

CINETIQUE DE POLYMERISATION DU STYRENE EN PRESENCE DE PEROXYDE DE BENZOYLE *p,p'* BIS-BROMOMETHYLE

SYNTHESE DE POLYMERES PEROXYDES

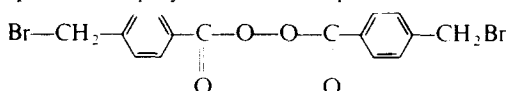
ZINA NICOLOVA-NANKOVA,* F. PALACIN,† F. RAVIOLA et G. RIESS

Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue A. Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

(Reçu le 4 octobre 1974)

Résumé—On a étudié la cinétique de polymérisation radicalaire du styrène amorcée par un promoteur comportant un groupe transfèreur, le peroxyde de benzoyle *p,p'* bis-bromométhyle. On a déterminé les constantes de vitesse de décomposition (k_d) à différentes températures, le facteur d'efficacité f et la constante de transfert sur promoteur C_1 . A 60° on trouve ainsi $f = 0.70 \pm 0.05$ et $C_1 = 0.5$. Des polymères peroxydés ont pu être préparés en utilisant ce peroxyde comme transfèreur. Les meilleurs rendements en peroxyde macromoléculaire sont ainsi obtenus en effectuant les polymérisations en émulsion à 40°.

Dans la polymérisation radicalaire classique, par exemple celle amorcée avec l'AIBN, la réaction de transfert sur promoteur peut être considérée comme négligeable [1]. Il n'en est pas de même avec certains peroxydes et notamment si ces promoteurs portent des groupements labiles comme le peroxyde de benzoyle *p,p'* bis-bromométhyle, qui peut être utilisé pour la préparation de polymères téléchéliques



Comme à notre connaissance ce peroxyde qui peut jouer à la fois le rôle de promoteur et de transfèreur, n'a pas été étudié, nous nous sommes proposés de déterminer ses constantes cinétiques et notamment sa constante de vitesse de décomposition k_d , son facteur d'efficacité f dans la polymérisation du styrène et la constante de transfert sur promoteur C_1 .

Par réaction de transfert d'une chaîne polystyrène en croissance sur ce promoteur, il est en effet possible d'accéder à des polymères peroxydés selon la réaction:

oxydiques en leur extrémité, suivant les réactions de terminaison de chaînes. Une telle méthode compléterait donc utilement les synthèses actuelles de polymères peroxydés, basées pour une grande part sur la désactivation de polymères anioniques vivants [2, 3].

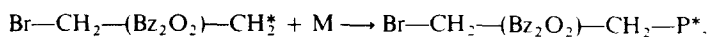
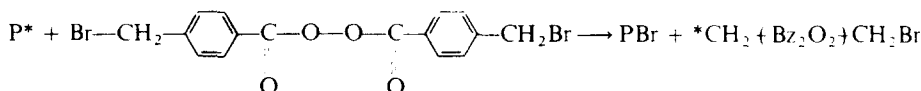
PARTIE EXPERIMENTALE

(1) Préparation du peroxyde de benzoyle *p,p'* bis-bromométhyle

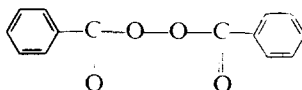
Ce peroxyde a été préparé selon les méthodes générales de synthèse des diacylperoxydes [4, 5]. Ses caractéristiques sont identiques à celles données par Haas *et al.* [6].

(2) Détermination de k_d

Pour déterminer la constante de vitesse de décomposition k_d , on chauffe des solutions toluéniques de peroxyde à différentes températures pendant des durées variables. Le taux de peroxyde résiduel est dosé par iodométrie selon la méthode de Nozaki [7]. Une adaptation colorimétrique de cette méthode est également utilisée pour déterminer le taux de peroxyde des polymères.



où Bz_2O_2 représente



P^* une chaîne polystyrène en croissance, et M une unité monomère styrène.

Une telle réaction présente par conséquent l'avantage de pouvoir conduire de façon relativement simple à des polymères comportant un ou deux groupes per-

(3) Dilatométrie

On a étudié la vitesse de polymérisation du styrène à 60° par dilatométrie sous vide. La différence entre les volumes spécifiques du monomère et du polymère est de $0.203 \text{ cm}^3/\text{g}$ à 60° [8].

Après polymérisation pendant laquelle on ne dépasse pas un taux de conversion de 5 pour cent, le polymère est précipité.

* Actuellement: Institut Supérieur de Chimie Industrielle de Sofia, Bulgarie.

† Actuellement: Sandoz, Bâle, Suisse.

pit  dans le méthanol. Afin de parfaire la purification et notamment pour éliminer le promoteur résiduel, le polymère est encore soumis à 3 repr c pitations supplémentaires à l'aide du couple benzène-méthanol.

