

Préparation et Etude de Copolymères Triséquencés Isoprène et Méthacrylate de Méthyle

J. M. GUYON-GELLIN, J. GOLÉ, et J. P. PASCAULT, *Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Institut National des Sciences Appliquées, 69621 Villeurbanne, France*

Synopsis

A convenient method is described for the synthesis of ABA triblock copolymers having a high-vinyl polyisoprene as center block and poly(methyl methacrylate) as end blocks. Dynamic mechanical properties of these copolymers as a function of temperature are compared for different compositions (100%, 85%, 70%, 60%, 50%, and 30% of rubber) using solvent-casting methods. Since the morphology is dependent on the method of preparation of the samples, five solvents of different solubility parameters were tested for the same copolymer (i.e., 70% polyisoprene by weight) to show their influence on mechanical behavior.

INTRODUCTION

Les copolymères séquencés présentent la particularité de lier entre elles deux, trois ou plusieurs séquences de natures chimiques différentes et en général incompatibles. Des effets de répulsion inter-chaînes conduisent alors à des séparations de phases intramoléculaires.

La plupart des propriétés spécifiques de ces composés, en solution et à l'état solide, proviennent de ce phénomène de séparation de phases.

Les élastomères thermoplastiques SBS à base de butadiène (ou d'isoprène) et de styrène sont parmi les copolymères triséquencés les plus connus.¹⁻⁵ La préparation anionique de copolymères séquencés de ce type, utilisant le méthacrylate de méthyle à la place du styrène, se heurte à la difficulté d'obtenir à la fois une séquence diénique de microstructure 1,4-cis et une polymérisation rapide du méthacrylate de méthyle sans réaction secondaire. Pour remplir ces conditions, il est nécessaire de disposer d'un amorceur difonctionnel en milieu non polaire et de modifier le solvant réactionnel dès l'addition du second monomère.⁶

Par ailleurs, les mesures du module complexe de divers polyisoprènes ont montré que le polyisoprène à fort pourcentage d'enchaînements vinyliques possédait d'excellentes qualités intrinsèques d'amorçement vibratoire à température ambiante.⁷ Parallèlement, des études à propos de l'influence de la nature du centre actif sur l'homopolymérisation anionique des diènes⁸ et du méthacrylate de méthyle⁹ nous ont laissé entrevoir la possibilité de préparer sans difficulté majeure les copolymères séquencés du polyisoprène riche en 1,2 et 3,4 et des polyméthacrylates d'alcoyle.

Le but du travail, présenté dans ce premier mémoire, a été de définir les conditions opératoires optimales pour préparer de tels copolymères triséquencés et de mesurer leurs caractéristiques dynamiques en fonction de la composition, de la masse moléculaire et du solvant utilisé pour préparer les éprouvettes.

SYNTHÈSE

Les études antérieures nous ont permis de définir les conditions opératoires. L'isoprène est amorcé par le naphthalène-potassium dans le tétrahydrofurane, à -40°C .⁸ Après une heure de polymérisation, le méthacrylate de méthyle destiné à former la seconde séquence est introduit à -78°C à l'aide d'un tube plongeant.⁹ La polymérisation est immédiate et le polymère est précipité dans le méthanol. Une manipulation type permet d'obtenir 16 gr de copolymère dans 800 ml de solvant (2%).

La synthèse s'opère sous vide selon les méthodes classiques. La distillation ultime du solvant a lieu en présence de carbanion styryle. L'isoprène(I) est conservé en ampoule après une double distillation sur carbanion fluorényle. Le méthacrylate de méthyle (MAM) est distillé trois fois sur hydrure de calcium et mis en ampoule avant l'utilisation.

La concentration en amorceur naphthalène-potassium est déterminée par spectrophotométrie UV-visible en mesurant la densité optique du pic d'absorption à $325\text{ m}\mu$.

CARACTÉRISATION

Masses Moléculaires et Polydispersité

Les masses moléculaires moyennes en nombre \bar{M}_n ont été mesurées à l'aide d'un osmomètre Melabs dans l'*o*-dichlorobenzène à 60°C . La précipitation fractionnée à 30°C à l'aide du couple benzène-méthanol montre qu'il n'existe pratiquement pas d'homopolymère (Fig. 1) (0,8% de polyisoprène dans le cas le plus défavorable). Les chromatogrammes obtenus par chromatographie par perméation de gel, sur support de silice, confirment ce résultat (Fig. 2) (les étalons, polystyrène Interchim, testés dans les mêmes conditions s'étalent sur 9 tops, le copolymère B₁ sur 10).

