

# POLYMÉRISATION DE MONOMÈRES ORGANIQUES DANS DES PLASMAS FROIDS—V. POLYMÉRISATION DE MONOMÈRES ACRYLIQUES EN PRÉSENCE D'AMORCEURS ET DE COAMORCEURS

F. EPAILLARD<sup>1</sup>, J. C. BROSSE<sup>1</sup> et G. LEGEAY<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie et Physicochimie Macromoléculaire, Unité associée au C.N.R.S. No. 509, Route de Laval 72017 et <sup>2</sup>Institut de Recherche Appliquée sur les Polymères, Route de Laval 72000, Le Mans, France

(Reçu 20 juin 1986)

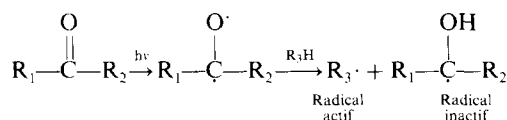
**Résumé**—La polymérisation de monomères acryliques à faible tension de vapeur déposés en couche mince est décrite en fonction des conditions d'obtention d'un plasma froid (puissance, nature chimique de gaz plasmagène) et également en fonction de la présence ou non d'amorceur dans le film de monomère. L'efficacité de ces plasma-amorceurs est spécifique des conditions de plasma (puissance et gaz ...). Cet article montre qu'il est possible d'améliorer l'efficacité de certains plasma-amorceurs en introduisant un coamorceur, tel qu'une amine tertiaire. Les taux de conversion du triacrylate de triméthylolpropane en polyacrylates dans un plasma d'hélium à 100 W sont plus élevés en présence de systèmes tels que le couple chloro-2 thioxanthone/diméthylparatoluidine ou le couple benzoïne/diméthylparatoluidine qu'en présence des seuls chloro-2 thioxanthone ou benzoïne.

## INTRODUCTION

La polymérisation par plasma froid de monomères acryliques à faible tension de vapeur tels que le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA) a fait l'objet de notre part de travaux antérieurs [1-5]. L'aptitude à réagir du monomère varie selon les paramètres expérimentaux relatifs aux conditions d'obtention du plasma: puissance, nature chimique du gaz, pression...

En assimilant la polymérisation du TMPTA par plasma froid à une polymérisation de type radicalaire comme celle induite par les rayonnements u.v.-visibles, les lasers, les bombardements électroniques, différentes substances susceptibles d'être activées dans ces conditions peuvent être introduites. Différents photoamorceurs, photosensibilisateurs, peroxydes, diazoïques ou encore certains colorants ont été choisis [2]. L'efficacité de ces substances appelées plasma-amorceurs dépend de la puissance de la décharge électrique et de la nature du gaz excité.

Il est connu en photochimie, que la présence de certains composés permet de décaler le spectre d'absorption photonique des molécules photosensibilisatrices. C'est le cas des dérivés de la benzophénone ou de la xanthone selon le mécanisme suivant:



Les coamorceurs ou agents de transfert, sont généralement des amines tertiaires ou des alcools [6-8].

Dans le domaine de la polymérisation par plasma froid, par analogie avec la polymérisation sous

rayonnements, des coamorceurs sont incorporés au film de monomère avec le plasma-amorceur. Parmi les différentes amines tertiaires (diméthylaniline, diméthylparatoluidine, diméthylaminoparabenzate d'éthyle, dihydroéthylaniline, diméthyléthanolamine, méthyl-diéthanolamine...), la diméthylparatoluidine (DMPT) est choisie en raison de ses caractéristiques physicochimiques intéressantes: haut point d'ébullition, bonne miscibilité avec la plupart des monomères acryliques. Son influence sur la cinétique de polymérisation est étudiée dans le présent article.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les conditions opératoires sont analogues à celles déjà décrites [1].

Le monomère, utilisé sans purification au préalable, est le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA), (provenance Rohm et Haas).

Les amorceurs et coamorceurs (origine Janssen Chemicals) sont les suivants:

Amorceurs = hydroperoxyde de cumène (HPC)  
 azobisisobutyronitrile (AIBN)  
 Chloro-2 thioxanthone (CTX)  
 benzoïne  
 peroxyde de dicumyle (dicup)

Coamorceurs = diméthylparatoluidine (DMPT)

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### *Influence d'une amine tertiaire sur la polymérisation du TMPTA*

Avant d'étudier les systèmes plasma-amorceurs/coamorceurs, la cinétique de polymérisation du TMPTA dans des plasmas d'argon ou d'hélium est suivie en présence de diméthylparatoluidine (Figs 1 et 2).

