

## Synthèse et Caractérisation de Copolymères Cellulose—Poly(méthacrylate de Méthyle): Greffage par le Système Acide de Caro—Ion $\text{Fe}^{3+}$

JEAN-CLAUDE MILEO\* et LOUIS NICOLAS, *Institut National de  
Recherche Chimique Appliquée, Paris, France*

### Synopsis

Methyl methacrylate was grafted onto cellulose using Caro's acid- $\text{Fe}^{3+}$  system as initiator. The effect of grafting time, ferric ion concentration, and cellulose/monomer ratio, on the per cent grafting, was investigated. From studies of the reaction mechanism with model compounds it was postulated that the grafting did not occur at the 1,2-glycol units or at the hemiacetal unit in the end of the cellulose molecule. Concurrent degradation of the cellulose during the graft copolymerization was examined. A linear relationship between the per cent grafting and the number of cellulosic broken chains by hydrolysis was found, from which it would seem that the structure of the graft copolymer was of block-type. The structure of the graft copolymers was also studied by determination of the molecular weights of the grafted PMMA branches, after hydrolysis of the cellulosic backbone. In all cases, independently of reaction conditions, the molecular weights of the grafted branches were very high and their number low. The number of graft branches per cellulose chain was calculated from the per cent grafting, the molecular weights of the PMMA branches and of the cellulosic backbone. This number was compared with the number of cellulosic bonds broken during grafting.

### INTRODUCTION

Parmi les méthodes permettant d'initier chimiquement le greffage, par voie radicalaire, de monomères vinyliques sur la cellulose, les plus intéressantes semblent être celles qui font appel aux systèmes redox. On peut classer ceux-ci en deux catégories possibles, suivant que la cellulose fasse partie intégrante du couple, en formant l'élément réducteur, ou, au contraire, qu'elle soit étrangère à ce dernier. Dans le premier cas les radicaux libres sont formés exclusivement sur le squelette cellulosique, tandis que dans le second cas ils sont produits simultanément dans le milieu réactionnel, ce qui nécessite l'emploi d'artifices pour éviter une homopolymérisation souvent abondante.<sup>1</sup> Des exemples typiques de systèmes de la première catégorie sont donnés par les couples que forment avec la cellulose l'ion cérique  $\text{Ce}^{4+}$ ,<sup>2</sup> l'ion periodate,<sup>3</sup> l'ion manganique  $\text{Mn}^{3+}$ <sup>4</sup> et certains composés du vanadium pentavalent.<sup>5</sup> On a montré<sup>6,7</sup> que l'ion cérique réagissait

\*Adresse actuelle: Département de Recherche de l'Institut Français du Pétrole, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, Grenoble, France.

sur les fonctions glycol de la cellulose par abstraction d'un ion  $H^+$  et production d'un macroradical et l'on peut supposer que le greffage par l'ion manganique s'effectue suivant un mécanisme semblable.

Nous avons mis en évidence que l'acide de Caro pouvait, en présence d'ion  $Fe^{3+}$  comme catalyseur, être utilisé pour former avec la cellulose un système redox capable d'initier la polymérisation d'un monomère et de conduire à l'obtention d'un copolymère greffé.<sup>8</sup> Le mécanisme de l'initiation semble complexe et il est possible que les copolymères obtenus soient du type séquencé. Ce travail comporte l'étude de l'influence de différents facteurs sur la réaction de greffage, ainsi que la détermination de la longueur et du nombre de chaînes greffées.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Matières premières

Les essais ont été effectués sur des linters de coton purifiés et blanchis. Certains linters, provenant de la Buckeye Cellulose Corporation, Memphis, Tenn., et possédant un D.P. moyen de 1590 ont été utilisés sans traitement préalable. D'autres, d'origine différente, possédant un D.P. moyen de 870, ont été mercerisés avant emploi.

Le méthacrylate de méthyle (M.M.A.) et les autres monomères sont purifiés suivant la méthode habituelle par élimination de l'inhibiteur au moyen d'une solution de soude à 10%, lavage à l'acide sulfurique dilué puis à l'eau, séchage et distillation sous pression réduite.

Pour préparer l'acide de Caro<sup>9</sup> on mélange intimement dans un mortier, en refroidissant bien à la glace, 2,7032 g de persulfate de potassium R.P. (0,01 mole) et 2,25 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré R.P. On laisse reposer le mélange une heure et on le dissout dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau distillée glacée. La solution est conservée à 3°C, à l'obscurité, et n'est pas utilisée au delà d'une durée de vie de 8 h.