Microstructures et Tacticités

L'analyse RMN-HR s'effectue sur des solutions de copolymères dans le benzène deutéré à 70°C avec l'hexaméthylsiloxane comme référence interne. Les spectres ont été enregistrés par un spectromètre Varian DA-60-I-L fonctionnant à 60 MHz et couplé avec l'accumulateur de spectres JEOL JR A1.

La détermination des microstructures de la séquence isoprène utilise la résonance des protons oléfiniques selon la méthode décrite par Q.T. PHAM.¹⁰ Par contre, les protons α -méthyles du méthacrylate de méthyle sont masqués par les protons aliphatiques de l'isoprène et, pour connaître la tacticité de la seconde séquence, il est nécessaire de se reporter aux mesures faites sur les homopolymères.⁹ Précisons que, dans nos conditions, le pourcentage de polyméthacrylate de méthyle syndiotactique est indépendant de la nature de l'amorceur et de la masse moléculaire du polymère formé.

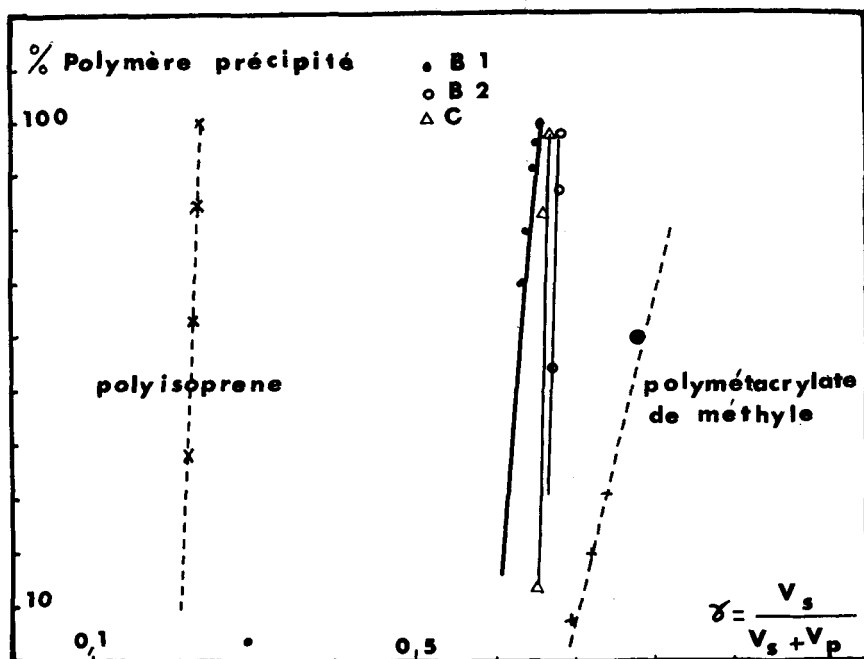


Fig. 1. Fractionnement par précipitation de quelques copolymères triséquencés isoprène-méthacrylate de méthyle à l'aide du couple benzène-méthanol.

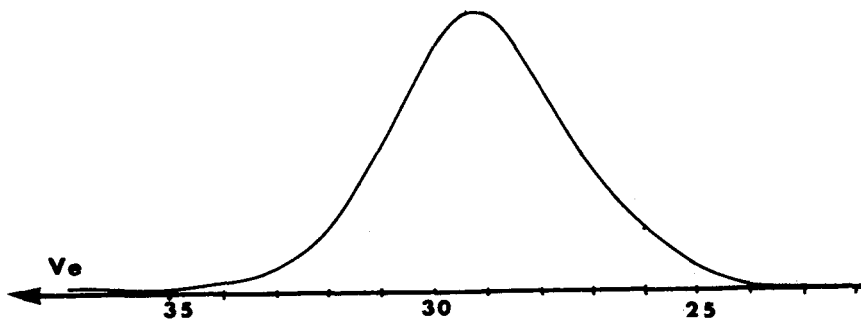


Fig. 2. Chromatogramme obtenu par chromatographie par perméation de gel du copolymère B₁.

Composition

Le spectre RMN-HR complet et non accumulé du copolymère permet de déterminer sa composition, en utilisant les raies de résonance des protons oléfiniques du polyisoprène et celles des protons méthoxyliques du polyméthacrylate de méthyle.

