

## Photopolymérisation du Nitrile Acrylique en Présence des Sels de Lanthane

CRISTOFOR SIMIONESCU, DOREL FELDMAN, et SPIRIDON  
OPREA, *Institut Politechnique de Jassy, Jassy, Roumanie*

### Synopsis

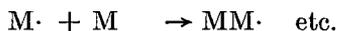
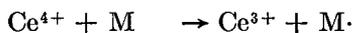
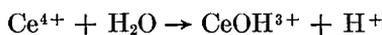
Data are given for the photopolymerization of acrylonitrile in the presence of some lanthanum salts, as initiators of the polymerization. The activity of these salts with respect to the photopolymerization of acrylonitrile indicates the following series:  $\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} > \text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ . The kinetics of the process have also been considered.

### I. Introduction

Antérieurement on a démontré que les sels cériques aussi bien que ceux de l'uranium et du thorium, pouvaient initier la polymérisation du nitrile acrylique sous l'action de la lumière, des radiations ultraviolettes, des rayons X ou des ultrasons et on a présenté en même temps tout une série de résultats sur la cinétique de ces processus.<sup>1,2</sup>

Des sels de Ce(IV) et d'actinides ont été utilisés sous forme de solutions aqueuses. Le fait que la polymérisation se déroule—dans le régime stationnaire—à la limite de séparation entre la phase monomère et la phase aqueuse, nous permet d'apprécier ce processus comme interfacial.

Certaines particularités de la polymérisation du nitrile acrylique—dans les conditions expérimentées par nous—en présence des sels mentionnés, nous ont fourni des données sur le mécanisme radicalaire de la réaction. Après avoir utilisé les sels cériques (dans des solutions d'acide perchlorique) pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle, Venkatakrishnan et Santappa<sup>3</sup> ont proposé le schéma de réaction suivant:



On ne peut pas encore préciser si, dans le cas de la polymérisation en présence des sels cériques ou d'autres lanthanides nous assistons à des oxydations du monomère à la suite desquels apparaissent des radicaux libres.

En se basant sur les données obtenues de la polymérisation du méthacrylate de méthyle, les auteurs mentionnés ont établi que pour ce cas la vitesse totale de polymérisation est exprimée par la relation:

$$-d[M]/dt = k_p(k_i)^{1/2}/(k_t)^{1/2}[M]^{3/2}[Ce]^{1/2}$$

dans laquelle  $[M]$  soit la concentration en monomère,  $k_i$ ,  $k_p$  et  $k_t$  soient les constantes de vitesse d'initiation, de propagation, et de terminaison, respectivement et  $[Ce]$  soit la concentration en sel cérique.

L'équation est d'ailleurs l'expression classique de la vitesse de polymérisation dans le cas de la photoinitiation avec utilisation concomitante d'un initiateur.

## II. Méthode Expérimentale

Nos recherches concernant l'activité des lanthanides ne se sont pas arrêtées aux sels cériques, elle se sont portées et continuent à se faire avec les sels de lanthane, samarium, europium, ytterbium, praséodyme.

Dans le présent travail nous présentons les résultats obtenus dans la photopolymérisation du nitrile acrylique en présence de certains sels de lanthane comme initiateurs de polymérisation.

Pour les études on s'est servi d'une lampe à rayons ultraviolets, type Thelta à tube Efra, le domaine de longueur d'onde des rayons émis par celle-ci étant compris entre 2260 et 5790 Å et la puissance consommée 100 w, de même que d'une lampe type Solimed B.H. avec une puissance de 420 w.

Les réactions ont été effectuées dans des tubes en quartz de diamètre intérieur de 22 mm, munis d'un serpentín afin de maintenir au cours de la polymérisation une température de  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Dans toutes les expériences on a maintenu une distance constante entre la lampe ultraviolette et le tube de quartz (11 cm) et un rapport constant monomère: solution d'initiateur de 1:20 (en volumes).

On a varié les facteurs suivants: le temps d'exposition aux ultraviolets; la nature de l'anion du sel de lanthane (chlorure, sulfate, nitrate, acétate); les concentrations des solutions aqueuses des sels de lanthane de 0,1M à 0,001M; l'intensité de la source ultraviolette.

En fonction de ces facteurs, on a poursuivi la conversion du monomère, la variation de la vitesse de polymérisation et le poids moléculaire des polymères.