### Préparation des Echantillons

L'appareil est constitué par un ballon à quatre tubulures et muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant, d'un tube destiné au barbotage d'azote et d'une ampoule d'addition. La cellulose est placée dans le ballon, ainsi que le monomère et l'eau distillée. L'appareil est alors disposé dans un thermostat. L'air de l'appareil est ensuite déplacé pendant 30 min par un courant d'azote. On coule enfin, par l'ampoule, la solution oxydante et le catalyseur. Le barbotage d'azote est maintenu pendant toute la durée de la réaction. L'échantillon est ensuite filtré, lavé à l'eau, extrait plusieurs fois à l'acétone à l'ébullition pour séparer le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) homopolymère, lavé au méthanol à l'ébullition pour éviter une rétention de solvant par le polymère greffé et séché.

Rappelons que la quantité de polymère greffé est donnée par l'accroissement de poids de la cellulose et que le taux de greffage  $G$  représente le rapport de l'accroissement de poids sur le poids initial de cellulose  $\times 100$ .

Le taux d'homopolymère représente le rapport du poids d'homopolymère extrait sur le poids total de monomère polymérisé  $\times 100$ .

### Dégradation de la Cellulose

Les réactions de dégradation sont effectuées dans des conditions identiques à celles des réactions de greffage, mais en absence de monomère.

### Hydrolyse des Copolymères greffés

Le copolymère est dissous dans l'acide sulfurique à 72%, en utilisant environ 25 cm<sup>3</sup> d'acide froid ( $t < 10^\circ\text{C}$ ) par gramme de polymère.<sup>3,10</sup> La suspension est agitée pendant 4 h au cours desquelles on laisse revenir celle-ci à la température ambiante. L'acide est ensuite dilué de façon à obtenir une solution à 4-5% et la solution est chauffée au reflux 1 h.<sup>1/2</sup>. Le poly(méthacrylate de méthyle) séparé est purifié par dissolution dans l'acétone. La solution acétonique est filtrée et reprecipitée dans l'eau. Le poids de polymère ainsi récupéré correspond à 2% près à l'accroissement observé du poids de cellulose.

Le spectre infra-rouge du poly(méthacrylate de méthyle) greffé, après hydrolyse du substrat cellulosique, est identique à celui du polymère préparé par d'autres méthodes classiques. Nous avons vérifié sur un échantillon témoin de PMMA que le procédé d'hydrolyse du copolymère ne modifiait pas de façon sensible les propriétés physicochimiques du PMMA greffé, la viscosité intrinsèque de l'échantillon étant la même avant et après traitement.

### Mesure des Masses Moléculaires

La masse moléculaire du poly(méthacrylate de méthyle) est déterminée par mesures viscosimétriques, en solution dans la méthyl éthyl cétone, dans un viscosimètre d'Ubbelohde à niveau suspendu, à 25°C. La masse moléculaire moyenne est calculée d'après la viscosité intrinsèque en utilisant l'équation<sup>11,12</sup>  $[\eta] = 6,8 \times 10^{-5} \bar{M}_w^{0,72}$ .

La masse moléculaire de la cellulose est déterminée par mesures viscosimétriques, en solution dans la cupriéthylène diamine  $N$ , dans un viscosimètre d'Ostwald, à 25°C. La masse moléculaire moyenne est calculée d'après l'équation de Mark-Houwink  $[\eta] = K_M \bar{M}_n^a$  en prenant  $K_M = 1,33 \times 10^{-4}$  et  $a = 0,905$ , valeurs recommandées par Immergut et al.<sup>13</sup>

## RESULTATS ET DISCUSSION

### Etude du Greffage de Méthacrylate de Méthyle sur les Linters de Coton

Tous les essais ont été effectués à la température de 50°C, avec une concentration en acide de Caro constante (5 cm<sup>3</sup> de la solution oxydante),

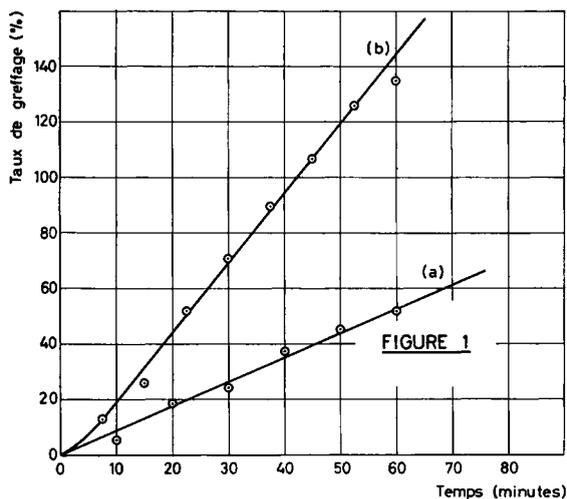


Fig. 1. La variation du taux de greffage en fonction du temps: (a) linters non traités; (b) linters mercerisés.  $[\text{Fe}^{3+}] = 2 \times 10^{-3}$  mole/l.; méthacrylate de méthyle, 5 cm<sup>3</sup>; poids initial de coton, voisin de 1 g.