Conclusion

Le Tableau I donne un aperçu des copolymères synthétisés et de leurs propriétés. Il semble donc possible de préparer des copolymères séquencés isoprène (1,2, (1,2, 3,4)-méthacrylate de méthyle, de masses moléculaires et de

TABLEAU I
Caractéristiques des Copolymères Triséquences
Isoprène-Méthacrylate de Méthyle et Isoprène-styrène (X)

N°	% d'Isoprène théorique en poids	% mesuré en poids	\bar{M}_n théorique	\bar{M}_n mesurée	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Microstructure de la séquence I			Tacticité du polyméthacrylate de méthyle
						1,4	1,2	3,4	
A ₁	85	86,1	54.000	48.000		pas accumulé			triades
A ₂	85	85,6	246.000	210.000		13,0	35,6	51,4	<i>i</i> = 7,3
B ₁	70	70,9	50.000	60.000	1,02	11,9	39,5	48,6	<i>h</i> = 56,8
B ₂	70	70,0	66.000	60.000		8,7	37,7	53,6	<i>s</i> = 36,9
C	60	61,2	50.000	68.000		pas accumulé			diades
D	50	44,3	98.500	103.500	1,15	8,8	37,3	53,9	<i>l</i> = 32
E	30	29,0	70.000	70.000		13,0	36,3	50,7	<i>S</i> = 68
X	77	79,0	48.000	52.000		22,0	28,0	50,0	styrène

^a \bar{M}_w/\bar{M}_n calculée à partir des résultats du fractionnement.

compositions définies à l'avance, sans précautions particulières. Il suffit de travailler à très basse température (-40°C , puis -78°C) et d'éviter l'utilisation du contre-ion sodium qui conduit, pour des raisons encore mal définies, à de mauvais rendements.⁹

P. Rempp et coll.¹¹ avaient observé une très grande réactivité du carbanion styryle envers la fonction ester du méthacrylate de méthyle. Et, pour la synthèse de copolymères séquencés, ils préconisaient l'addition intermédiaire du diphenyl 1,1-éthylène. Il semble que le carbanion isoprényle soit beaucoup moins réactif, et il devient alors inutile d'utiliser cet artifice. Les variations de polydispersité, les traces d'homopolymères ainsi que les masses moléculaires obtenues parfois plus faibles que les masses théoriques, proviennent plutôt d'une mauvaise agitation et de l'augmentation rapide de viscosité au moment de l'introduction du second monomère (bien que la synthèse ait lieu en solution diluée, 2%).

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD)

Les mesures d'ATD ont été faites sur l'analyseur thermique du Pont 990 avec des montées de température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Nous avons pris comme valeur de température de transition vitreuse (T_g) l'intersection de la tangente au point d'inflexion avec la ligne de base "basse température." Les résultats sont ras semblés dans les Tableaux II (homopolymères) et III (copolymères). La valeur de T_g obtenue dans le cas du polyisoprène synthétisé à l'aide du système (K^+ , THF, -40°C) est comparée à d'autres mesures de notre laboratoire.^{7,12} Ces résultats mettent en lumière l'influence des microstructures sur la température de transition des polydiènes et, notamment, celle du rapport 1,2/3,4 quand le pourcentage d'enchaînements 1,4 reste constant. On observe une augmentation de T_g avec l'augmentation des enchaînements 1,2, ce qui semble provenir de leur encombrement stérique plus important.

Le pourcentage de diades syndiotactiques intervient, lui aussi, de façon prépondérante sur le T_g du polyméthacrylate de méthyle. Toutefois, les températures de transition vitreuse, que nous avons observées, sont très supérieures à celles obtenues par Bywater et coll.¹³ par dilatométrie. Les vitesses de montées de température sont très différentes; mais cette divergence peut aussi s'expliquer par le fait que, dans le cas de ces polymères, l'influence

TABLEAU II
Transition Vitreuse par Mesure ATD des Homopolymères Isoprène et Méthacrylate de Méthyle (réf. 13 Mesure par Dilatométrie)

	1,4 trans	1,2	3,4	$\bar{M}_n \times 10^3$	$T_g, ^\circ\text{C}$
Polyisoprène	12,3	36,3	51,4	50	-1
(réf. 7)	15	15	70	120	-8
(réf. 7)	7	18	75	120	-6

	I	S	$\bar{M}_n \times 10^3$	$T_g, ^\circ\text{C}$
Polyméthacrylate de méthyle	31	68	40	119
(réf. 13)	49	51	30	90
(réf. 14)	14	86	2000	103
				115

TABLEAU III
Transitions Vitreuses par Mesure ATD des Copolymères Triséquencés

	% d'Isoprène en poids	$\bar{M}_n \times 10^3$	$T_{g1}, ^\circ\text{C}$	$T_{g2}, ^\circ\text{C}$
Copolymères	A ₁ -86,1%	4,0/40,0/4,0	0	110-115
triséquences	A ₂ -85,6%	15,0/180,0/15,0	0	114
isoprène et	B ₃ -70,0%	9,0/42,0/9,0	0	114
méthacrylate	C-61,2%	12,5/42,0/12,5	0	115
de méthyle	D-44,3%	32,0/35,5/32,0	0	115
	E-29,0%	24,8/20,4/24,8	0	119
Isoprène et styrène	X-79%	6,0/40,0/6,0	-4	102

des longueurs des stéréoséquences est un point délicat qu'il conviendrait de préciser.