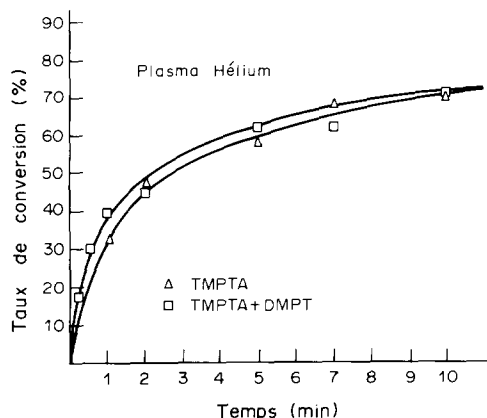
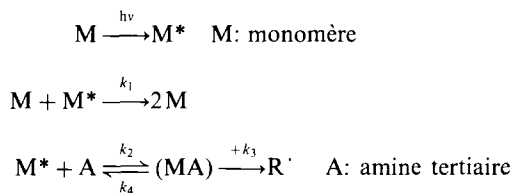


Fig. 1. Influence d'un coamorceur (la diméthylparatoluidine) sur la polymérisation du triacrylate de triméthylolpropane dans un plasma d'hélium.  $D_{He} = 100 \text{ cm}^3/\text{min STP}$ ,  $P = 100 \text{ W}$ ,  $p = 0,56 \text{ mm de Hg}$ , film de  $6 \mu$ .

Avec celle-ci, les taux de conversion du TMPTA en polymères sont légèrement supérieurs à ceux obtenus avec le monomère seul. La diméthylparatoluidine pourrait donc être classée comme plasma-amorceur. Ces résultats confirment les travaux de Yokota et coll. décrivant la photopolymérisation du méthacrylate de méthyle accélérée par des amines tertiaires [9]. Yokota propose un mécanisme de type radicalaire avec formation du complexe excité (MA)\*:



La vitesse de décomposition de la diméthylparatoluidine est déterminée par dosage par le diphenylpicrylhydrazyle, décrite par ailleurs [5] (Fig. 3). La cinétique est rapide et se situe parmi les plus grandes vitesses de décomposition des plasma-

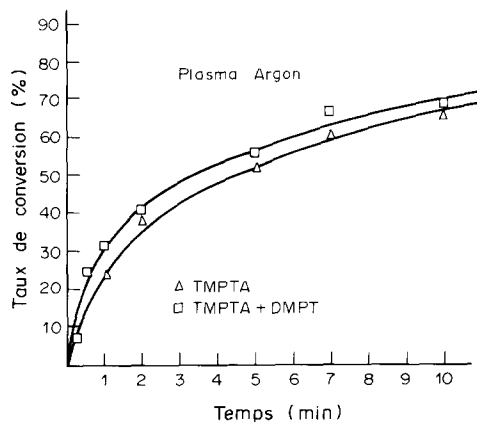


Fig. 2. Influence d'un coamorceur (la diméthylparatoluidine) sur la polymérisation du triacrylate de triméthylolpropane dans un plasma d'argon.  $D_{Ar} = 100 \text{ cm}^3/\text{min STP}$ ,  $P = 100 \text{ W}$ ,  $p = 0,56 \text{ mm de Hg}$ , film  $6 \mu$ .

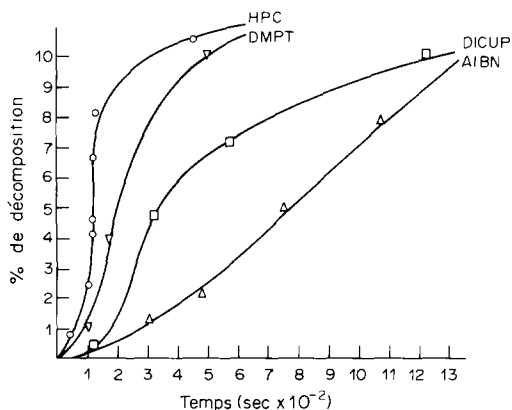


Fig. 3. Décomposition de quelques amorceurs soumis à un plasma froid d'hélium.  $D_{He} = 100 \text{ cm}^3/\text{min STP}$ ,  $P = 100 \text{ W}$ ,  $p = 0,56 \text{ mm de Hg}$ .

amorceurs étudiés. Contrairement aux autres molécules, la DMPT, bien que se décomposant sous l'effet du plasma en groupements pouvant réagir avec le diphenylpicrylhydrazyle, a peu d'influence sur le monomère car son effet en tant qu'amorceur de polymérisation est faible. Ceci peut s'expliquer par une scission de la molécule en plusieurs fragments relativement stables vis à vis des sites acryliques.