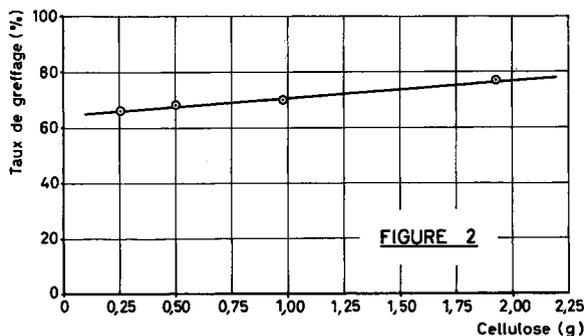


Fig. 2. La variation du taux de greffage en fonction de la quantité de cellulose.  $[\text{Fe}^{3+}] = 2 \times 10^{-3}$  mole/l.; méthacrylate de méthyle, 5 cm<sup>3</sup>; temps de réaction, 30 min.

le volume total de solution aqueuse étant de 100 cm<sup>3</sup> et son pH de 1,6. Le phénomène de greffage a été étudié dans le cas de méthacrylate de méthyle. L'influence de plusieurs facteurs sur le taux de greffage a été déterminée: temps, poids de cellulose, concentration en catalyseur  $\text{Fe}^{3+}$ , quantité de monomère.

Quelques essais ont cependant été effectués avec d'autres monomères. L'acrylate de méthyle se greffe plus rapidement que le méthacrylate mais le taux d'homopolymère formé est plus élevé. L'acrylonitrile par contre se greffe beaucoup plus difficilement, ce qui pourrait être dû à une complexation des ions  $\text{Fe}^{3+}$  par le groupe nitrile, hypothèse déjà évoquée dans le cas de l'ion  $\text{Ce}^{4+}$ .<sup>14</sup> Enfin dans le cas du styrène, il est nécessaire, pour obtenir des taux appréciables de greffage d'opérer à une température plus

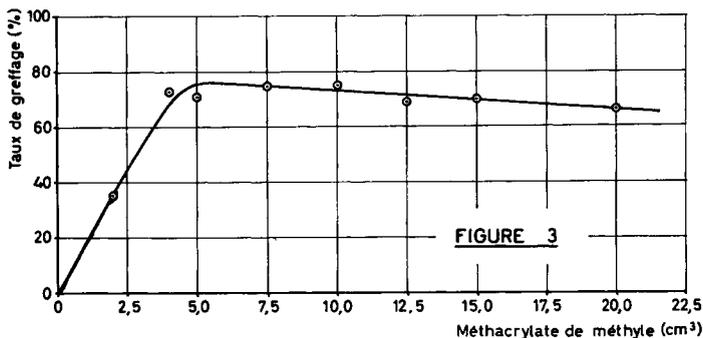


Fig. 3. La variation du taux de greffage en fonction du volume de MMA.  $[Fe^{3+}] = 2 \times 10^{-3}$  mole/l.; poids initial de coton, voisin de 1 g; temps de réaction, 30 min.

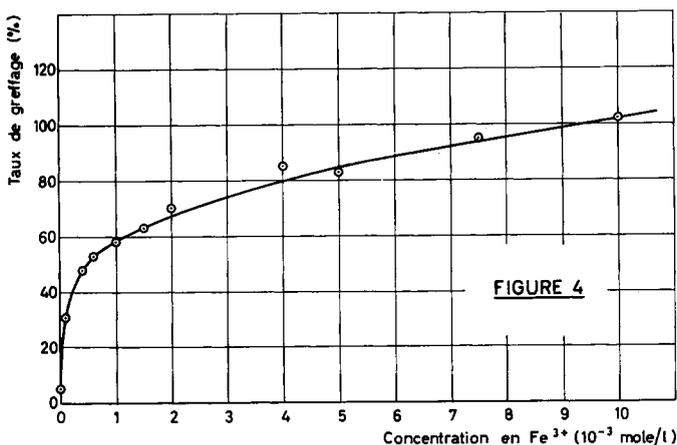


Fig. 4. La variation du taux de greffage en fonction de la concentration en ions  $Fe^{3+}$ . Méthacrylate de méthyle, 5 cm³; poids initial de coton, voisin de 1 g; temps de réaction, 30 min.

élevée, en solubilisant partiellement le styrène dans un mélange eau-alcool tertiobutylique.

Dans le cas du méthacrylate de méthyle nous avons observé que pour obtenir de bons rendements il était nécessaire de déplacer l'oxygène du milieu par barbotage d'azote. Un simple balayage continu de l'atmosphère du ballon ne permet pas d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats. Si la réaction est effectuée en atmosphère normale, il ne se produit pas de greffage.

