

# Polymérisation des Méthacrylates d'Ethers Glycériques par le Peroxyde de Benzoyle: Accélération de la Polymérisation par les Sulfinates d'Amines Tertiaires

D. ADES et M. FONTANILLE, *Laboratoire de Recherches sur les  
Macromolécules, Université Paris-Nord, 93430 Villetaneuse, France*

## Synopsis

The kinetic study of the radical polymerization of phenyl glyceric ether methacrylate, taken as model of the corresponding derivative of bisphenol A, initiated by the system benzoyl peroxide/dimethyl *p*-toluidine *p*-toluene sulfinic acid salt, was performed. The effect of hydroxylic groups of the monomer on the polymerizability was established. The system used as initiator allows rapid polymerization of the monomer in presence of stabilizers.

## Résumé

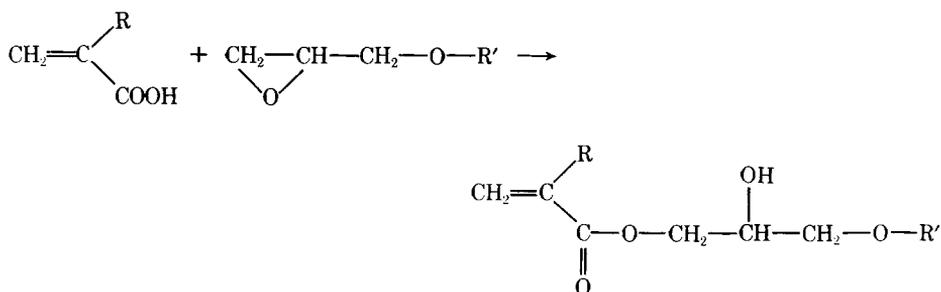
L'étude cinétique de la polymérisation radicalaire du méthacrylate de l'éther phényl glycérique, utilisé comme modèle du dérivé correspondant du bisphénol A, amorcée par le système peroxyde de benzoyle/*p*-toluène sulfiniate de diméthyl *p*-toluidine, a été réalisée. L'effet des hydroxyles du monomère sur sa polymérisabilité a été mis en évidence. Le système utilisé pour l'amorçage permet de réaliser une polymérisation rapide en présence de stabilisants.

## INTRODUCTION

La mise au point de systèmes pouvant conduire à la formation de résines macromoléculaires tridimensionnelles dans des temps très brefs, à température ambiante, peut présenter pour certaines applications un intérêt considérable, tout particulièrement lorsque cette résine possède des caractéristiques mécaniques élevées. Si de telles caractéristiques mécaniques peuvent être obtenues par polycondensation des éthers glycidiques dérivés du bisphénol A avec des polyamines aliphatiques, la réticulation même accélérée de ces systèmes est relativement lente.

L'amorçage des réactions de polyaddition par les peroxydes organiques peut être accéléré par des amines tertiaires, de manière à permettre une polymérisation dans des temps extrêmement courts, à température ambiante<sup>1,2</sup>.

Nous avons étudié la possibilité d'accélérer la polymérisation de monomères éthyléniques dont les substituants présentent une structure analogue à celle des époxydes dérivés du bisphénol A, et plus particulièrement celle des esters acryliques ou méthacryliques résultant de l'addition catalysée de l'acide correspondant sur une résine époxyde du type éther glycidique<sup>3</sup>.

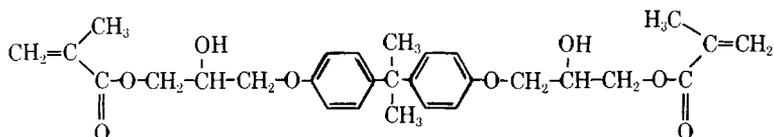


Ces monomères présentent l'inconvénient de se polymériser spontanément, selon un mécanisme radicalaire, soit rapidement à température élevée au cours de leur préparation, soit lentement lors de leur stockage à la température ambiante.

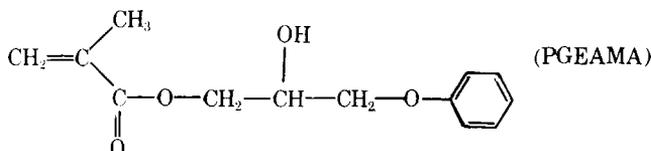
Il a été précédemment établi que les peroxydes organiques en présence de sulfinate d'amines tertiaires<sup>4-6</sup> amorcent la polymérisation des monomères éthyléniques, même en présence d'agents stabilisants tels que l'hydroquinone. Cependant, aucune étude cinétique n'a été réalisée sur ce système, et donc aucun mécanisme n'a pu être proposé pour expliquer ce phénomène.

Nous avons entrepris une étude systématique de l'influence des différents paramètres qui interviennent au cours de la polymérisation des adducts méthacryliques, amorcée par le système peroxyde de benzoyle (Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/*p*-toluène sulfinate de *N,N'*diméthyl *p*-toluidine.

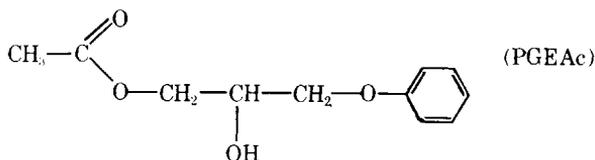
L'étude des cinétiques rapides des polymérisations de monomères multifonctionnels en masse est très difficile à réaliser en raison de la formation rapide de gels. Nous avons choisi de remplacer le diméthacrylate de l'éther diglycérique du bisphénol A:



par son homologue monofonctionnel, le méthacrylate de l'éther phénylglycérique:



dont nous avons étudié la cinétique de polymérisation dans un solvant, modèle hydrogéné du monomère, l'acétate de l'éther phénylglycérique:



## PARTIE EXPERIMENTALE

### Préparation et Identification du Méthacrylate de l'Éther Phénylglycérique (PGEAMA) et du Solvant (PGEAc)

Les esters d'éthers glycériques ont été obtenus par addition des acides acétique (solvant) et méthacrylique (monomère) sur l'éther glycidique du phénol (PGE).\*