Il convient de noter que les solutions de  $\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,—indifféremment de la concentration—ont été préparées dans de l'acide chlorhydrique 0,1 M.

## III. Résultats

En utilisant les solutions de  $\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de concentration 0,1–0,001M et en faisant varier le temps d'exposition à la lumière ultraviolette, on obtient les conversions indiquées dans les graphiques de la Figure 1.

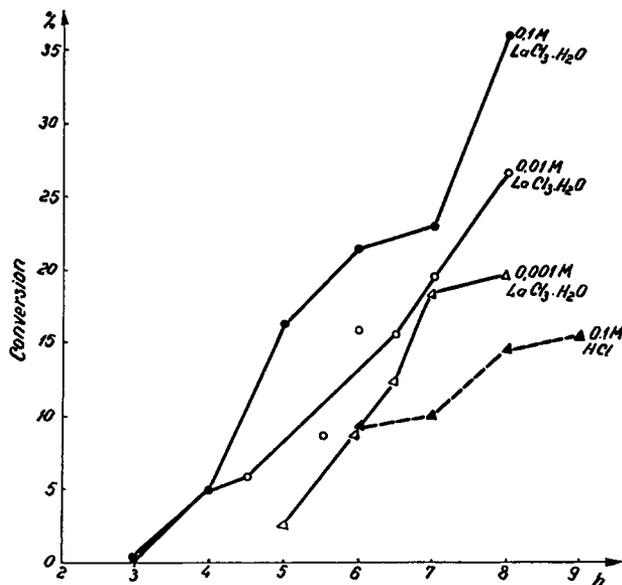


Figure 1.

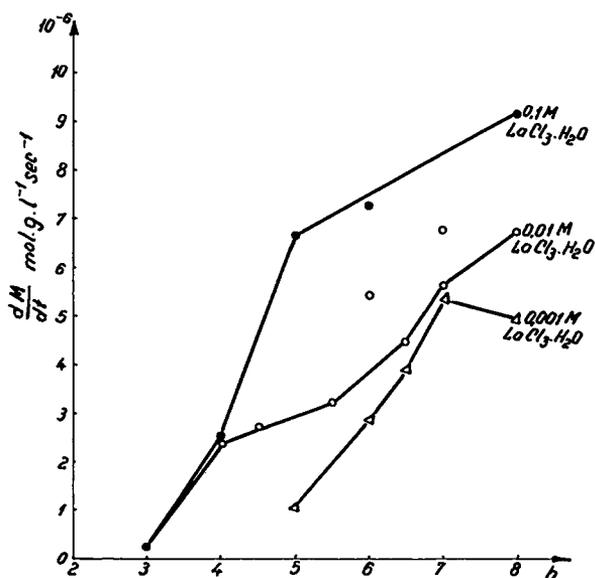


Figure 2.

On remarque que le rendement en polyacrylonitrile augmente avec le temps d'exposition à la lumière ultraviolette et diminue avec une diminution de la concentration en initiateur; la conversion maximum s'élève à 35%. Le même diagramme comprend également les résultats concernant

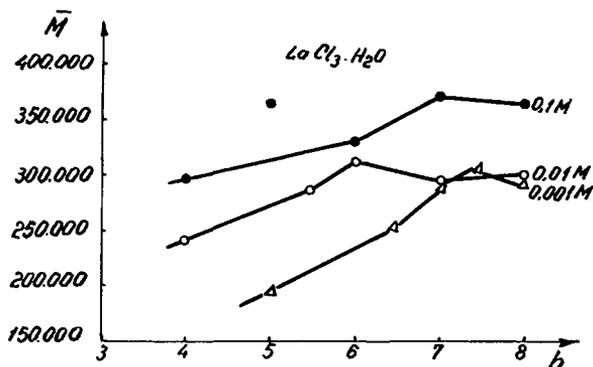


Figure 3.