La variation du taux de greffage en fonction du temps, représentée sur la Figure 1, est linéaire dans l'intervalle étudié. Les taux sont plus élevés lorsque les linters ont été préalablement mercerisés. De plus, dans ce dernier cas, le taux d'homopolymère formé est relativement faible (compris entre 6,2 et 8,2%). Ce taux est plus élevé pour les linters non traités (compris entre 18,7 et 21,8%).

**Influence de la Quantité de Cellulose.** La variation du taux de greffage en fonction de la quantité de cellulose est représentée sur la Figure 2. Les essais ont été effectués sur des linters mercerisés. Le taux d'homopolymère formé est compris entre 10,9 (0,25 g cellulose) et 5,2% (1,93 g cellulose). Le taux de greffage augmente très lentement avec la quantité de cellulose mise en jeu.

**Influence de la Quantité de Monomère.** Les essais ont été effectués sur des linters mercerisés. La variation du taux de greffage en fonction du volume de MMA, représentée sur la Figure 3, est linéaire dans l'intervalle 4–20 cm<sup>3</sup>. Dans ce même intervalle la quantité de monomère n'influe guère sur le taux de greffage.

**Influence de la Concentration en Ions Fe.<sup>3+</sup>** Les essais ont été effectués sur des linters mercerisés.

La courbe de variation du taux de greffage en fonction de la concentration en ions Fe<sup>3+</sup> est représentée sur la Figure 4. Le taux de MMA homopolymérisé est compris entre 6,7 et 8,8%.

### Tentative de Polymérisation du Méthacrylate de Méthyle par les Systèmes redox Acide de Caro-Ion Fe<sup>3+</sup>-Composés modèles

Le système acide de Caro-ion Fe<sup>3+</sup> ne forme pas, dans les conditions opératoires utilisées pour le greffage sur le coton, un couple redox. En l'absence de cellulose cet ensemble initiateur-catalyseur est presque totalement inactif vis-à-vis du méthacrylate, dont le taux de conversion est très faible (voir Tableau I).

TABLEAU I

Substance organique	Conversion du monomère, % <sup>a,b</sup>
—	2,0
Cyclohexanediol-1,2	1,6
Glucose	1,6
Saccharose	2,7
Cellulose mercerisée	34,2

<sup>a</sup> Conditions correspondantes à celles de la Figure 1; Temps, 1 h; substance organique approximativement  $6,1 \times 10^{-3}$  mole.

<sup>b</sup> Le taux de conversion représente le pourcentage de monomère polymérisé (homopolymère dans le cas des composés modèles; homopolymère + polymère greffé dans le cas de la cellulose).

Si l'on remplace la cellulose par un composé contenant une fonction glycolbiseconde, comme le cyclohexanediol-1,2, le taux de conversion du monomère est encore très faible. Il en est de même en utilisant comme modèle le glucose qui outre la fonction glycol contient une fonction hémiacétal. Ces résultats semblent indiquer que le greffage observé sur la cellulose ne se produit ni au niveau des unités glycol, ni au niveau des fonctions aldéhyde semiacétalique des extrémités de chaîne.

### Dégradation concurrente de la Cellulose au Cours du Greffage

Il ne semble pas possible d'évoquer, pour expliquer ce phénomène de greffage, la présence dans les fibres d'une impureté réductrice car ceci aurait entraîné inévitablement une grande dispersion dans les résultats (ce que nous avons observé au cours d'essais de greffage sur la viscosité au moyen de persulfate, en milieu acide et en présence de  $\text{Fe}^{3+}$ ).<sup>8</sup> On peut aussi remarquer que, dans le cas du coton mercerisé, le taux d'homopolymère formé

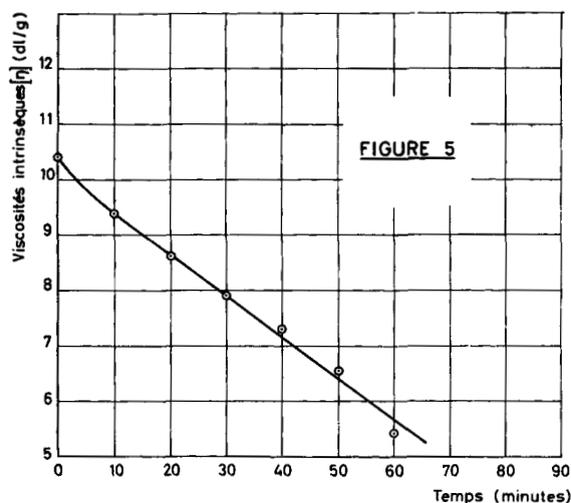


Fig. 5. La variation de la viscosité intrinsèque du coton non traité. Conditions identiques à celles de la Fig. 1; pas de monomère.