En ce qui concerne les copolymères triséquencés, nous observons deux transitions vitreuses T_{g1} et T_{g2} caractéristiques des deux homopolymères. Celle de la séquence diénique reste constante et elle est très légèrement supérieure à celle de l'homopolymère. Par contre, la transition vitreuse T_{g2} de la séquence méthacrylate de méthyle se déplace de 114°C à 119°C quand le pourcentage de cette séquence augmente.

MESURES MECANIKES DYNAMIQUES

Les mesures mécaniques dynamiques ont été effectuées à l'aide d'un viscoélastomètre Rhéovibron T.M.I. (Toyo Measuring Instrument) modèle DDV II B. L'appareil permet de mesurer directement la tangente de l'angle de perte δ à quatre fréquences (3,5, 11, 35 et 110 Hz) pour un domaine de température de -150° à 200°C. La partie réelle et la partie imaginaire du module d'élasticité E peuvent alors être calculées à partir de l'amplitude de la contrainte et de la valeur de la tangente de l'angle de perte.

Nous avons réalisé ces études sur des films préparés à partir d'une solution de polymère (10%) dont on laisse évaporer le solvant lentement dans un cadre en Téflon flottant sur une surface de mercure. Les films sont ensuite placés sous vide dynamique (10⁻³ mm Hg), à 26°C, pendant 72 heures pour éliminer le solvant, puis immergés à nouveau 72 heures dans une solution de méthanol et enfin replacés sous vide dynamique.

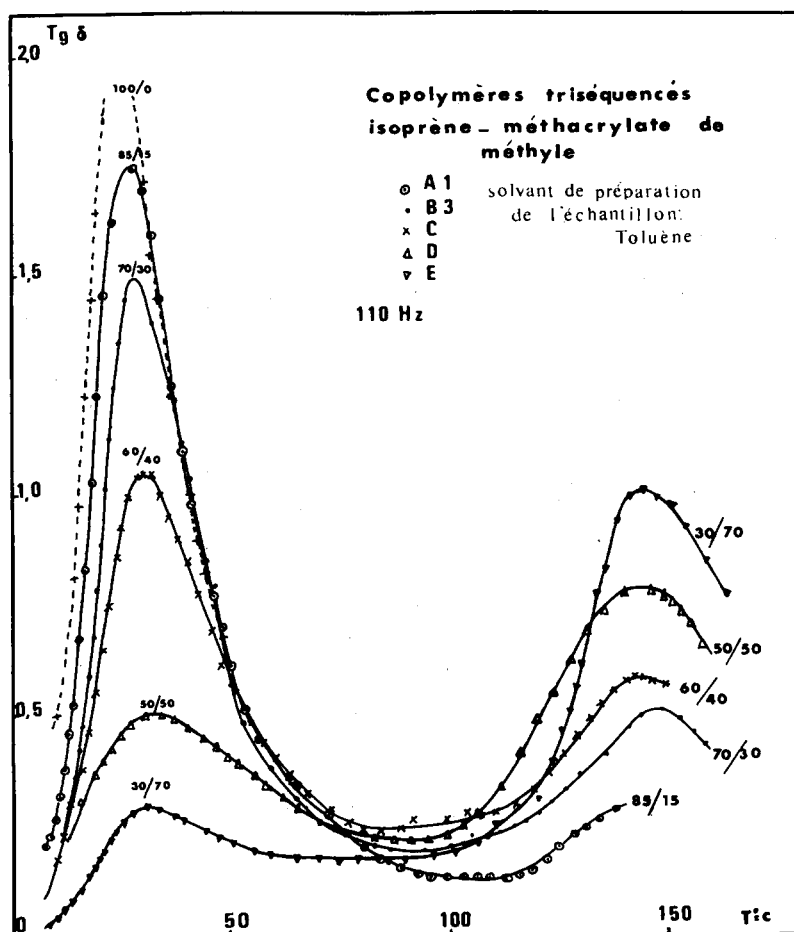


Fig. 3. Valeurs de $\text{tg } \delta$ en fonction de la température pour différentes compositions de copolymères triséquencés isoprène-méthacrylate de méthyle.

Nous observons, comme pour les mesures ATD, deux transitions correspondant à celles des homopolymères; cependant, les mesures mécaniques dynamiques permettent de mettre en évidence la valeur du facteur de perte selon la nature et la composition du copolymère (Fig. 3).

