

SYNTHESE DE COPOLYMERES SEQUENCES
 DE L'ACETATE DE VINYLE ET DE L'ACRYLATE D'ETHYLE PAR TELOMERISATION

par Bernard BOUTEVIN, Michel MACRET, Claude MAUBERT, Yves PIETRASANTA et Michel TANESIE
 Laboratoire de Chimie Appliquée
 Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
 8, rue Ecole Normale - 34075 Montpellier

A new two-step procedure for the synthesis of ethyl acrylate - vinyl acetate block copolymers is described: the first stage is the telomerisation of ethyl acrylate with carbon tetrachloride by redox catalysis, the second being another telomerisation of vinyl acetate, using the trichloromethyl end group of the first block as the telogen agent, with peroxydic initiation.

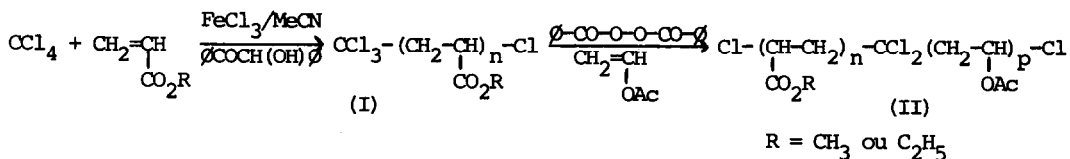
Nous effectuons la synthèse de copolymères biséquences à partir de l'acétate de vinyle et des esters de l'acide acrylique. Ces copolymères ont été très peu étudiés du fait de la nature des deux monomères, qui ne permet pas l'utilisation des méthodes avec amorçages ioniques (1).

D'après les travaux publiés, il est possible d'envisager trois méthodes principales: la polymérisation "anionique-radicalaire", la polymérisation radicalaire et la télomérisation.

La polymérisation anionique conduit à des polymères vivants transformables en peroxydes macromoléculaires pouvant amorcer une polymérisation radicalaire classique (2). Récemment, SEYMOUR et coll. (3) ont mis au point une technique spéciale permettant de conserver un macroradical susceptible de réagir sur un second monomère. Enfin, BAMFORD (4) et GUYOT (5) ont utilisé des groupements à chaînes longues et aux extrémités halogénées comme agents télogènes pour la synthèse de copolymère.

Nous avons choisi cette dernière méthode qui met en oeuvre la télomérisation par catalyse redox. PIETRASANTA et coll. (6) ont étudié la réactivité des composés possédant un groupement trichlorométhyle avec divers monomères par ce procédé; d'autre part, BOUTEVIN et coll. (7) ont étudié la télomérisation de l'acétate de vinyle par les divers types d'amorçages et ont montré que l'obtention de produits de \overline{DP}_n élevés nécessite l'emploi d'amorceurs peroxydiques. Nous avons donc étudié la synthèse des copolymères séquencés de la façon suivante:

- nous mettons tout d'abord en réaction l'acrylate d'éthyle ou de méthyle avec du tétrachlorure de carbone en présence d'un amorceur redox ($FeCl_3$ -benzoïne). Le "macro-télogène" obtenu est ensuite utilisé avec l'acétate de vinyle, la réaction étant effectuée en présence de peroxyde de benzoyle:



La télomérisation des acrylates avec CCl_4 a déjà été étudiée aussi bien par catalyse

péroxydique que redox. Lorsqu'un peroxyde est utilisé comme amorceur, les degrés de polymérisation obtenus sont très élevés (7700), même pour des rapports molaires taxogène/télogène voisins de l'unité (8); cependant, JENKINS (9) a montré qu'en présence de FeCl_3 , les constantes des vitesses de transfert du CCl_4 au macroradical sont $6,8 \cdot 10^4$ fois plus importantes, ce qui conduit à des produits plus légers.