#### Etude des systèmes plasma-amorceurs/coamorceurs

Les travaux précédents [1-3] ont montré que les plasma-amorceurs ne se décomposent que sous certaines conditions expérimentales d'obtention de plasma. Ainsi la chloro-2 thioxanthone peut amorcer la polymérisation du TMPTA dans un plasma d'argon et non dans un plasma d'hélium pour une puissance d'excitation égale (100 W). Mais en présence d'amine (DMPT) dans un plasma d'hélium, les taux de conversion du TMPTA en polymères sont plus importants que ceux obtenus avec ou sans chloro-2 thioxanthone. Ceux-ci sont, par ailleurs,

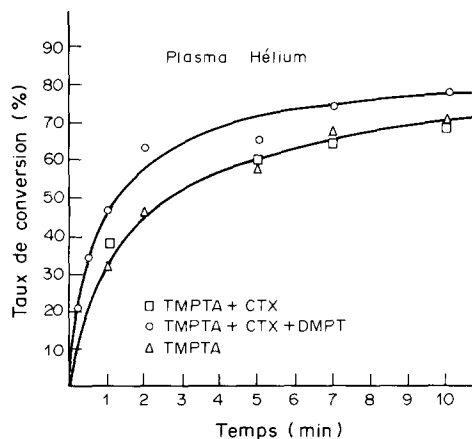


Fig. 4. Influence du couple amorceur/coamorceur (CTX/DMPT) sur la polymérisation du TMPTA dans un plasma d'hélium.  $D_{He} = 100 \text{ cm}^3/\text{min STP}$ ,  $P = 100 \text{ W}$ ,  $p = 0,56 \text{ mm de Hg}$ , film de  $6 \mu$ ,  $[CTX] + [DMPT] = 1\%$  en pds par rapport au TMPTA  $[CTX]/[DMPT] = 1$ .

supérieurs à ceux obtenus lorsque le TMPTA est polymérisé en présence de diméthylparatoluidine (Fig. 4).

Par contre, dans un plasma d'argon, le mélange chloro-2 thioxanthone + DMPT ne semble pas présenter d'effet plus important que lorsque le CTX est utilisé seul (Fig. 5).

Pour la polymérisation du TMPTA dans un plasma d'hélium à 100 W, la benzoïne n'est pas un plasma-amorceur, celle-ci ne se décomposant pas. On observe seulement une polymérisation due au monomère seul. Lorsque le couple benzoïne/DMPT est incorporé au monomère, les rendements en polymères sont plus élevés que ceux obtenus sans le système initial (Fig. 6). L'incorporation d'amine (DMPT) entraîne une augmentation du taux de conversion: celle-ci a donc un effet positif et semble créer avec la benzoïne un système cocatalytique efficace.

Le peroxyde de dicumyle est l'un des plasma-amorceurs les plus efficaces [2]. L'adjonction d'amine tertiaire n'augmente pas les taux de conversion du TMPTA, ceux-ci étant similaires à ceux obtenus en présence du peroxyde utilisé seul (Fig. 7). Ceci peut s'expliquer par un effet de gel important pour ces taux de conversion, affectant la mobilité des espèces actives donc ralentissant la vitesse de propagation ainsi que le taux de conversion maximum.