(4) Masses moléculaires

Les masses moléculaires des polymères sont déterminées par osmométrie et par viscosimétrie. Dans ce dernier cas on utilise la relation

$$(\eta) = 4,37 \cdot 10^{-4} \bar{M}^{0.66},$$

donnée par Pepper [9] pour des échantillons de polystyrène non fractionné.   titre de comparaison, nous avons également utilisé la relation d'Ewart et Tingey [10]:

$$(\eta) = 0,75 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0.783}.$$

Cette dernière donne généralement des valeurs de masses moléculaires supérieures de l'ordre de 20 pour cent.

RESULTATS

(1) Détermination de k_d

L'étude cinétique de décomposition du peroxyde effectuée à différentes températures dans le toluène montre dans tous les cas une décomposition du 1 r ordre et une décomposition induite n'a pas pu être mise en évidence dans les conditions de l'expérience. k_d peut donc être obtenu des droites

$$\log c_0/c = k_d t,$$

avec c_0 = concentration initiale en peroxyde, et c = concentration en peroxyde au temps t . Les valeurs ainsi obtenues sont données dans le Tableau 1.

En traçant $\log k_d$ en fonction de $1/T$, suivant la représentation d'Arrhenius, on peut déduire l'énergie d'activation de décomposition $E_d = 19,4$ kcal/mole. C'est donc une valeur nettement inférieure à celle du peroxyde de benzoyle.

(2) Cinétique de polymérisation

(2.1) Détermination du facteur d'efficacité f . La vitesse de polymérisation (R_p) a été déterminée pour le styrène   60  en utilisant le peroxyde de benzoyle bromom thyl  comme promoteur. Les conditions de polymérisation sont données par le Tableau 2.

La cinétique classique conduit à:

$$R_p = k_p/k_{tc}^{1/2} (2fk_d)^{1/2} M I^{1/2},$$

Tableau 1. Valeurs de k_d en fonction de la température

	Température			
	60�	70�	80�	90�
$k_d (\text{sec}^{-1}) \times 10^6$	3,1	7,5	17,85	25,5

Tableau 2. Conditions de polymérisation du styrène

Essai	Styrène (ml à 60�)	Promoteur (mole/l $\times 10^4$)	Durée (sec)	Poids du polymère formé (g)	Vitesse de polymérisation (R_p mole/l sec $\times 10^5$)	\bar{DP}_n
Z*	117	5,87	16.500	2,78	1,17	3400
A	119	17,4	14.400	2,82	1,61	2250
B	118	52,3	14.700	5,14	2,82	1200

Concentration en styrène   60 : 8,36 mole/l.

* L'essai Z est la moyenne de 4 essais à même concentration en promoteur.

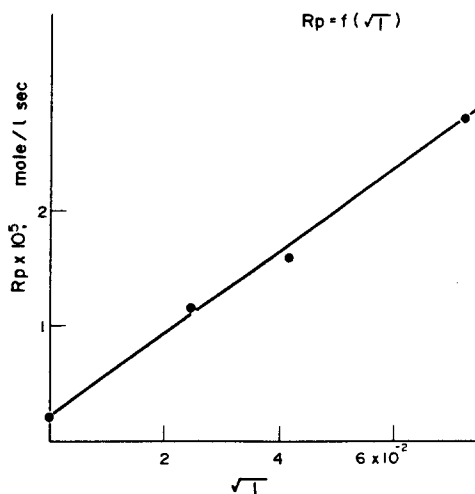


Fig. 1. Vitesse de polymérisation en fonction de la racine carrée de la concentration en promoteur.

avec k_p = constante de vitesse de propagation 176 l/mole sec [11, 12], k_{tc} = constante de vitesse de terminaison par couplage $72 \cdot 10^6$ l/mole sec [11, 12], f = facteur d'efficacité, M = concentration en monomère, et I = concentration en promoteur.

Du fait que les taux de conversion sont inférieurs à 5 pour cent, on peut admettre pour M et I , les con-

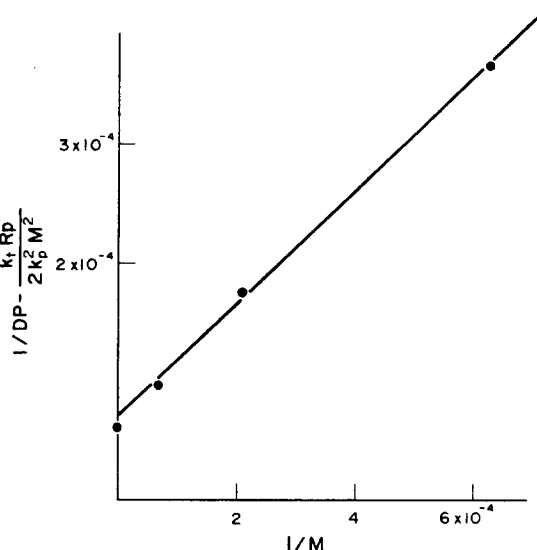


Fig. 2. Détermination des constantes de transfert sur monomère et sur promoteur.