Les précédentes études que nous avons réalisées par catalyse redox ont permis de préparer et séparer les cinq premiers télomères de l'acrylate d'éthyle avec le tétrachlorure de carbone. Nous avons réalisé une étude systématique afin d'obtenir des télomères de haut poids moléculaire. Les réactions sont effectuées à la pression atmosphérique dans l'acétonitrile à l'ébullition. Le catalyseur est constitué d'un mélange équimoléculaire de FeCl_3 et de benzofine (10). Les deux paramètres que nous avons fait varier sont les rapports molaires du taxogène au télogène (r) et ceux du catalyseur au taxogène (c).

Le degré de polymérisation est déterminé par analyse centésimale, viscosimétrie et chromatographie par perméation de gel (G.P.C.). Les résultats consignés dans le tableau I, nous permettent de conclure que l'accroissement du \overline{DP}_n peut être obtenu, soit par une diminution du rapport c , soit dans une moindre mesure par une augmentation du rapport r :

TABLEAU I

r	c	(η) (a)	\overline{DP}_v (b)	% Cl	\overline{DP}_n (c)
0,1	$5 \cdot 10^{-2}$	2,19	12	17,31	6,7
1	10^{-2}	3,18	21,25	10,02	13
1	$5 \cdot 10^{-3}$	3,68	27	8,25	15,8
1	10^{-3}	16,81	270	0,96	146
10	10^{-3}	25,25	500	-	-
100	$5 \cdot 10^{-3}$	6,89	70	-	-
100	10^{-4}	67	2200	0,8	176

(a) Viscosité intrinsèque mesurée dans l'acétone à 30° en ml/g

(b) \overline{DP} Viscosimétrique avec $K = 0,02 \text{ ml/g}$ et $\alpha = 0,66$ (11)

(c) \overline{DP}_n calculé par analyse centésimale

L'analyse centésimale de l'élément chlore confirme que nous avons obtenu un télomère avec une extrémité $-\text{CCl}_3$; en effet, les valeurs obtenues diminuent régulièrement avec l'augmentation du \overline{DP}_n . D'autre part, cette analyse nous conduit à la masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n ; il faut cependant noter que lorsque n est trop élevé, les valeurs de \overline{M}_n sont plus faibles que celles que l'on aurait pu attendre. En effet, $n > 100$ la quantité de chlore est voisine de 1%, ce qui est la limite d'une telle méthode. De plus, lorsque r est élevé et c faible (hauts \overline{DP}_n), les réactions de transfert au télogène (par l'intermédiaire du FeCl_3) sont défavorisées par rapport aux autres réactions de transfert et à celles de terminaison. Ceci peut modifier le nombre d'atomes de chlore présents dans la molécule et donc diminuer la précision sur le calcul du \overline{DP}_n . Par contre, lorsque n est faible, cette méthode donne des résultats acceptables.

L'obtention du copolymère séquencé présente plusieurs difficultés: possibilité de formation d'homopolymères, ajustage de la longueur de la seconde séquence, détermination de la masse moléculaire.

Nous avons tout d'abord observé certains faits expérimentaux en l'absence desquels l'existence d'un copolymère est exclue : - augmentation de la viscosité et du poids de polymère au cours de la seconde étape, - apparition des pics caractéristiques des deux monomères sur les spectres R.M.N. des produits obtenus.

Tout ceci ne peut constituer la preuve formelle de l'existence d'un copolymère qui, étant donné la méthode de synthèse employée, ne pourrait être que biséquencé. Trois méthodes ont été envisagées pour obtenir les preuves irréfutables de l'existence du copolymère ; la précipitation sélective, une preuve chimique et des preuves analytiques. Parmi celles-ci, la précipitation sélective ne permet dans ce cas précis, ni une étude quantitative, ni une étude qualitative de la composition des polymères obtenus. En effet, les caractéristiques de solubilité des deux homopolymères sont très voisines et la méthode employée par SEYMOUR et coll. (3) ne nous a pas donné de résultats exploitables.

La preuve de la présence du copolymère est apportée par l'étude en G.P.C. En effet, le pic correspondant au macrotélogène disparaît dans le copolymère lorsque la première séquence a un poids moléculaire faible ($n < 10$). Cependant, la réponse logarithmique des volumes d'élution aux \overline{DP}_n rend très difficile la séparation de ces deux pics lorsque les masses moléculaires sont trop élevées.