**Préparation du Monomère.** Le mélange stoechiométrique de PGE et d'acide méthacrylique contenant 1% de chlorure de triméthylbenzylammonium (TBAC)

\* Dans le cadre d'une étude parallèle, ces synthèses ont pu être étendues à d'autres éthers glycidiques, notamment ceux du *n*-butanol, du *p*-crésol et à l'éther diglycidique du bisphénol A (DGEBA).

et 2‰ d'hydroquinone (H<sub>2</sub>Q) est porté rapidement à 130°C en présence d'air. (La réaction conduite sous atmosphère d'azote donne lieu à la prise en masse du système.) La réaction d'addition démarre, elle est exothermique, et on maintient la température à 150°C pendant 30 minutes environ; après quoi, on laisse la réaction se dérouler à 130°C jusqu'à la consommation totale de l'acide (dosage par la soude). L'ensemble de ces opérations demande environ une heure, et le taux de conversion est de 100% par rapport à l'acide. Le produit obtenu est un liquide ambré ne possédant plus d'odeur acrylique. Sa stabilité est de plusieurs mois au contact de l'air. Il est utilisé à l'état brut.

**Préparation du Solvant.** Le mode opératoire est peu différent du précédent; il ne nous a toutefois pas paru utile d'ajouter de l'hydroquinone. Le produit brut est lavé trois fois à l'eau pour le débarrasser du TBAC. Il est séché, puis distillé sous vide (éb. 175°C sous 10 mm Hg).

**Identification.** Les masses moléculaires ont été déterminées par tonométrie dans le toluène à 35°C. On trouve respectivement pour le monomère et le solvant les valeurs 242 (th. 236) et 220 (th. 210). Le monomère est donc exempt de polymère en quantité appréciable.

L'analyse du produit brut est effectuée par CPV sur colonne chromosorb (température 210–250 °C – 10°C/mn). On observe pour le solvant et le monomère quatre pics attribués respectivement

- (1) à l'éther phénylglycidique résiduel (1–3%)
- (2) à l'éther phényl glycérique (17–19%)
- (3) au monoacétate ou au monométhacrylate (60%)
- (4) au diacétate ou au diméthacrylate (20%)

La présence dans le monomère de diméthacrylate (tétrafonctionnel) en proportions notables rend compte, en partie, des gélifications observées par certains auteurs lors de synthèses conduites sur des réactifs mal stabilisés (sous azote notamment).

On peut noter l'ordre d'apparition des produits lors de la synthèse:

(1) Les mono- et diesters dans un rapport de 10:1 en début de réaction, à partir des réactifs de départ.

(2) Puis, principalement, les diesters au détriment des monoesters avec formation de diols (il reste alors de 1 à 3% d'époxyde).

On évite donc tout chauffage prolongé des réactifs au delà de la disparition de l'acide.

### **Préparation et Identification du *p*-Toluène Sukfinate de Diméthyl *p*-Toluidine ("sel")**

Cette synthèse est effectuée selon le mode opératoire défini par Bredereck et Bäder<sup>5</sup> et Brauer et Burns<sup>6</sup>. Le produit huileux qui se sépare lors du mélange des solutions éthérées d'acide (TSA) et d'amine (DMPT) est lavé trois fois avec un égal volume d'éther. Chaque lavage diminue le rendement de la réaction d'environ 10%.

Le contrôle de la pureté du sel est effectué par dosage électrochimique et par microanalyse:

(1) Le dosage électrochimique par la soude en solution aqueuse est caractéristique de celui d'un mélange acide fort-sel.

(2) La microanalyse donne les résultats suivants: S % = 14,23; O % = 16,45–16,57; N % = 2,96; C % = 59,98; H % = 6,65.

On peut déduire de la valeur des rapports S/O et S/N, et contrôler par le dosage, que le "prétendu" sulfinate de diméthyl *p*-toluidine n'est en fait qu'un mélange d'acide *p*-toluène sulfonique (TSAI), d'acide *p*-toluène sulfonique (TSAO) et d'amine, partiellement engagés dans une combinaison de type sel, dans les proportions suivantes:

$$[\text{TSAO}] = 1/2 [\text{TSAI}] = 1/3 [\text{TSA}]$$

et 135 g (1 mole) d'amine pour 336 g de TSA totaux.

### Etudes Cinétiques par Calorimétrie

Les capacités calorifiques du monomère, du solvant et de leur mélange, mesurées entre 20 et 25°C par échange thermique avec le mercure, sont identiques et égales à 0,47 cal/g.°C.

Le calorimètre simplifié, utilisé pour suivre les cinétiques de polymérisation, est schématisé sur la Figure 1. Sa capacité utile est de 150 cm<sup>3</sup>. La stabilité thermique obtenue avec 150 cm<sup>3</sup> de monomère est de 0,1°C/mn vers 50°C. Les  $\Delta T$  mesurés sont de l'ordre de 27°C. Les polymérisations sont démarrées à 20,0° ± 0,1°C. Pour cela, la solution de monomère ([M] = 300 g/l) est mise sous azote puis refroidie vers 18°C, additionnée des différents réactifs, excepté l'accélérateur. La température remonte lentement et à  $\theta = 20^\circ\text{C}$  on procède à l'injection de l'accélérateur ("sel" ou TSA + DMPT). En raison de la viscosité de la solution du monomère, l'agitation vigoureuse nécessaire au mélange de l'accélérateur provoque un dégagement thermique dont il faut tenir compte. Cette agitation cesse dès la prise en masse du système. Cela introduit une erreur à peu près constante, d'un maximum de 2% sur les mesures.

### RESULTATS ET DISCUSSION

L'enthalpie de polymérisation du PGEAMA, calculée au moyen des  $\Delta T$  des différents thermogrammes, est égale à  $-14,2 \pm 0,7$  kcal/mole, valeur comparable à celles mesurées pour les méthacrylates de méthyle et de butyle<sup>7</sup>.