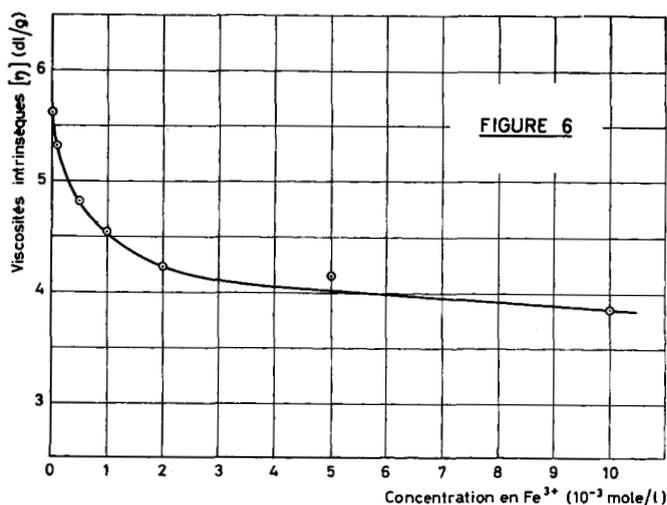


Fig. 6. La variation de la viscosité intrinsèque des linters mercerisés en fonction de la concentration en ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Conditions identiques à celles de la Fig. 4; pas de monomère.

est relativement faible et d'une valeur sensiblement constante, ce qui laisse supposer que l'homopolymérisation résulte d'une réaction parasite de transfert.

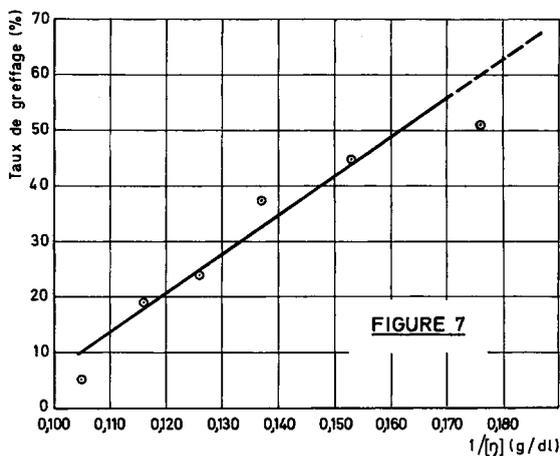


Fig. 7. La relation entre le taux de greffage et le nombre de chaînes de cellulose coupées. Variable: temps de réaction (linters non traités).

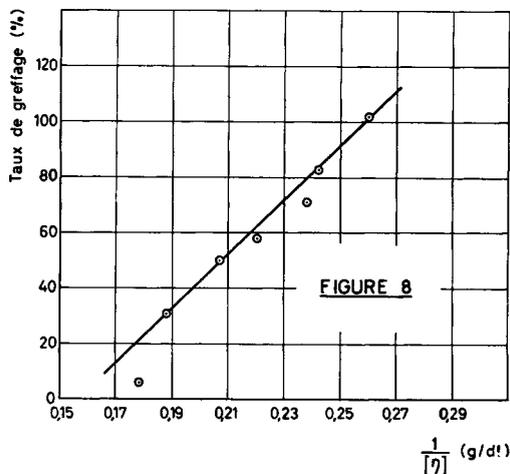


Fig. 8. La relation entre le taux de greffage et le nombre de chaînes de cellulose coupées. Variable: concentration en ion  $Fe^{2+}$  (linters mercerisés).

Nous avons étudié la dégradation subie par la cellulose dans des conditions identiques à celles des réactions de greffage mais en absence du monomère, c'est à dire sans tenir compte de l'influence du polymère greffé sur le phénomène d'hydrolyse acide du support cellulosique. Il est cependant vraisemblable que la présence du polymère greffé entraîne un ralentissement de la dégradation du support.

La Figure 5 représente la variation de la viscosité intrinsèque du coton (non traité) dans le milieu réactionnel (en absence de monomère) en fonction du temps. Celle-ci est linéaire dans l'intervalle étudié.

La Figure 6 représente la variation de la viscosité intrinsèque des linters mercerisés en fonction de la concentration en ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Il est intéressant de comparer la dégradation de la cellulose au taux de greffage obtenu. Les Figures 7 et 8 montrent la relation entre ce taux et le nombre de chaînes de cellulose coupées, ce nombre variant linéairement avec  $1/[\eta]$ . Dans les deux cas étudiés, où les variables sont le temps et la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$ , le taux de greffage semble être proportionnel au nombre des chaînes coupées.