L'hydrolyse basique du composé (II) obtenu nous a permis de déterminer sa structure de façon plus sûre. En effet, traités par le méthanolate de sodium dans le méthanol, la séquence acétate de vinyle et l'homopolymère acétate de vinyle, transformés en alcool polyvinylique, précipitent, tandis que l'homopolymère acrylique reste soluble.

L'analyse centésimale du précipité obtenu révèle la présence de chlore, qui confirme l'existence du copolymère séquencé. D'autre part, l'acétylation de ce précipité, par l'anhydride acétique en présence de pyridine conduit à un composé dont les caractéristiques spectrographiques (R.M.N. et I.R.) sont très voisines de celles du polymère initial (II), en particulier en ce qui concerne la proportion d'acétate de vinyle et d'acrylate d'éthyle (et de méthyle obtenu par transestérification au cours de l'hydrolyse).

Après avoir montré que la télomérisation peut conduire à des copolymères biséquencés, nous nous sommes attachés à étudier l'influence des rapports molaires de l'acétate de vinyle au macrotélogène (r') et de ceux du peroxyde de benzoyle à l'acétate de vinyle (c').

La nature du polymère obtenu est liée au rapport molaire du peroxyde de benzoyle au macrotélogène ($r'c'$).

En effet, lorsqu'on utilise un excès d'amorceur, on observe la formation de polyacétate de vinyle en mélange avec le copolymère. Nous avons évité l'homopolymérisation de l'acétate de vinyle en utilisant des valeurs de $r'c'$ inférieures à dix. D'autre part, lorsque $r'c'$ n'excède pas deux, aucune réaction n'est observée. Dans le tableau II, sont consignés les résultats obtenus pour $r'c'$ égal à cinq et n voisin de 70.

TABLEAU II

r'	c'	Augmentation de poids % (a)	Rendement en acétate de vinyle %	P calculé (b)	ρ RMN (c)
10	0,5	15,6	90	13	0
50	0,1	34,8	56,4	28	14
100	0,05	61,3	49,7	50	37
150	0,033	59,5	33	49	49
300	0,017	123,5	34	101	85

(a) Par rapport à la première séquence

(b) Par pesée de l'acrylate d'éthyle et de l'acétate de vinyle incorporés

(c) Par comparaison des pics à $4,15 \cdot 10^{-6}$ $-O-\underline{C}H_2-CH_3$ et à $5 \cdot 10^{-6}$ $-CH_2-\overset{1}{\underline{C}}H(OCOCH_3)$

Ainsi, la télomérisation constitue un moyen d'accès à de nouveaux copolymères séquencés, inaccessibles par les méthodes traditionnelles. Elle est d'autre part de mise en oeuvre plus facile que ces dernières et permet d'équilibrer convenablement la longueur des deux séquences.

BIBLIOGRAPHIE

- 1.- C.E.SCHILDKENCHT, "POLYMER PROCESSES" High Polymers, Inter.Publ,N.Y., 1956, 10, 204.
- 2.- G.RIESS et F.PALACIN, Inf.Chimie, 1973, 116, 117.
- 3.- R.B.SEYMOUR et G.A.STAHL, J.Polym.Sci., 1976, 14, 2545.
- 4.- CH.BAMFORD, European Polymer Journal, Suppl. 1969.
- 5.- A.GUYOT, M.CEYSSON, Inf.Chimie, 1973, 116, 127.
- 6.- Y.PIETRASANTA et G.RIGAL, European Polymer Journal, 1974, 10, 933.
- 7.- B.BOUTEVIN, J.P.HUGON, Y.PIETRASANTA et A.SIDERIS, European Polymer Journal (sous presse).
- 8.- J.N.U.NANDI et S.R.PALIT, J.Indian.Chem.Soc., 1963, 40, 729.
- 9.- A.D.JENKINS, Advan.Free.Radical.Chem., 1967, 2, 139.
- 10.- M.ASSCHER et D.VOFSI, J.Chem.Soc., 1963, p.1887.
- 11.- H.SUMITOMO, Y.HACHIYAMA, Chem.High Polymers (Tokyo), 1953, 10, 544.