L'énergie d'activation globale étant de l'ordre de 4,2 kcal/mole et l'enthalpie de polymérisation provoquant une élévation de la température du système pouvant atteindre 27°C dans les conditions de l'expérience, nous n'avons pu utiliser, pour nos études cinétiques, que les valeurs initiales des vitesses de polymérisation.

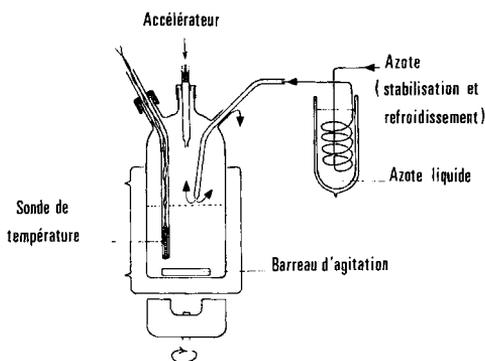


Fig. 1. Schéma du calorimètre et de ses accessoires.

### Essais Préliminaires à L'Etude Cinétique

Nous avons constaté que l'agitation, sous atmosphère non contrôlée, d'une solution du monomère contenant le peroxyde de benzoyle (3 g/l) et le mélange TSA + DMPT ("sel") (3 g/l) empêche toute polymérisation décelable du monomère. Environ 30 secondes après l'arrêt de l'agitation, la polymérisation démarre et est totale en quelques minutes. Ce phénomène s'explique par un effet inhibiteur de l'oxygène qui se dissout dans le milieu sous l'effet de l'agitation. Dès que cesse l'agitation, l'oxygène dissous est consommé par le système d'amorçage et la polymérisation démarre.

Nous avons été conduits à effectuer l'ensemble des études cinétiques après 4 heures de stabilisation sous azote à 20°C afin d'éliminer l'oxygène dissous dans le milieu.

Remarquons que l'acide sulfinique seul<sup>8,9</sup>, en présence d'oxygène<sup>8,10</sup> et d'amine tertiaire du type diméthyl aniline<sup>11</sup> amorce la polymérisation du méthacrylate de méthyle. Les vitesses de polymérisation sont toutefois beaucoup plus faibles qu'avec le système (Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + "sel") et non décelables par notre méthode si ce n'est par une éventuelle gélification intervenant au bout de plusieurs heures.

Nous avons, en outre, vérifié que la concentration du catalyseur utilisé pour la synthèse des adducts (TBAC) n'intervient pas sur le dégagement thermique mesuré. Les polymérisations effectuées avec des concentrations fixes en peroxyde et sulfinat (3 g/l) présentent une vitesse initiale constante et égale à  $5 \pm 0,3 \times 10^{-3}$  mole/l·sec lorsque [TBAC] varie de 0 à 50 g/l (0,27 mole/l). Le solvant distillé ne contenant plus de TBAC, la solution dans laquelle [TBAC] = 0 est obtenue à partir du monomère dont le catalyseur résiduel est extrait à l'eau.

### Etude Cinétique

**Ordre Partiel en Monomère.** L'ordre en monomère a été déterminé en réalisant différentes expériences avec des concentrations initiales en monomère variables, pour [Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3 g/l et ["sel"] = 3 g/l. Le tracé de  $\log v_i = f(\log [M])$  (Fig. 2) nous indique que l'ordre en monomère est égal à l'unité, ce qui pouvait être attendu.

**Ordres Partiels en Amorceur et Accélérateur.** La courbe  $\log v_i = f(\log [Bz_2O_2])$  (Fig. 3), obtenue pour une concentration fixe (3 g/l) en "sel" égale à 1% par rapport au monomère, donne un ordre 0,5 pour une concentration en peroxyde variant de 0,08 à 4 % en poids par rapport au monomère (0,24 à 12 g/l). On peut noter que, pour les faibles valeurs de [Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], l'ordre en peroxyde dévie de la valeur 0,5. Ceci peut être attribué à l'effet retardateur de l'hydroquinone introduite lors de la synthèse du monomère.

La Figure 4 représente la courbe  $v_i = f(["sel"])$  obtenue pour une concentration fixe en peroxyde. Il n'est alors pas possible de définir un ordre partiel en "sel" dans l'intervalle de concentration de 0 à 15 g/l.

Nous avons vu dans la partie expérimentale que le sulfinat préparé est en fait un mélange du sel attendu et des acides sulfinique (TSAI) et sulfonique (TSAO) et que le rapport [DMPT]/[TSA] dépend du nombre de lavages effectués lors de la synthèse. L'étude de l'ordre en sulfinat doit donc pouvoir se ramener à celle des ordres partiels en DMPT et en TSA. C'est ce que nous avons établi à partir des Figures 5 et 6.

La Figure 5 donne la variation de  $v_i$  en fonction de [TSA]. La variation de

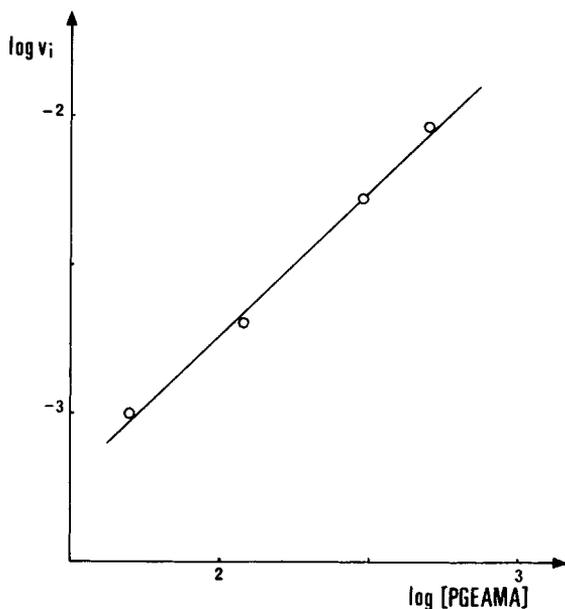


Fig. 2. Détermination de l'ordre en monomère.  $\log v_i$  (mole/l-sec) =  $f(\log [\text{PGEAMA}] \text{ g/l})$  à 20°C pour  $[\text{Bz}_2\text{O}_2] = 3 \text{ g/l}$  ( $1,24 \times 10^{-2}$  mole/l) et ["sel"] = 3 g/l.