Nous pensons donc qu'il est possible que le centre actif sur lequel s'amorce la polymérisation du polymère à greffer, prenne naissance au cours de la scission hydrolytique des chaînes et que le copolymère obtenu ne soit pas un véritable copolymère greffé mais un copolymère de type séquencé, le greffage s'effectuant aux extrémités de chaînes nouvellement créées. L'initiation de la polymérisation pourrait résulter d'une réaction entre l'oxydant et l'ion carbonium qui apparaît comme entité intermédiaire, au cours de l'hydrolyse acide de la cellulose.

### Calcul du Nombre de Chaînes de Poly(méthacrylate de Méthyle) greffées

Le calcul du nombre de chaînes de poly(méthacrylate de méthyle) greffées par chaîne de cellulose et par unité anhydroglucose est effectué en utilisant les masses moléculaires moyennes du PMMA greffé et celles de la cellulose aux différentes conditions opératoires:

$N_1$  = nombre de chaînes de PMMA/chaîne de cellulose

$$N_1 = \left( \frac{\text{poids de PMMA greffé}}{\bar{M}_n \text{ PMMA}} \right) \left( \frac{\bar{M}_n \text{ cellulose}}{\text{poids de cellulose}} \right)$$

$N_2$  = nombre de chaînes de PMMA/unité anhydroglucose

$$N_2 = N_1/\text{D.P. cellulose}$$

Pour déterminer la masse moléculaire moyenne en nombre  $\bar{M}_n$  du PMMA greffé un fractionnement par précipitation a été effectué sur l'un des échantillons. La polydispersité trouvée correspondant à un rapport  $\bar{M}_v/\bar{M}_n$  très voisin de 2 nous avons pris uniformément comme valeurs de  $\bar{M}_n$ :

$$\bar{M}_n = \bar{M}_v/2$$

où  $\bar{M}_v$  = masse moléculaire moyenne viscosimétrique.

Les résultats, résumés dans le Tableau II, montrent la distribution des chaînes de polymère greffé et l'influence sur celle-ci des conditions opératoires.

La masse moléculaire du PMMA greffé est indépendante du temps de réaction, ce qui a déjà été observé dans la synthèse de copolymères greffés

TABLEAU II  
Nombre de Chaînes de PMMA greffé par Chaîne de Cellulose

Série Essai	MMA, cm <sup>3</sup>	[Fe <sup>+3</sup> ] × 10 <sup>3</sup> , mole/l	Temps de réaction, min.	Taux de greffage, %	Composition du copolymère		Masses moléculaires $\bar{M}_n \times 10^{-3}$		Chaînes de cellulose par chaîne de cellulose $N_1 \times 10^2$	Chaînes de PMMA par unité anhydroglucose $N_2 \times 10_6$	Chaînes de cellulose coupées par unité anhydroglucose $\Delta n \times 10_6$	$\frac{\Delta n}{N_2}$
					Poids celluleuse, g	Poids PMMA, g	Cellulose	PMMA				
A 16.12.2	5	2,0	20	18,8	0,9675	0,1817	207,1	3660	1,06	0,83	15,2	18,3
16.12.3	5	2,0	30	23,9	0,9510	0,2276	188,3	3330	1,35	1,16	23,1	19,9
17.12.1	5	2,0	40	37,7	0,9634	0,3632	172,2	4210	1,54	1,45	30,7	21,2
17.12.2	5	2,0	50	44,8	0,9737	0,4364	152,7	4190	1,63	1,73	43,4	25,1
17.12.3	5	2,0	60	51,3	0,9550	0,4897	130,8	4200	1,60	1,98	61,1	30,9
B 2052	5	0,6	30	53,2	0,9845	0,5240	107,3	3790	1,51	2,28	35,4	15,5
2053	5	1,0	30	57,9	1,0445	0,6043	102,4	3280	1,80	2,85	43,0	15,1
2252	5	1,5	30	62,6	0,9606	0,6015	97,4	4090	1,49	2,48	50,6	20,4
1953	5	5,0	30	83,0	0,9229	0,7657	89,8	3780	1,97	3,56	65,0	18,2
2054	5	7,5	30	95,5	0,9432	0,9432	87,6	3780	2,21	4,10	69,2	16,9
C 2551	2	2,0	30	34,9	1,0439	0,3644	94,2	2460	1,34	2,31	56,5	24,4
2553	15	2,0	30	69,0	1,0305	0,7108	94,2	3940	1,65	2,84	56,5	19,9
D 2253	5	2,0	30	77,5	1,9260	1,4921	94,2	4100	1,78	3,06	56,5	18,5

\* Série A: linters non traités; séries B, C, D: linters mercerisés.

cellulose-PMMA ou cellulose-poly(acrylate de méthyle) au moyen de l'ion  $Ce^{4+}$ <sup>15</sup> et de  $VO_3H$ .<sup>16</sup> Elle ne dépend pas non plus de la concentration en catalyseur ou de la quantité de cellulose mise en jeu. Elle ne dépend de la concentration en monomère que lorsque celle-ci est peu élevée mais demeure sensiblement constante à partir d'une quantité de MMA d'environ 5 cm<sup>3</sup>.