L'existence de ces deux maxima séparés prouve que le mouvement des segments dans les séquences est le même que dans les homopolymères. Dans la zone intermédiaire comprise entre 50° et 100°C , les chaînes de copolymère sont constituées de séquences de polyisoprène caoutchoutique et de polyméthacrylate de méthyle vitreux. Ces séquences extrêmes s'agrègent et le copolymère se trouve réticulé physiquement.

Il est remarquable de constater que des séquences de polyméthacrylate de méthyle de faible masse moléculaire (A_1 , $\bar{M}_n = 4000$) suffisent pour que le polyisoprène présente une bonne tenue mécanique jusqu'à 110° - 120°C . Mais, il est aussi évident qu'une masse moléculaire en nombre plus élevée de ces séquences (A_2 , $\bar{M}_n = 15000$) améliore ces caractéristiques (Fig. 4).

La nature du mécanisme de renforcement d'une phase caoutchoutique par la synthèse de copolymères séquencés a fait l'objet de nombreux travaux.^{1,2,3,5}

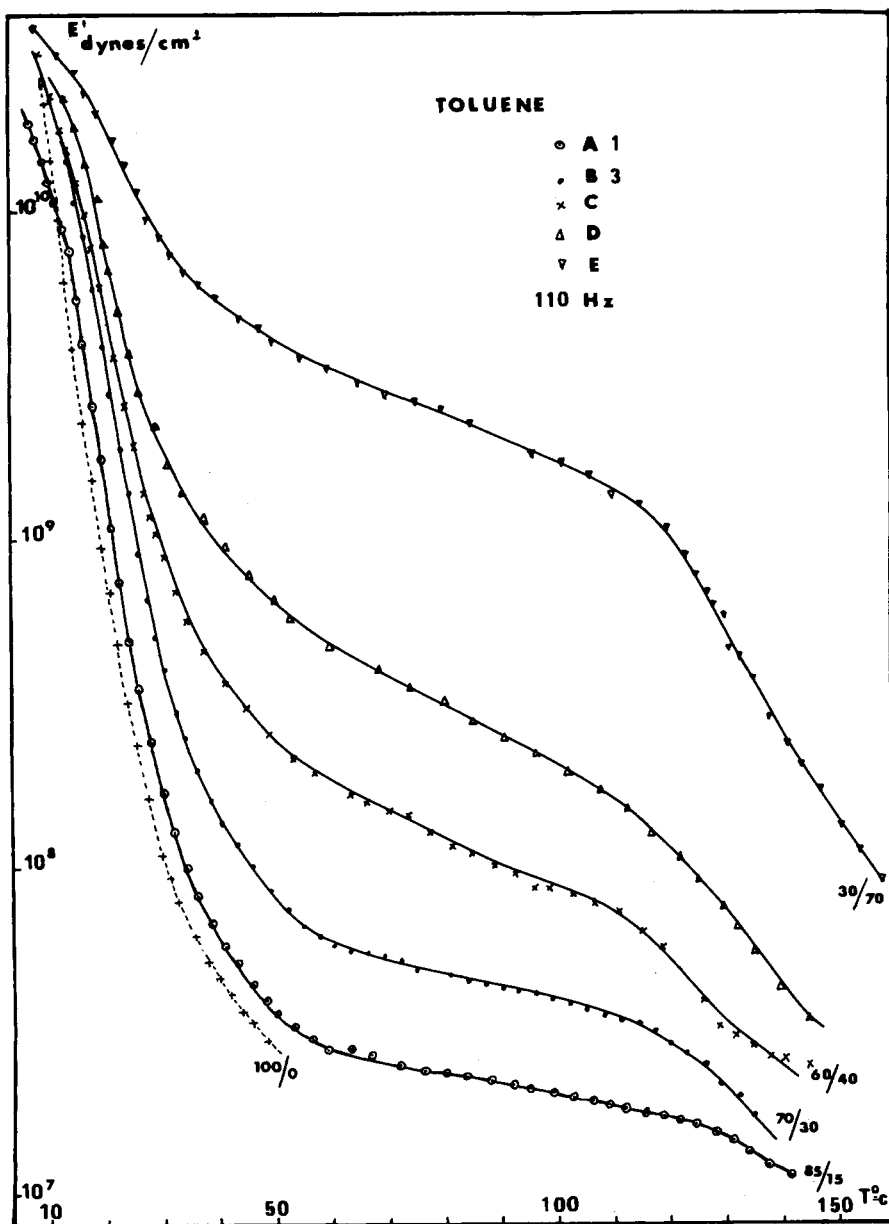


Fig. 4 Valeurs du module de conservation E' en fonction de la température pour des copolymères triséquencés à base d'isoprène.

L'examen de la Figure 4 montre, à partir de trois échantillons, l'intérêt de la séquence polyméthacrylate de méthyle (syndiotactique) qui permet d'augmenter, par rapport au polystyrène, de 15°C la température de ramollissement de la phase plastique.