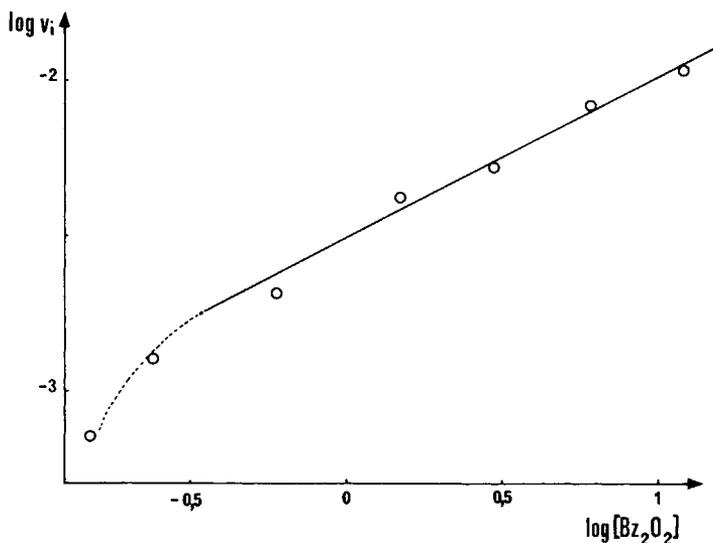


Fig. 3. Détermination de l'ordre en peroxyde de benzoyle.  $\log v_i$  (mole/l-sec) =  $f(\log [\text{Bz}_2\text{O}_2] \text{ g/l})$  à 20°C pour ["sel"] = 3 g/l.

[TSA] pour [DMPT] = constante a été obtenue soit par dilution du "sel" au moyen de l'amine, soit par addition d'acide fraîchement préparé au "sel".

Pour des concentrations en acide comprises approximativement entre 0,3 et 1,6 g/l (soit  $1,9 \times 10^{-3}$  et  $10,2 \times 10^{-3}$  mole/l), on observe un ordre apparent nul en acide. (Un ordre nul a été observé par Iring et Tüdös pour un système analogue.<sup>12,13</sup> En deçà de 0,3 g/l,  $v_1$  décroît jusqu'à une valeur différente de 0 pour [TSA] = 0. Cette valeur de  $v_1$  peut correspondre à une polymérisation retardée, caractéristique de la polymérisation des dérivés acryliques ou méthacryliques

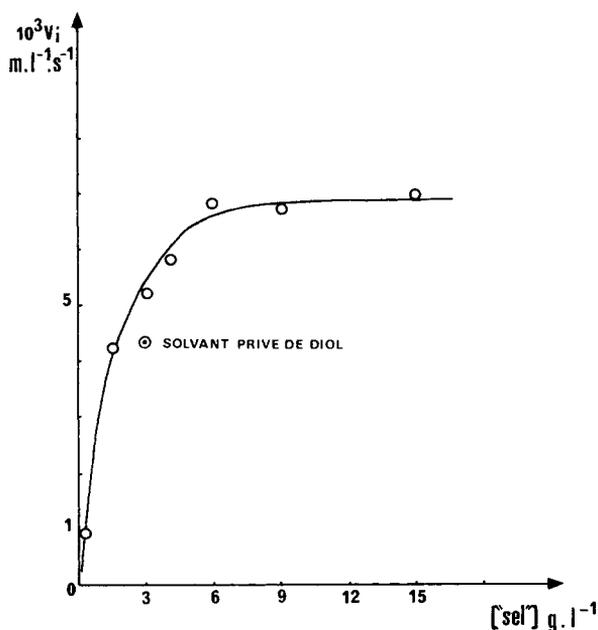


Fig. 4. Influence de la concentration en "sel".  $v_i$  (mole/l-sec) =  $f$ (["sel"] g/l) à 20°C pour  $[Bz_2O_2] = 3$  g/l ( $1,24 \times 10^{-2}$  mole/l).

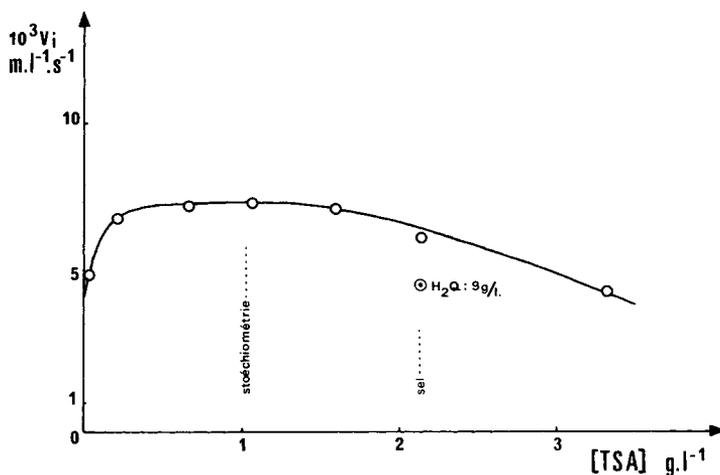


Fig. 5. Influence de la concentration en acide sulfonique.  $v_i$  (mole/l-sec) =  $f$ ([TSA] g/l) à 20°C pour  $[Bz_2O_2] = 3$  g/l ( $1,24 \times 10^{-2}$  mole/l) et  $[DMPT] = 0,86$  g/l ( $6,37 \times 10^{-3}$  mole/l).

en présence d'inhibiteurs du type quinone: le monomère a été synthétisé en présence de 2‰ d'hydroquinone, ce qui correspond à peu près à  $5 \times 10^{-4}$  mole/l d'antioxygène partiellement oxydé; cette valeur n'est pas négligeable. Nous remarquons qu'au delà de 1,6 g/l de TSA,  $v_i$  décroît ce qui est compatible avec une action retardatrice non seulement de l'acide sulfonique<sup>10</sup> mais aussi de TSA.