En résumé, on peut dire que la diméthylparatoluidine permet d'améliorer l'efficacité de plasma-amorceurs réputés peu efficaces. Cet effet est sans doute lié à la formation de système moléculaire complexe permettant l'excitation et la formation d'espèces actives. Les mécanismes mis en jeu peuvent être les suivants [7]:

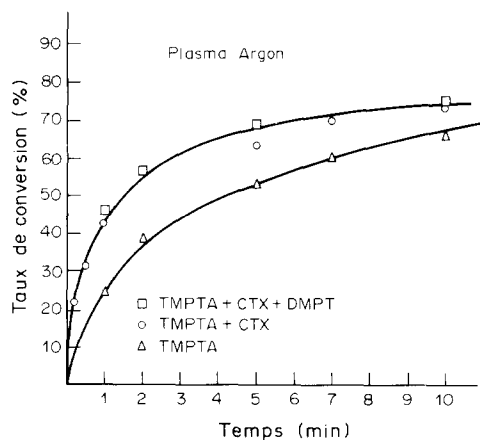
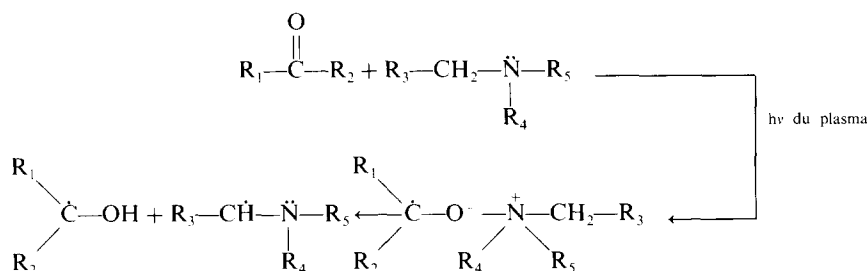


Fig. 5. Influence du couple amorceur/coamorceur (CTX/DMPT) sur la polymérisation du TMPTA dans un plasma d'argon.  $D_{Ar} = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$  STP,  $P = 100 \text{ W}$ ,  $p = 0,56 \text{ mm}$  de Hg, film de  $6 \mu$ ,  $[\text{CTX}] + [\text{DMPT}] = 1\%$  en pds;  $[\text{CTX}]/[\text{DMPT}] = 1$ .

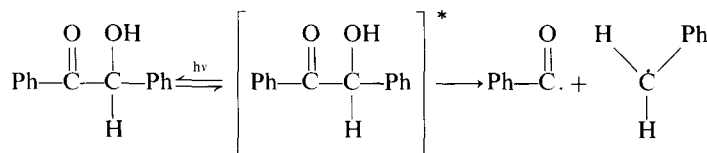
### *Influence de la concentration en diméthylparatoluidine*

Des mélanges CTX + DMPT ou benzoïne + DMPT à différents rapports molaires sont introduits dans le monomère déposé en film (Tableau 1). Les taux de conversion du TMPTA demeurent pratiquement constants pour la polymérisation du



La benzoïne est un photoamorceur qui, sous l'effet du rayonnement photonique, se décompose selon la réaction de Norrish type I:

TMPTA en présence de CTX/DMPT dans un plasma d'argon alors que pour les systèmes CTX/DMPT et benzoïne/DMPT pour un plasma d'hélium à 100 W,



Lorsque la benzoïne est soumise à un plasma d'hélium à 100 W, la présence de l'amine tertiaire serait nécessaire pour favoriser la deuxième étape de la réaction selon un mécanisme qui n'est pas encore élucidé.

le rapport molaire optimal est de 0.5. Ceci confirme l'existence de la formation avec les couples plasma-amorceur/coamorceur de systèmes moléculaires bien définis quant au nombre et à la nature des molécules, et permettant la création de sites actifs.

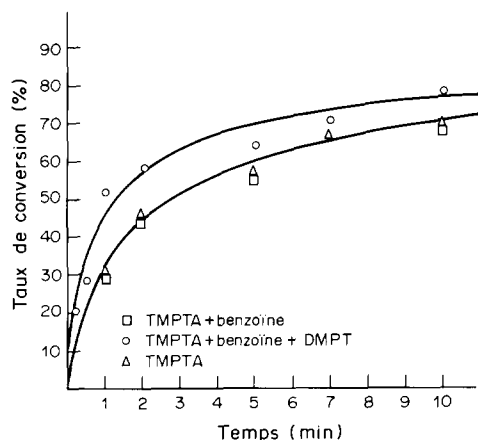


Fig. 6. Influence du couple amorceur/coamorceur (benzoïne/DMPT) sur la polymérisation du TMPTA dans un plasma d'hélium.  $D_{He} = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$  STP,  $P = 100 \text{ W}$ ,  $p = 0,56 \text{ mm de Hg}$ , film  $6 \mu$ ,  $[\text{benzoïne}] + [\text{DMPT}] = 1\%$  en pds;  $[\text{benzoïne}]/[\text{DMPT}] = 1$ .