Le nombre de chaînes de PMMA greffées par chaîne de cellulose est relativement faible. Une ou deux chaînes de cellulose sur 100 portent une chaîne de PMMA greffée. Ce nombre est très inférieur à ceux trouvés par différents auteurs dans le cas du greffage d'autres monomères par irradiation<sup>17, 18</sup> ou par l'ion  $Ce^{4+}$ .<sup>19</sup>

Bien que le nombre de chaînes de cellulose greffées soit très faible, l'enrobage des fibres cellulosiques par le polymère greffé rend celles-ci beaucoup moins accessibles aux réactifs. En effet, l'extraction prolongée au moyen de cupriéthylène diamine d'un copolymère à taux de greffage de 102% n'entraîne qu'une diminution de poids de l'échantillon de 12%, c'est à dire une dissolution de 24,2% de la cellulose contenue dans le copolymère. Ceci est sans doute la raison pour laquelle certains points, dans les Figures 7 et 8, sont assez écartés de la courbe. En effet, les valeurs de  $1/[\eta]$  qui sont portées sur ces figures correspondent à la dégradation de la cellulose en absence du monomère et du polymère greffé, alors que la dégradation du support cellulosique au cours du greffage doit être, en fait, ralentie par ce dernier.

Les valeurs de  $[\eta]$  étant des valeurs approchées (influence du polymère greffé) et le paramètre  $1/a = 1,105$  étant voisin de 1, la relation entre le taux de greffage et  $1/[\eta]$  peut suffire à étayer l'hypothèse émise. Cependant, un calcul plus rigoureux peut être effectué et le nombre de chaînes de PMMA greffé par unité anhydroglucose peut être comparé au nombre de chaînes de cellulose coupées rapporté à la même unité. Ce nombre  $\Delta n$  peut être calculé à partir de l'équation de Mark-Houwink  $[\eta] = K_M \bar{M}_n^a$  ( $K_M = 1,33 \times 10^{-4}$  et  $a = 0,905$ ):

$$\Delta n = 162K_M^{1/a} [(1/[\eta])^{1/a} - (1/[\eta_0])^{1/a}]$$

Les valeurs de  $\Delta n$  et les rapports  $\Delta n/N_2$  sont portés dans le Tableau II. En moyenne il y a 20 fois plus de liaisons rompues que de centres actifs créés.

## CONCLUSION

L'acide de Caro forme avec la cellulose, en présence d'ion  $Fe^{3+}$ , un système redox permettant d'obtenir des copolymères greffés non souillés de quantités appréciables d'homopolymère. L'emploi de modèles moléculaires montre que le greffage n'a probablement pas lieu au niveau des unités 1,2-glycol de la cellulose, ni au niveau des fonctions terminales semi-acétaliques. La relation entre le taux de greffage et le nombre de chaînes coupées par hydrolyse, au cours de la réaction, pourrait indiquer que le greffage se produit au cours de la scission hydrolytique, à l'extrémité des

chaînes nouvellement créées. Si cette hypothèse était exacte le copolymère obtenu serait du type séquencé.

L'étude physicochimique des copolymères greffés fait ressortir que la masse moléculaire moyenne des greffons est très élevée et que le nombre de chaînes greffées est très faible, environ 1-2 chaînes de PMMA pour 100 chaînes de cellulose, ce qui correspond en moyenne à 2 chaînes de PMMA pour 100,000 unités anhydroglucose.

L'influence d'autres facteurs, comme la température, la concentration en initiateur et le pH, sur le taux de greffage et sur la distribution des chaînes du polymère greffé est actuellement à l'étude.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une action concertée, grâce à l'aide financière du Fonds National de Développement de la Recherche Scientifique et Technique.