Nous pouvons remarquer sur la Figure 5 la valeur de  $v_i$  obtenue par addition de 1,35 g d'hydroquinone ( $8,2 \times 10^{-2}$  mole/l) au système ("sel" +  $Bz_2O_2$ ). On ne note aucune accélération de  $v_p$ , mais au contraire une légère diminution de

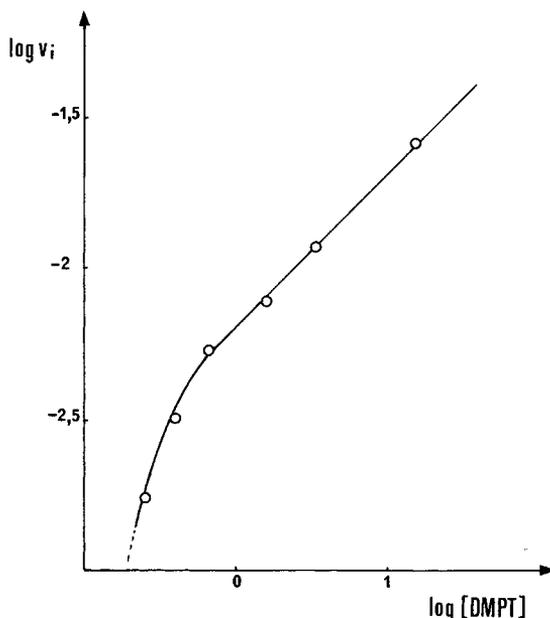


Fig. 6. Détermination de l'ordre en amine.  $\log v_i$  (mole/l-sec) =  $f(\log [\text{DMPT}] \text{ g/l})$  à 20°C pour  $[\text{Bz}_2\text{O}_2] = 3 \text{ g/l}$  ( $1,24 \times 10^{-2}$  mole/l) et  $[\text{TSA}] = 0,4 \text{ g/l}$ .

$v_i$ , ce qui est en opposition avec les résultats observés par Ynfiesta *et al.*<sup>14</sup> pour un système analogue.

Nous avons étudié l'influence de la concentration en amine sur la vitesse initiale (Fig. 6). Nous nous sommes placés à une concentration en TSA proche de la valeur minimale pour laquelle  $v_i \simeq$  constante ( $\text{TSA} = 0,4 \text{ g/l}$ ). La courbe  $\log v_i = f(\log [\text{DMPT}])$  donne un ordre partiel en amine, égal à 0,5 pour des concentrations supérieures à 0,7 g/l. En deçà, l'ordre croît rapidement.

Le tracé de  $v_i = f([\text{DMPT}])$  (Fig. 7) pour  $[\text{TSA}] = 0,4 \text{ g/l}$  et pour  $[\text{TSA}]/[\text{DMPT}] =$  constante (valeur existant dans le "sel"), nous permet de déduire que, au-delà d'une certaine valeur de  $[\text{TSA}]$ , déterminée par  $[\text{Bz}_2\text{O}_2]$  et par  $[\text{DMPT}]$ , la vitesse de polymérisation est constante pour un rapport  $[\text{TSA}]/[\text{DMPT}]$  constant. On a donc un rôle retardateur de TSA, qui annule l'accélération due à l'amine. Cet effet est à rapprocher de celui observé précédemment (Fig. 5).

Dans certaines limites de concentration de chacun des composés pris isolément, nous avons donc constaté que la vitesse initiale de polymérisation suit une loi du type

$$v_i = k[\text{M}][\text{Bz}_2\text{O}_2]^{0,5}[\text{DMPT}]^{0,5}[\text{TSA}]^{\sim 0}$$

**Ordre Partiel en Retardateur: (*p*-Benzoquinone).** Nous avons établi que, contrairement à ce qui avait été signalé<sup>14</sup>, l'hydroquinone retarde la polymérisation, et les vitesses initiales observées pour  $[\text{TSA}] = 0$  et  $[\text{H}_2\text{Q}] = 8,2 \times 10^{-2}$  mole/l sont comparables (faibles quantités de quinone provenant de l'oxydation de l'hydroquinone). On peut donc raisonnablement penser que l'augmentation de  $v_i$ , observée (Fig. 5) lorsque  $[\text{TSA}]$  passe de 0 à  $1,7 \times 10^{-3}$  mole/l, est due à l'augmentation de la vitesse de consommation de la quinone initialement présente et résultant de l'addition d'hydroquinone au moment de la synthèse du monomère.  $v_i$  observée serait en fait une vitesse moyenne, obtenue sur l'intervalle de temps nécessaire à la consommation de la quinone, intervalle d'autant plus court que  $[\text{TSA}]$  est plus élevé pour  $[\text{Q}] = c^{\text{te}}$ .

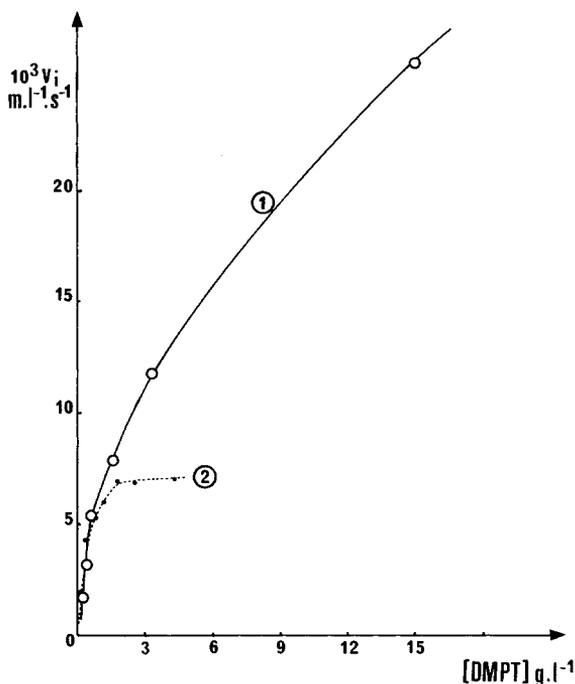
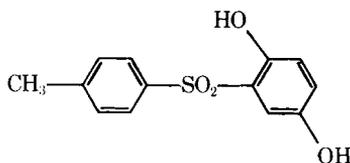