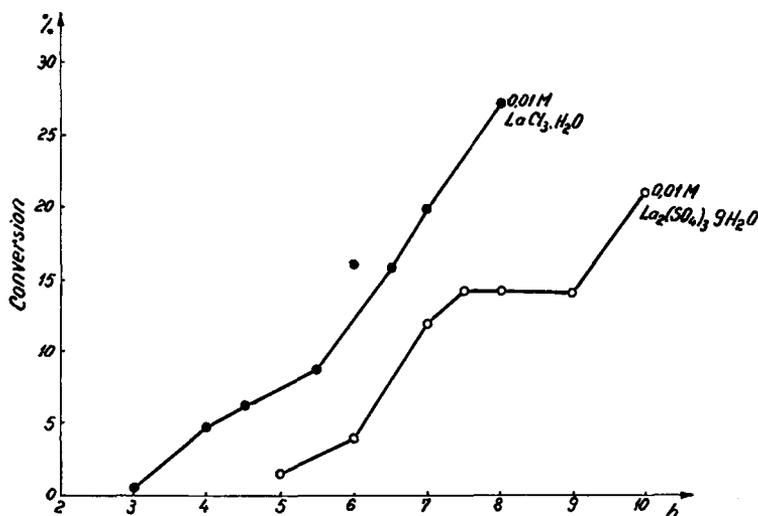


Figure 4.

la formation du polyacrylonitrile avec des solutions de 0,1M de HCl, en absence de sel de lanthane (polymérisation témoin).

De la Figure 2, on constate que les vitesses de réaction augmentent avec la durée de photopolymérisation, pour les conditions dans lesquelles on a expérimenté.

Le poids moléculaires des polymères formés varient entre  $3 \times 10^5$  et  $3,5 \times 10^5$  (Fig. 3) pour le processus effectué avec des solutions 0,1M et entre  $2,0 \times 10^5$  et  $3,0 \times 10^5$  pour les autres concentrations; on remarque également l'augmentation des poids moléculaires en rapport avec le temps de photopolymérisation.

En utilisant des solutions 0,01M, on a comparé les activités  $\text{La}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  à  $\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans le processus de photopolymérisation du nitrile acrylique.

On constate que l'activité de  $\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est plus prononcée (Fig. 4).

Dans la Figure 5, on peut suivre l'augmentation des vitesses de réaction pour les deux initiateurs; quoique les conversions obtenues avec ces sels soient différentes, les poids moléculaires des polymères formés varient entre les limites  $2,5 \times 10^5$  et  $3,0 \times 10^5$  (Fig. 6).

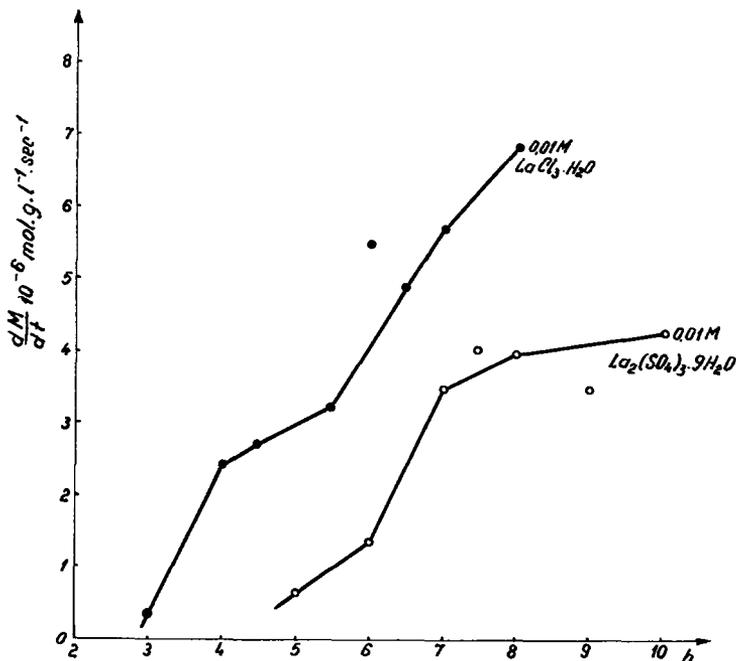


Figure 5.

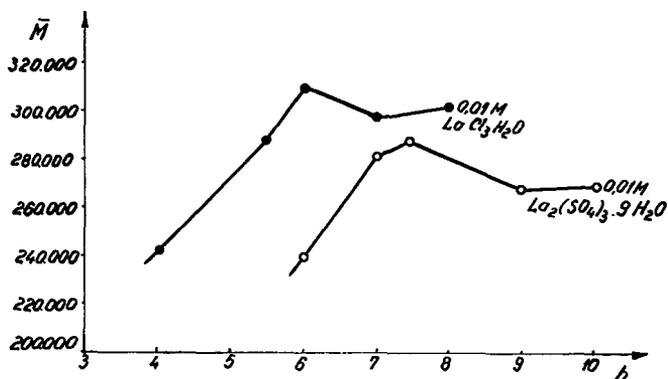


Figure 6.

