Sci. Chem.* **A9**, 1 (1975).
40. F. Tüdös et T. Kelen. *J. Macromolec. Sci. Chem.* **A16**, 1283 (1981).
41. T. Alfrey Jr. et C. C. Price. *J. Polym. Sci.* **2**, 101 (1947).
42. L. J. Young. Tabulation of Q-e Values. *Polymer Handbook*, 2nd Edn, (édité par J. Brandrup and E. H. Immergut), p. II-387. Wiley, New York (1975).
43. C. Pichot, E. Zaganianis et A. Guyot. *J. Polym. Sci. Symp.* **52**, 55 (1975).
44. H. Schmidt, G. Schmidt-Naake et W. Berger. *Acta Polym.* **37**, 16 (1986).
45. K. Y. Park, E. R. Santee et H. J. Harwood. *Eur. Polym. J.* **25**, 651 (1989).
46. A. A. Petrov et M. L. Guenussov. *Usp. Khim.* **24**, 220 (1955).
47. D. H. Beebe, C. E. Gordon, R. N. Thudium, M. C. Throckmorton et T. L. Hanlon. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn* **16**, 2285 (1978).
48. H. Nagai. *J. appl. Polym. Sci.* **7**, 1697 (1963).
49. J. Furukawa, E. Kobayashi et Y. Arai. *Polym. J.* **6**, 489 (1974).

Abstract—*Trans* isomer of 1,3-pentadiene (TP) and methyl methacrylate (M) were copolymerized in benzene solution. The reactions were carried out at 50°, using 2,2'-azobisisobutyronitrile as free-radical initiator. Molar feed ratios from 5 to 95% TP or M were used. The copolymer compositions were determined from oxygen analysis, 100 MHz ¹H-NMR and 25 MHz ¹³C-NMR spectra. The values obtained by means of these three methods were very close. Data plotted according to the Kelen-Tüdös equation indicate that the copolymerization of TP and M can be adequately described by the terminal-unit model. The corresponding reactivity ratios were: $r_{TP} = 0.39 \pm 0.025$ and $r_M = 0.43 \pm 0.025$. The use of non-linear least squares curve-fitting procedure leads to the same results: $r_{TP} = 0.40 \pm 0.02$ and $r_M = 0.43 \pm 0.02$. The reactivity and polarity of TP calculated from the reactivity ratios by the Alfrey-Price relations were $Q_{TP} = 1.01$ and $e_{TP} = -0.94$, respectively. Owing to the low resolution of i.r. and ¹H-NMR or ¹³C-NMR spectra, it was impossible to determine accurately the microstructure of pentadiene residues; the diene was present in the copolymer chains mainly as the *trans*-(1,2 and 1,4) units but a minor amount was incorporated as the *cis*-units. No 3,4-addition was observed. In the presence of AlEt_{1.5}Cl_{1.5}, at 25° in toluene solution, the polymerization of the TP/M-pair resulted in the formation of an equimolar alternating copolymer in which the pentadiene units are linked fully in the *trans*-configuration (1,4: 80 mol% and 1,2: 20 mol%).