Fig. 7. Mise en évidence de l'effet retardateur de l'acide sulfinique.  $[Bz_2O_2] = 3 \text{ g/l} = 1,24 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$ ;  $20^\circ\text{C}$ . Courbe 1— $v_i$  (mole/l-sec) =  $f([DMPT] \text{ g/l})$  pour  $[TSA] = 0,4 \text{ g/l}$ ; courbe 2— $v_i$  (mole/l-sec) =  $f([DMPT] \text{ g/l})$  pour  $[TSA]/[DMPT] = \text{constante}$  ( $[TSA]$  variable). Courbe déduite de la Figure 4.

Il faut en outre signaler la réaction des quinones sur les acides sulfiniques<sup>15</sup>, et nous avons vérifié que l'hydroquinone ne réagit ni sur TSAI ni sur TSAO, contrairement à ce que laisse entendre Ynfiesta *et al.*<sup>14</sup>

En ce qui concerne TSAI et la *p*-benzoquinone, nous avons vérifié que la réaction conduit lentement mais quantitativement à  $20^\circ\text{C}$  à un dérivé bien cristallisé ( $T_f = 217^\circ\text{C}$ ), de structure



(identification par RMN et microanalyse).

La vitesse de disparition de la quinone peut aisément être suivie par UV. Elle est multipliée par un facteur 10 ou 100 par addition de l'amine (remplacement de TSA par "sel"); on obtient le même produit.

Nous avons donc entrepris une étude cinétique en gardant des concentrations fixes en peroxyde et "sel" et en faisant varier la quantité de quinone (Q) entre  $[Q] \approx 0$  et  $[Q] = 6 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$ .

La courbe 1 de la Figure 8 représente la variation  $\log v_i = f(\log [Q])$ . On constate un changement d'ordre partiel en quinone lorsqu'on passe de  $[Q] \approx 0$  à  $[Q] > 1,5 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$  (l'ordre passe de  $\approx 0$  à  $-1$ ).

En présence d'un retardateur Z, et moyennant l'hypothèse d'une inactivation

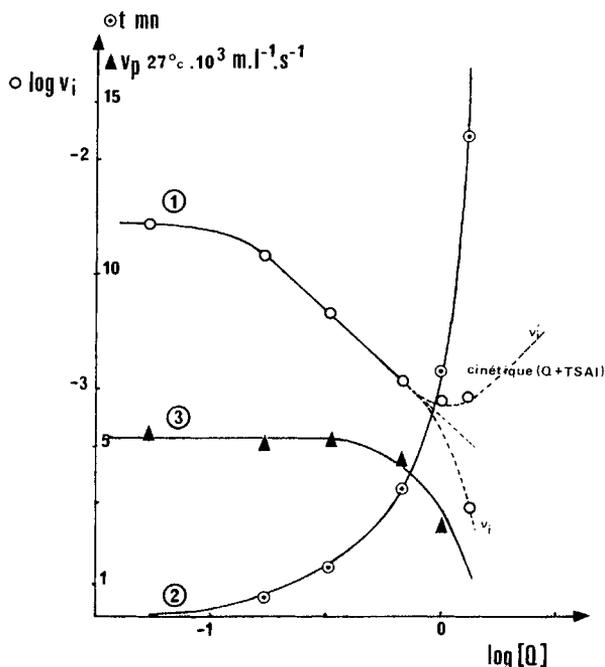


Fig. 8. Influence de l'addition de quinone sur la polymérisation.  $[Bz_2O_2] = [“sel”] = 3 \text{ g/l}$ ;  $\theta_{\text{initial}} = 20^\circ\text{C}$ . Courbe 1— $\log v_i$  (mole/l-sec) =  $f(\log [Q] \text{ g/l})$ ; courbe 2—effet de  $[Q]$  initial sur la valeur de  $t$  (voir Fig. 9); courbe 3—effet de  $[Q]$  initial sur  $v_p$  à  $27^\circ\text{C}$  (voir Fig. 9).

totale des radicaux inhibés vis-à-vis de la polymérisation, la cinétique de polyaddition d'un éthylénique peut obéir à une relation de la forme<sup>16</sup>

$$\frac{v_p^2 k_{t1}}{k_p^2 [M]^2} + \frac{v_p [Z] k_{t2}}{k_p [M]} - v_a = 0$$

dans laquelle  $k_{t1}$  et  $k_{t2}$  sont les constantes de vitesse de terminaison par recombinaison de radicaux et par réaction avec Z,  $v_a$  étant la vitesse d'amorçage. Le rapport  $k_p/k_{t2}$  est tel que, si  $[Z]$  est faible, le second terme est négligeable. On retrouve alors l'expression cinétique:  $v_p = k_p v_a^{0,8} [M] / k_{t1}^{0,5}$ , d'où les ordres observés pour le peroxyde et l'amine lorsque  $Z = Q$  et  $[Q] \approx 0$ .

Lorsque  $[Q]$  est supérieur à  $1,5 \times 10^{-3}$  mole/l, l'ordre partiel en quinone atteint rapidement la valeur  $-1$ , ce qui traduit un changement cinétique, caractéristique d'une terminaison résultant exclusivement de la désactivation des chaînes en croissance sur la quinone; dans l'expression générale, cela signifie que le premier terme est négligeable devant le second. L'expression de la vitesse de polymérisation devient alors

$$v_p = \frac{k_p v_a [M]}{k_{t2} [Q]}$$

Ce changement cinétique apparaît également, au bout d'un temps  $t$  fonction de la concentration initiale en quinone (comme l'indique la courbe 2 de la figure 8), sur les différents thermogrammes de la Figure 9 obtenus pour  $[Q]_i$  croissant.