Etant donné que les solutions de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  donnent de faibles conversions, on n'a pu prendre en considération pour pouvoir faire la comparaison, que les données obtenues à la concentration 0,1M.

De la Figure 7, on peut noter qu'après 10 heures d'irradiation en présence des solutions 0,1M de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  on n'obtient que de très faibles conversions (5%).

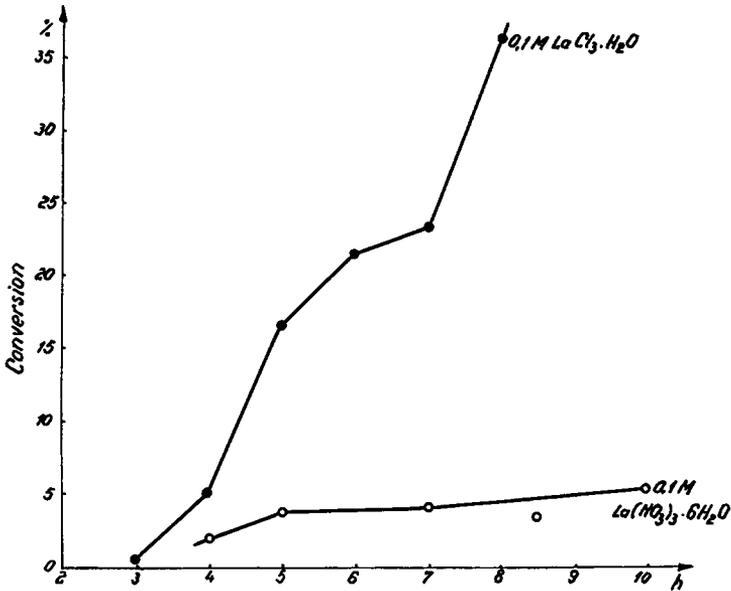


Figure 7.

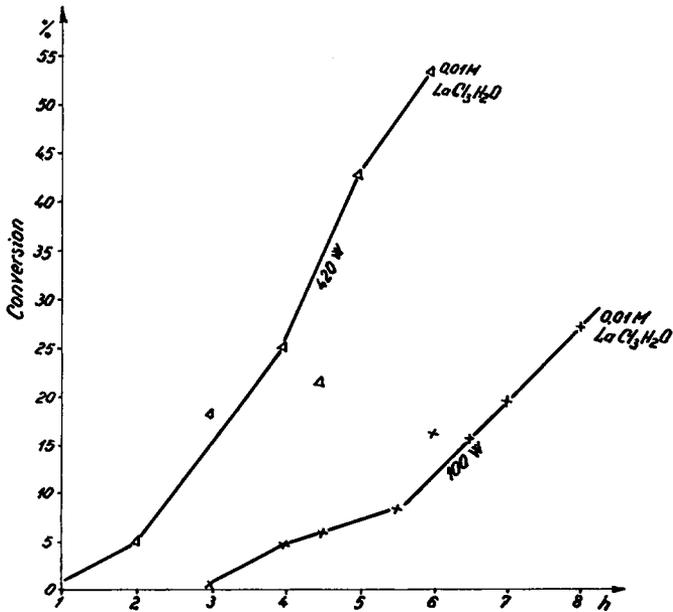


Figure 8.

En utilisant les solutions d'acétate de lanthane comme initiateur on n'a pas obtenu de polymères même après une durée de 12 heures d'exposition.

En faisant varier l'intensité des radiations, on constate, comme d'ailleurs on devait s'y attendre, une augmentation prononcée de la conversion dans le temps (Fig. 8), quoique les poids moléculaires des polymères formés se maintiennent entre les mêmes limites (Fig. 9).

Les essais de polymérisation thermique en présence de  $\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —qui a été prouvé le plus actif initiateur de lanthane à la photopolymérisation—ne nous ont pas donné de résultats; en ce cas, il n'y a pas de polymérisation à 50–80°C, même pas après une durée de 7 heures.