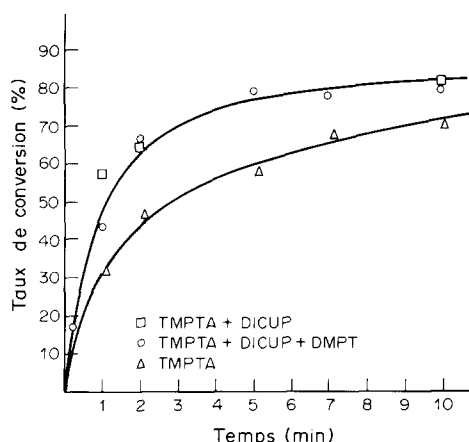


Fig. 7. Influence du couple amorceur/coamorceur (peroxyde de dicumyle/DMPT) sur la polymérisation dans un plasma d'hélium.  $D_{He} = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$  STP,  $P = 100 \text{ W}$ ,  $p = 0,56 \text{ mm de Hg}$ , film de  $6 \mu$ ,  $[\text{PDC}] + [\text{DMPT}] = 1\%$  en pds;  $[\text{PDC}]/[\text{DMPT}] = 1$ .

Tableau 1. Influence de la concentration de la diméthylparatoluidine sur le rendement de la polymérisation du triacrylate de triméthylolpropane (%).  $D_{\text{gaz}} = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$  STP,  $P = 100 \text{ W}$ ,  $P = 0,56 \text{ mm de Hg}$ , film de  $6 \mu$

[Plasma-amorceur]/ [Coamorceur]	0,1	0,5	1,0	2
CTX/DMPT				
Plasma Ar	42	43	43	46
CTX/DMPT				
Plasma He	39	52	48	50
Benzoïne/DMPT				
Plasma He	32	52	53	54

## CONCLUSION

L'efficacité d'un plasma-amorceur peut être améliorée, dans certaines conditions, par la présence d'un coamorceur tel qu'une amine tertiaire. Ainsi, les couples chloro-2 thioxanthone + diméthylparatoluidine et benzoïne + diméthylparatoluidine permettent de polymériser le triacrylate de triméthylolpropane dans un plasma d'hélium à 100 W avec un rendement supérieur à celui obtenu en l'absence ou en présence d'amorceur ou de coamorceur seuls. Des systèmes complexes réactifs, comprenant un nombre déterminé de chacune des deux espèces moléculaires sont créés et favorisent ainsi le processus d'amorçage de la polymérisation. Cependant, on observe toujours une limite supérieure au taux de conversion, voisin de 80 à 85%, due sans doute aux effets de gel du milieu.

## BIBLIOGRAPHIE

1. J. C. Brosse, F. Epailard et G. Legeay. *Eur. Polym. J.* **19**(5), 381 (1983).
2. J. C. Brosse, F. Epailard et G. Legeay. *Eur. Polym. J.* **19**(9), 743 (1983).
3. J. C. Brosse, F. Epailard et G. Legeay. *Eur. Polym. J.* **19**(9), 749 (1983).
4. F. Epailard, J. C. Brosse et G. Legeay. *Le Vide, Les couches minces* **221**, 21 (1985).
5. J. C. Brosse, F. Epailard et G. Legeay. *C.r. Acad. Sci.* **295**, Série II, 975 (1982).
6. H. Kubota et Y. Ogiwara. *J. appl. Polym. Sci.* **28**, 2425 (1983).
7. H. Kubota et Y. Ogiwara. *J. appl. Polym. Sci.* **27**, 2683 (1982).
8. G. Amirzadeh et W. Schnabel. *Makromol. Chem.* **1982**, 2821 (1981).
9. K. Yokota, H. Tomioka T. One et F. Kano. *J. appl. Polym. Sci.* **A1**(10), 1335 (1972).

**Abstract**—The polymerization of high molecular weight acrylic monomers depends on low temperature plasma parameters (power, chemical structure of gas carrier etc.) but also on the initiator incorporated in the monomer film. The plasma initiator has a specific efficiency depending on plasma parameters. This paper deals with a new plasma initiator system: initiator with coinitiator such as tertiary amines (e.g. the dimethylparatoluidine). The poly(trimethylolpropane triacrylate) rate is higher when a system such as 2-chloro thioxanthone/dimethylparatoluidine or benzoïn/dimethylparatoluidine is added to the monomer film which is in the helium plasma.