Lorsque la concentration en quinone n'est pas supérieure à la concentration en acide sulfonique, la vitesse de polymérisation est sensiblement constante

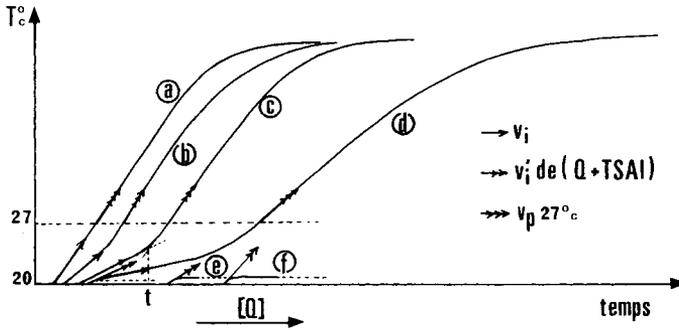


Fig. 9. Aspect qualitatif des thermogrammes obtenus pour des concentrations variables en quinone initiale. (Pour la clarté de la lecture, on a ramené la pente des lignes de base à une valeur nulle et on a supposé le système parfaitement adiabatique.)

lorsque toute la quinone a été consommée par l'acide ( $v_p$  ( $27^\circ\text{C}$ )) sur les courbes a, b et c de la Figure 9). Pour des quantités de quinone supérieures, on observe un ralentissement de la polymérisation (courbe d de la Figure 9 et courbe 3 de la Figure 8) qui peut aller jusqu'à l'inhibition totale. Dans ce cas, on peut déceler la réaction exothermique de la quinone sur l'acide sulfonique (courbes e et f de la Figure 9 et courbe l de la Figure 8).

Les cinétiques de polymérisation pour  $[Q] \approx 0$  d'une part, et en présence d'une concentration suffisante en quinone pour que l'ordre soit égal à  $-1/(0,67 \text{ g/l})$  d'autre part, permettent d'atteindre dans le cas de concentrations identiques en amorceur la valeur du rapport:

$$k_p \frac{k_{t2}}{k_{t1}} = 3,2 \text{ l/m} \cdot \text{sec}$$

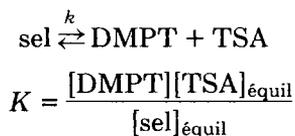
**Remarque: Coloration des Systèmes Amorcés par le Couple  $\text{Bz}_2\text{O}_2$ /Amine Tertiaire:** Il est connu que les polymérisations amorcées par le couple  $\text{Bz}_2\text{O}_2$ /amine tertiaire donnent des produits fortement colorés. Le remplacement de l'amine tertiaire par l'acide sulfonique ou son sel d'amine permet d'obtenir des produits peu colorés, souvent même incolores, et cela justifie une bonne partie de l'intérêt porté aux acides sulfoniques et à leurs sels.

En outre, la stabilisation des monomères éthyléniques au moyen de l'hydroquinone conduit à des polymères souvent colorés après polymérisation. Nous avons vérifié que, dans le cas des adducts méthacryliques stabilisés à l'hydroquinone, la coloration observée lors de leur polymérisation au moyen du système  $\text{Bz}_2\text{O}_2$ -DMPT est essentiellement due à la formation de quinone par oxydation de l'hydroquinone (le couple peroxyde-amine constitue un oxydant suffisamment énergétique). Le mélange quinone-hydroquinone forme alors un composé d'addition fortement colorée: quinhydrone.

La présence d'acide libre ou inclus dans un sel d'amine permet la destruction de la quinone au fur et à mesure de sa formation, d'où l'absence de coloration.

L'interprétation de l'effet des différents paramètres que nous avons étudiés peut être la suivante:

Si nous admettons, comme Uehara<sup>11</sup>, l'existence de l'équilibre



et que, en outre, l'espèce accélératrice est l'amine seule<sup>2</sup>, la vitesse d'amorçage peut se mettre sous la forme

$$v_a = 2fk_a [\text{Bz}_2\text{O}_2][\text{DMPT}]_{\text{équil}}$$

soit

$$v_a = 2fk_aK [\text{Bz}_2\text{O}_2] \frac{[\text{sel}]_{\text{équil}}}{[\text{TSA}]_{\text{équil}}}$$

En absence de retardateur, la vitesse de polymérisation peut se mettre sous la forme

$$v_p = k_p [\text{M}] \left( \frac{2fk_aK}{k_{t1}} \right)^{0,5} \cdot [\text{Bz}_2\text{O}_2]^{0,5} \cdot \frac{[\text{sel}]_{\text{équil}}^{0,5}}{[\text{TSA}]_{\text{équil}}^{0,5}}$$

Si nous examinons les résultats obtenus à  $[\text{DMPT}]_{\text{initial}}$  constant (Fig. 5),

(1) Lorsque  $[\text{TSA}]_{\text{initial}} \simeq [\text{DMPT}]_{\text{initial}}$ , la quasi-totalité du DMPT est sous forme de sel et  $[\text{DMPT}]_{\text{équil}}$  demeure toujours très faible, ce qui conduit à une vitesse initiale de polymérisation sensiblement constante et à un ordre apparemment nul en TSA.

(2) Si  $[\text{TSA}]_{\text{initial}} \gg [\text{DMPT}]_{\text{initial}}$ , on peut estimer que  $[\text{sel}]_{\text{équil}} \simeq [\text{DMPT}]_{\text{initial}} = \text{constante}$  et  $[\text{TSA}]_{\text{équil}} \simeq [\text{TSA}]_{\text{initial}}$

La vitesse de polymérisation doit décroître et l'ordre correspondant par rapport au TSA doit tendre vers  $-0,5$  lorsque  $[\text{TSA}]$  augmente. C'est effectivement ce que nous observons au-delà de  $[\text{TSA}] = 1,6$  g/l.