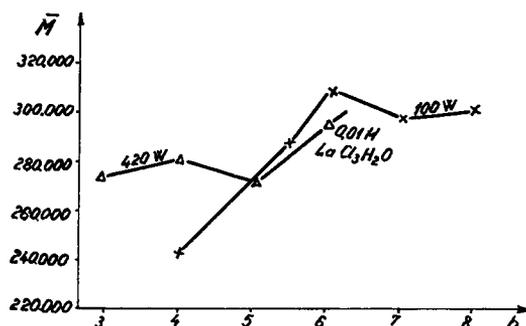


Figure 9.

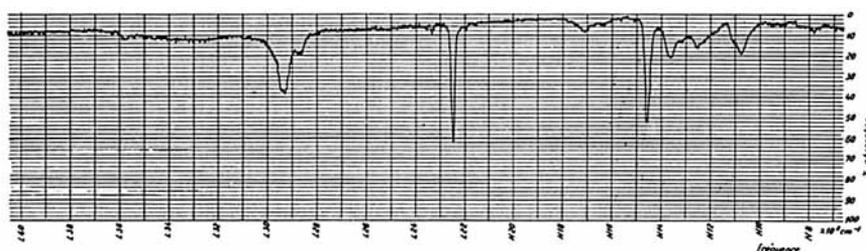


Figure 10.

Le polymère formé en présence du chlorure de lanthane, a été étudié à l'aide d'un spectrophotomètre U.R.-10 K. Zeiss Jena, et l'on a obtenu le spectrogramme de la Figure 10.

Son examen nous a permis de constater: la présence des vibrations correspondant au groupe  $-\text{CH}_2-$  à la fréquence de 2930 et 2875  $\text{cm}^{-1}$ ; le groupement  $-\text{CN}$ , dont les vibrations donnent une bande caractéristique à 2247  $\text{cm}^{-1}$ ; le groupement carbonyle de l'amide à 1710  $\text{cm}^{-1}$ , du probablement à une légère hydrolyse du groupe  $-\text{CN}$ ; des vibrations correspondantes à la déformation des groupes méthyléniques à 1460  $\text{cm}^{-1}$ .

Le spectrogramme du polyacrylonitrile obtenu dans les conditions indiquées ne présente pas de différences vis à vis du spectre caractéristique de ce polymère synthétisé selon les méthodes habituelles.

#### IV. Conclusions

(1) Le nitrile acrylique, commence a polymériser dans le régime stationnaire, en présence des solutions aqueuses des sels de lanthane, à la limite de séparation entre la phase monomère et la phase aqueuse.

(2) L'activité de ces sels du point de vue du processus d'initiation de la photopolymérisation du nitrile acrylique fournit les données suivantes:  $\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} > \text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ .

(3) Les rendements en polymère et les vitesses de réaction augment généralement avec la durée d'irradiation aux ultraviolets.

(4) Les poids moléculaires des polymères formés en présence des sels de lanthane, varient entre  $2,0 \times 10^5$  et  $3,5 \times 10^5$ .

(5) Le spectrogramme du polyacrylonitrile obtenu ne diffère pas de celui classique.

Nous adressons par cette voie tous nos remerciements au laboratoire de chimie organique du Centre de recherches chimiques de l'Académie R.P.R. pour l'aide accordée dans l'étude spectrographique.

#### Références

1. Simionescu, C., et D. Feldman, *Bul. Inst. Politeh. Iasi*, **6**, 161 (1960).
2. Simionescu, C., D. Feldman, et M. Hrihorov, *Rev. Chim. Acad. Rep. Populaire Roumaine*, **7**, No. 2 (1962).
3. Venkatakrishnan, S., et M. Santappa, *Makromol. Chem.*, **27**, 51 (1958).

#### Résumé

On présente les résultats obtenus à la photopolymérisation du nitrile acrylique en présence de certains sels de lanthane comme initiateurs de polymérisation. L'activité de ces sels du point de vue du processus de photopolymérisation du nitrile acrylique fournit les données suivantes:  $\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} > \text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ . On fait aussi des considérations sur la cinétique du processus.

#### Zusammenfassung

Ergebnisse über die Photopolymerisation von Acrylnitril in Gegenwart gewisser Lanthansalze als Polymerisations sensibilisatoren werden mitgeteilt. Die Wirksamkeit dieser Salze für die Photopolymerisation von Acrylnitril liefert folgende Reihe:  $\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} > \text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ . Die Kinetik des Prozesses wird diskutiert.

Received October 1, 1962