Étude en Fonction de la Composition des Copolymères

Pour cette étude, tous les films ont été préparés à partir d'une solution de polymère dans le toluène.

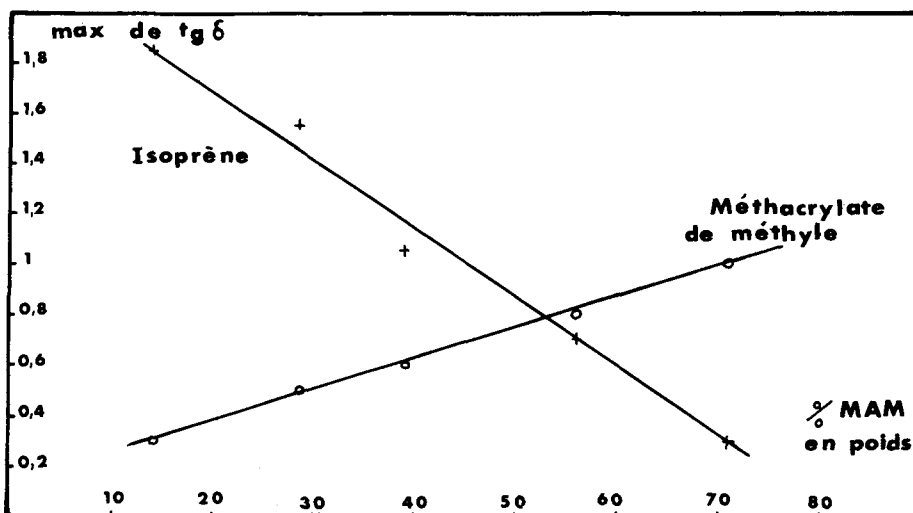


Fig. 5. Variation du maximum du facteur de perte en fonction du pourcentage de la phase plastique.

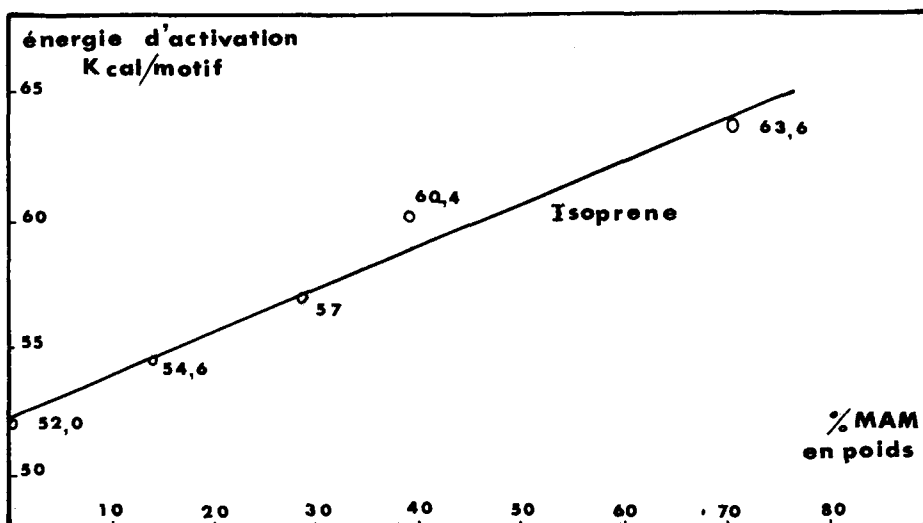


Fig. 6. Influence du pourcentage de la phase plastique sur l'énergie apparente d'activation liée à la relaxation β de la séquence isoprène.

Les mesures expérimentales sont reportées sur les courbes de $\text{tg } \delta$ (Fig. 3) et de module d'élasticité (Fig. 4) en fonction de la température.

On observe une diminution très nette de la valeur maximale de $\text{tg } \delta$ de la première séquence quand la teneur en polyisoprène décroît, et une augmentation comparable du maximum de la seconde séquence. Ces variations sont reportées sur la Figure 5.

Pour préciser ces résultats, nous avons calculé les énergies apparentes d'activation liées à la relaxation β de la séquence isoprène de nos copolymères. En effet, pour un pic d'absorption donné, on note un déplacement du maximum T_1 en fonction de la fréquence F ; cette dépendance peut s'exprimer par

le concept d'énergie d'activation. La loi d'Arrhénius s'applique dans le cas de la relaxation β et, en conséquence, la courbe de variation du $\ln(F)$ en fonction de $1/T_1$ est une droite de pente E/R .

Sur la Figure 6 nous avons tracé la variation de cette énergie d'activation en fonction du pourcentage d'isoprène. Nous vérifions qu'elle décroît avec la teneur en séquences plastiques; les chaînes de polyisoprène ont alors beaucoup plus de facilité à se mouvoir.