(3) Enfin, si  $[\text{TSA}]_{\text{initial}} < [\text{DMPT}]_{\text{initial}}$ , 2 effets antagonistes s'opposent:

(a)  $[\text{DMPT}]_{\text{équil}}$  croît et  $v_i$  doit croître

(b)  $[\text{TSA}]_{\text{équil}}$  décroît et donc  $v_i$  doit décroître en raison de l'effet retardateur de la quinone contenue dans le monomère. Ceci se traduit par une chute de  $v_i$  lorsque  $[\text{TSA}]$  devient inférieur à 0,3 g/l.

Si nous maintenons  $[\text{TSA}]_{\text{initial}}$  constant (Fig. 6),

(1) Avec un excès d'amine, on observe un ordre 0,5 par rapport au  $[\text{DMPT}]_{\text{initial}}$  ( $[\text{TSA}]_{\text{initial}} \simeq [\text{sel}]_{\text{équil}}$ )

(2) Au-dessous de  $[\text{DMPT}]_{\text{initial}} = 0,7$  g/l, l'ordre croît car

$$[\text{DMPT}]_{\text{équil}} < [\text{DMPT}]_{\text{initial}}$$

Lorsque nous maintenons  $[\text{TSA}]_{\text{initial}}/[\text{DMPT}]_{\text{initial}}$  constant, on observe une vitesse initiale à peu près constante dès que  $[\text{TSA}]_{\text{initial}}$  est suffisant pour que l'effet retardateur de la quinone ne soit plus observable. Cette constance de  $v_i$  peut être attribuée à la faible valeur de  $[\text{DMPT}]_{\text{équil}}$  (pour le rapport  $[\text{TSA}]_{\text{initial}}/[\text{DMPT}]_{\text{initial}}$  utilisé) et dont la variation est également faible (Fig. 7).

### Effet de la Structure du Monomère sur la Réactivité

#### Polymérisation du Styrène et du Méthacrylate de Méthyle dans PGEAc.

Nous avons mesuré les capacités calorifiques de ces deux monomères en solution dans le PGEAc et avons trouvé la valeur  $C_p = 0,45$  cal/g·°C pour ces deux composés. Puis nous avons mesuré leurs vitesses initiales de polymérisation en prenant pour  $\Delta H_p$  les valeurs données dans la littérature<sup>7</sup>. En effet, les polymérisations du styrène et du MAM sont trop lentes pour que nous obtenions, par notre méthode, une précision suffisante sur le dégagement thermique total:

$$\text{Styrène } v_i = 8 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$$

MAM  $v_i = 4 \times 10^{-4}$  mole/l · sec

Nous avons obtenus, dans des conditions, identiques ( $[Bz_2O_2] = [“sel”] = 3$  g/l);

PGEAMA  $v_i = 5,3 \times 10^{-3}$  mole/l · sec

Ce dernier monomère se polymérise donc beaucoup plus rapidement que le styrène et le MAM, et nous avons été conduits à penser à un effet accélérateur des groupements hydroxyle présents dans le solvant et dans le monomère. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué une polymérisation dans un solvant soigneusement lavé et distillé, privé d'éther phénylglycérique. Dans ces conditions, nous pouvons estimer à 3,8 éq./l la nouvelle concentration en hydroxyles de la solution (ancienne concentration 5,6 éq./l soit une baisse de 30 %). Nous constatons que  $v_i$  passe de  $5,26 \times 10^{-3}$  mole/l-sec à  $4,34 \times 10^{-3}$  mole/l-sec, ce qui représente une baisse notable de la réactivité du système.

### CONCLUSION

Cette étude de l'accélération de la polymérisation des adducts méthacryliques, amorcée par le système  $Bz_2O_2/p$ -toluène sulfinate de diméthyl *p*-toluidine, a permis de préciser le rôle de l'acide sulfinique toujours présent dans le système.

Contrairement à ce qui avait été annoncé pour des systèmes analogues, l'acide sulfinique n'intervient que pour neutraliser les stabilisants additionnés au monomère. L'interaction que cet acide développe avec l'amine tertiaire inactive partiellement celle-ci, et l'étude cinétique que nous avons développée permet de déduire les conditions optimales pour l'accélération de la polymérisation.

Dans le cas particulier de la polymérisation des méthacrylates d'éthers glycériques, nous avons montré que leur polymérisabilité est particulièrement élevée, en raison de la présence de groupements hydroxyle, et nous avons établi que la polymérisation peut être obtenue sans retard important pour un monomère stabilisé vis-à-vis des générateurs de radicaux libres classiques.

### Références

1. H. Meltzer et A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5178 (1954).
2. T. Sato, S. Kita, et T. Otsu, *Makromol. Chem.*, **176**, 561 (1975).
3. S. S. Labana et E. J. Aronoff, *J. Paint. Technol.*, **43**, 560 (1971).
4. H. Bredereck, E. Bäder, et A. Wohnhas, *Makromol. Chem.*, **12**, 100 (1954).
5. H. Bredereck et E. Bäder, *Chem. Ber.*, **87**, 129 (1954).
6. G. M. Brauer et F. R. Burns, *J. Polym. Sci.*, **19**, 311 (1956).
7. J. Brandrup et E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 2ème ed. (1974).
8. A. Wagner, *Angew. Chem.*, **69**, 734 (1957).
9. M. Iring, F. Tüdos, et P. Teleki, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **35**, 281 (1963).
10. H. Bredereck, E. Bäder, G. Brod, G. Höschele, et G. Pfleiderer, *Chem. Ber.*, **3**, 731 (1956).
11. R. Uehara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **32**, 1079 (1958).
12. R. Iring et F. Tüdos, *Magy. Kem. Folyoirat*, **68**, 149 (1962).
13. M. Iring et F. Tüdos, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **37**, 419 (1963).
14. J. L. Ynfiesta, J. Fontan Yanes, et F. Ruiz Sanchez, *Anales Real Soc. Espan. Fis. y Quim.*, **47 B**, 53 (1951).
15. O. Hinsberg, *Ber.*, **27**, 3259 (1894).
16. C. H. Bamford, *Free-Radical Polymerisation*, Elsevier, Amsterdam, 1976.

Received July 5, 1977

Revised September 12, 1977