### Références

1. D. J. Bridgeford, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1**, 45 (1962).
2. G. Mino et S. Kaizerman, *J. Polymer Sci.*, **31**, 242 (1958).
3. T. Toda, *J. Polymer Sci.*, **58**, 411 (1962).
4. R. M. Livshits et Z. A. Rogovin, *Khim. Volokna*, **1963**, 38; *Chem. Abstr.*, **60**, 10857b (1964).
5. R. M. Livshits et Z. A. Rogovin, *Vysokomolekul. Soedin.*, **4**, 784 (1962).
6. R. M. Livshits, V. P. Alachev, M. V. Prokof'eva et Z. A. Rogovin, *Vysokomolekul. Soedin.*, **6**, 655 (1964).
7. Y. Iwakura, T. Kurosaki et Y. Imai, *J. Polymer Sci. A*, **3**, 1185 (1965).
8. J. C. Miléo et L. Nicolas, *J. Polymer Sci.*, *A-1*, **4**, 713 (1966).
9. L. Gattermann, *Manuel pratique de Chimie Organique*, Payot, Paris, 1946, p. 185.
10. F. K. Guthrie, *Tappi*, **46**, 656 (1963).
11. J. Bischoff et V. Desreux, *Bull. Soc. Chim. Belge*, **61**, 10 (1952).
12. S. N. Chinai, J. D. Matlack, A. L. Resnick et R. J. Samuels, *J. Polymer Sci.*, **17**, 391 (1955).
13. E. H. Immergut, B. G. Rånby et H. F. Mark, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2483 (1953).
14. G. N. Richards et E. F. T. White, *Macromolecular Chemistry (J. Polymer Sci. C, 4)*, M. Magat, Ed., Interscience, New York, 1964, p. 1251.
15. F. Ide, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **64**, 1489 (1961).
16. R. M. Livshits, L. M. Levites et Z. A. Rogovin, *Vysokomolekul. Soedin.*, **6**, 1624 (1964).
17. R. Y. M. Huang, B. Immergut, E. H. Immergut et W. H. Rapson, *J. Polymer Sci. A*, **1**, 1257 (1963).
18. D. Gagnaire et M. Vincendon, *Bull. Soc. Chim. France*, **1966**, 204.
19. R. H. Cornell, *Tappi*, **45**, 145A (1962).

### Résumé

Le méthacrylate de méthyle a été greffé à la cellulose en utilisant l'acide de Caro en présence de sel ferrique comme initiateur. L'effet de la durée du greffage, de la concentration en ions ferriques et du rapport cellulose-monomère sur le pourcentage du greffage a été étudié. Au départ d'études du mécanisme de réaction, à des composés modèles, on a admis que les greffages ne se passent pas via les unités glycols 1,2 ou à l'unité hémiacétalique à la fin de la molécule cellulosique. Des dégradations concomittantes de la cellulose en cours de la copolymérisation greffée a été examinée. Une relation linéaire entre le pourcentage de greffage et le nombre de chaînes cellulosiques brisées par hydrolyse a été trouvée, d'où il semble que la structure du copolymère greffé était plutôt du type séquencé. La structure du copolymère greffé a aussi été étudiée par détermina-

tion des poids moléculaires des branches de polyméthacrylate de méthyle greffées après hydrolyse de la chaîne cellulosique. Dans tous les cas, indépendamment des conditions de réaction, les poids moléculaires des ramifications greffées étaient très élevés et leur nombre faible. Le nombre de branches greffées par chaîne cellulosique a été calculé au départ du pourcentage de greffage, des poids moléculaires des branches de polyméthacrylate et des poids moléculaires de la chaîne cellulosique. Ce nombre a été comparé au nombre de liens cellulosiques brisés en cours de greffage.

### Zusammenfassung

Methylmethacrylat wurde mit dem Caro'sche Säure- $Fe^{3+}$ -System als Initiator auf Cellulose aufgefropft. Der Einfluss von Aufpfropfungsdauer, Eisen-III-ionenkonzentration und Verhältnis Cellulose/Monomeres auf die prozentuelle Aufpfropfung wurde untersucht. Aus Untersuchungen des Reaktionsmechanismus an Modellverbindungen wurde geschlossen, dass an den 1,2-Glykoleinheiten oder an der Hemiacetalgruppe am Kettenende des Cellulosemoleküls keine Aufpfropfung eintritt. Das Auftreten eines Celluloseabbaus während der Pfropfcopolymerisation wurde überprüft. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen der prozentuellen Aufpfropfung und der Anzahl hydrolytisch gespaltener Celluloseketten, was für eine Blockstruktur des Pfropfcopolymeren spricht. Diese Struktur wurde auch durch Bestimmung des Molekulargewichtes der aufgefropften PMMA-Zweige nach Hydrolyse der Cellulosekette untersucht. In allen Fällen war unabhängig von den Reaktionsbedingungen das Molekulargewicht der aufgefropften Zweige sehr hoch und ihre Anzahl gering. Die Anzahl von aufgefropften Zweigen pro Cellulosekette wurde aus der prozentuellen Aufpfropfung, dem Molekulargewicht der PMMA-Zweige und demjenigen der Cellulosekette berechnet. Diese Zahl wurde mit der Anzahl der während der Aufpfropfung gespaltenen Cellulosebindungen verglichen.

Received April 11, 1966

Revised August 1, 1966

Prod. No. 1469