Influence du Solvant de Préparation du Film

L'étude a été menée sur des films de copolymère B_3 (70% de I en poids) préparés dans cinq solvants différents: tétrachlorure de carbone (CCl_4), toluène (Tol.), acétate d'éthyle (Ac.E), méthyléthylcétone (MEC) et dioxane (DOX).

Les différents paramètres de solubilité sont reportés sur la Figure 7 et, malgré les différences probables de solubilité entre le polyisoprène 1,4-cis (coef. de solubilité = 8,0) et le nôtre (coef. de solubilité = 7,0 calculé par A. Essel¹²), il semble que le CCl_4 soit le meilleur solvant de cette séquence et le DOX le plus mauvais.

Nous avons porté sur la Figure 7 le module d'élasticité E' de nos cinq échantillons en fonction de la température. Sur cette même figure, nous portons également les résultats concernant un échantillon préparé par calandrage. Il est clair que les propriétés mécaniques du copolymère B_3 sont profondément affectées par la nature du solvant ayant servi à la préparation du film. Les modules d'élasticité des films préparés dans CCl_4 , Ac.E et Tol. sont inférieurs à celui de l'échantillon calandré alors que ceux obtenus à partir de solution de MEC et de DOX sont nettement supérieurs.

Il a été démontré que les structures morphologiques sont très différentes selon les conditions de préparation des échantillons de copolymères SBS.^{1,15,16} Le type de structure (sphères, cylindres, lamelles) est déterminé par le rapport volumique des deux phases en présence. L'introduction d'un solvant peut modifier les dimensions de ces phases et même faire basculer la structure, par exemple de lamellaire, vers cylindrique puis sphérique. Les films de ces copolymères préparés dans les solvants tels que le benzène ou le toluène présentent une phase continue en butadiène dans laquelle s'insère le styrène alors que dans les solvants telle la MEC, le styrène forme la phase continue. Il s'ensuit des modifications profondes des propriétés viscoélastiques dont le module d'élasticité.

Le comportement des copolymères MAM-I-MAM semble se rapprocher de celui décrit pour les S.B.S. Les différences de module que nous observons s'expliqueraient alors par des différences d'arrangements moléculaires. C'est ce que nous essaierons de confirmer dans un prochain travail à l'aide de la microscopie électronique et des mesures de densité.

CONCLUSION ET RÉSUMÉ

Ce premier travail sur les copolymères séquencés à base d'isoprène et de méthacrylate d'alcoyle nous a permis de montrer que:

1° La synthèse de copolymères triséquencés isoprène (1,2, 3,4) et méthac-

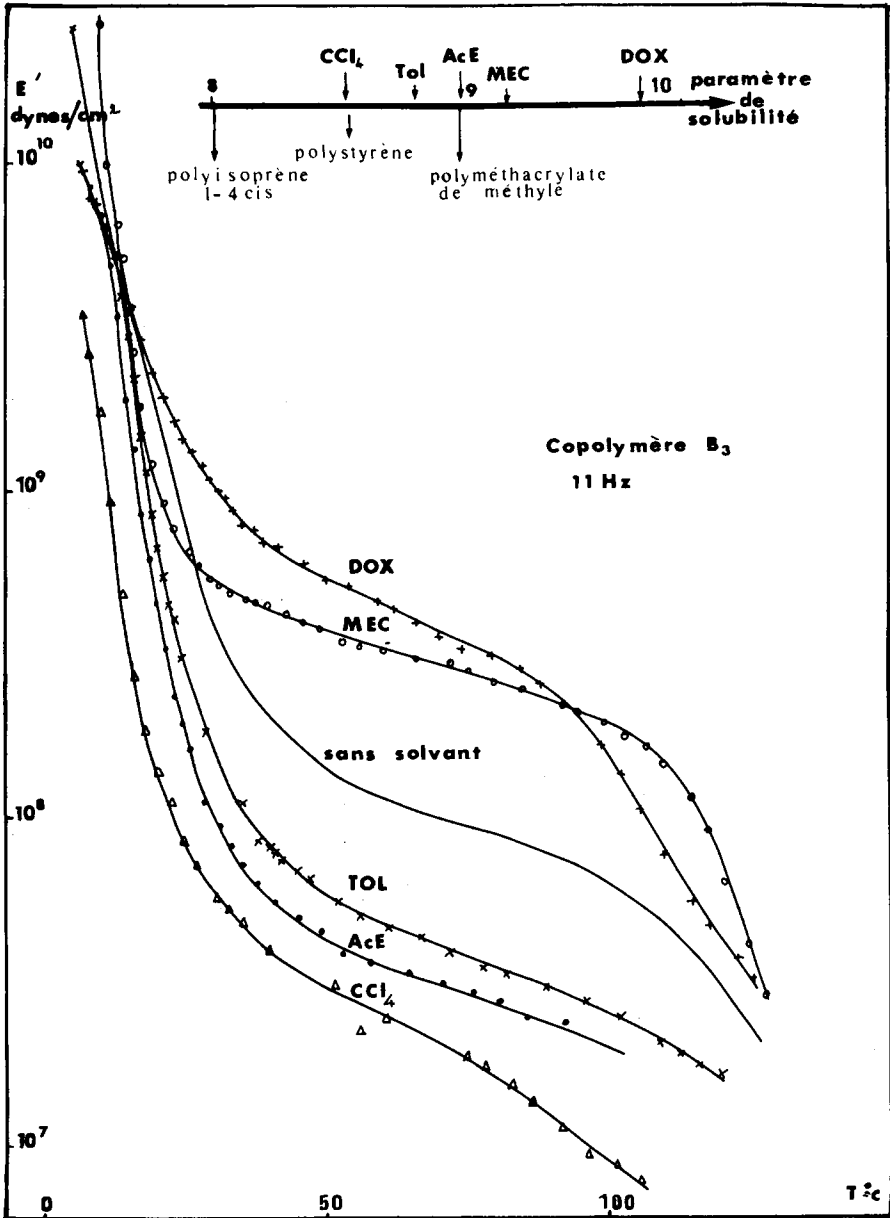


Fig. 7. Influence du solvant d'évaporation des films de copolymère B₃ sur les variations du module de conservation E' avec la température.

rylate de méthyle ne présente aucune difficulté si l'on respecte certaines conditions de température.

2° Les comportements viscoélastiques de ces composés sont comparables à ceux des copolymères plus connus S.B.S. L'intérêt du polyméthacrylate de méthyle est d'augmenter de 15°C le T_g de la phase plastique. Le facteur de perte de la séquence isoprène est très influencé par les pourcentages respectifs de chaque séquence, mais aussi par le mode de mise en oeuvre des échantillons.

3° Enfin, il faut signaler que ces copolymères ont fait l'objet d'un brevet d'application de plaques dentaires, le polyméthacrylate de méthyle présentant une bonne tolérance par les tissus.¹⁸

Nous tenons à remercier Monsieur Q.T. Pham, Maître de Recherches au C.N.R.S., L.A. n° 199, pour la réalisation et l'interprétation des spectres RMN.

Bibliographie

1. E. Molau, *Colloidal and Morphological Behaviour of Block and Graft Copolymers*, Plenum Press, New York, 1971.
2. J. Moacanin, G. Holden, et N. W. Tschoegl, *Polym. Symp.*, **26** (1967).
3. M. Morton, in *Encyclopedia of Polym Science and Technology*, Vol. 15, Wiley, New York, 1971.
4. C. Sadron, et B. Gallot, *Makromol. Chem.*, **164**, 301 (1973).
5. A. I. Marei, E. A. Sidorovich, N. S. Gashtold, et G. M. Tolstopyatov, *R.G.C.P.*, **49** (n° 1-2), (1972).
6. P. Ederle, Thèse Strasbourg, Déc. 1973.
7. J. Golé, B. Graveron, et A. Essel, Brevet B.F. 73.45839; B. Graveron et A. Essel, IVème Conférence Européenne des Plastiques et des Caoutchoucs n° 104.
8. A. Essel, et Q. T. Pham, *J. Polym. Sci. A1*, **10**, 2793 (1972).
9. J. P. Pascault, J. Kawak, J. Golé, et Q. T. Pham, *Eur. Polym. J.*, **10**, 997 (1974).
10. Q. T. Pham, *J. Polym. Sci. B*, **8**, 723 (1970).
11. D. Freyss, P. Rempp, et H. Benoit, *J. Polym. Sci. B*, **2**, 217 (1964).
12. A. Essel, Thèse Lyon, 1974.
13. S. Bywater, et P. M. Toporowski, *Polymer*, **13**, 94 (1972).
14. J. R. McLoughlin, et A. V. Tobolsky, *J. Colloid. Sci.*, **16**, 166 (1961).
15. T. Uchida, T. Soen, T. Inoue, et H. Kawai, *J. Polym. Sci. A2*, **10**, 101 (1972).
16. G. Kraus, K. W. Rollmann, et J. O. Gardner, *J. Polym. Sci. A2*, **10**, 2061 (1972).
17. Handbook of Polymers.
18. J. Golé, L. Tourtet, H. Berchet-Moguet, S. Audisio, et G. Dumont-Lechermeier, Brevet B.F. 73.22376

Received March 18, 1975