Tableau 3. Conditions opératoires des polymérisations en émulsions

Essai	Styrène (cm ³)	Eau (cm ³)	Savon* (g)	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	Peroxyde transfèreux (g)	Benzène (cm ³)	Durée (hr)	\bar{M}_n †	Taux de peroxyde‡
R 1	30	250	7	3	1	—	3	328.000	0,93
R 4	30	200	7	6	2	50	3	63.000	0,95
R 5	30	250	7	6	1	—	3	124.000	0,87
R 6	30	200	7	6	1	50	3	73.000	0,78
R 7	30	250	10	3	1	—	3	136.000	0,76
P 1	100	500	12	2,8	4,4	—	2,6	375.000	0,94
P 2	80	500	12	2,8	4,4	100	2,5	176.000	0,88
P 3	20	100	6	10	1	100	2	38.500	0,25

Conditions opératoires: température 40° sauf l'essai P 3 qui est effectué à 50°.

* Savon: laurylsulfate de sodium. Emulphor EL pour les essais P 1 et P 2.

† \bar{M}_n déterminé par osmométrie.

‡ Taux de peroxyde déterminé par iodométrie après 4 reprecipitations successives du polymère (nombre de groupes peroxydes par chaîne).

centrations initiales en monomère et en promoteur dans le milieu réactionnel.

Dans l'expression de R_p intervient le rapport $k_p/k_t^{1/2}$ qui, d'après les valeurs indiquées, est égal à $20,7 \cdot 10^{-3}$. Cette valeur est en bon accord avec celle donnée par Elias [13], soit $k_p/k_t^{1/2} = 23 \cdot 10^{-3}$, qui sont cependant légèrement inférieures à celle donnée par Bamford [14], soit $28 \cdot 10^{-3}$.

En portant R_p en fonction de \sqrt{I} on trouve bien une relation linéaire (Fig. 1) avec une ordonnée à l'origine de $0,2 \cdot 10^{-5}$ mole/l sec, ce qui correspond à la vitesse de polymérisation thermique du styrène à cette température [15].

D'après la pente de cette droite on peut donc déduire que le facteur d'efficacité est de $f = 0,70 \pm 0,05$.

(2.2) Détermination de la constante de transfert sur promoteur (C_I). D'après la cinétique de polymérisation classique [16] on peut écrire, en tenant compte du fait que le DP_0 en absence de transfèreux est égal à 2 fois la chaîne cinétique:

$$\frac{1}{DP} - \frac{k_t R_p}{2 k_p^2 M^2} = C_m + C_I \frac{1}{M}$$

où DP est le degré de polymérisation en présence de transfèreux, C_m la constante de transfert sur monomère, et C_I la constante de transfert sur promoteur. Cette fonction est représentée sur la Fig. 2.

D'après la pente on tire $C_I = 0,5$. L'ordonnée à l'origine correspond à C_m , dont la valeur est en accord avec celle donnée par la littérature [1], surtout si l'on tient compte du transfert sur polymère [1].

(3) Formation de polymères peroxydés

En début de réaction on peut admettre la constance de la concentration en monomère et en promoteur. En négligeant par ailleurs la vitesse de décomposition du peroxyde macromoléculaire, on peut calculer la fraction maximum de chaînes peroxydées:

$$F = \frac{k_{tr} IC^*}{\sum R_i}$$

où k_{tr} est la constante de vitesse de transfert sur promoteur, C^* la concentration en radicaux à l'état stationnaire, $\sum R_i$ la somme des différentes réactions de terminaison et de transfert.

On peut ainsi écrire:

$$F = \frac{C_I I}{(k_t/k_p^2) R_p/M + C_I I + C_m M}$$

En remplaçant par les valeurs trouvées précédemment on arrive à un maximum à 30 pour cent de chaînes peroxydées pour l'expérience Z et à 80 pour cent de chaînes peroxydées pour l'expérience A. Expérimentalement on trouve des valeurs 20–40 pour cent ce qui prouve que dans ces conditions une décomposition thermique ou éventuellement une décomposition induite des peroxydes macromoléculaires n'est certainement pas à écarter.

Pour éviter dans la mesure du possible cette décomposition et pour favoriser la formation de peroxyde macromoléculaire, nous avons effectué des polymérisations en émulsion à température plus basse et en augmentant la concentration en peroxyde de benzoyle *p,p'* bis-bromométhylé.

Les conditions opératoires de ces expériences sont données dans le Tableau 3.

On peut noter dans ce tableau que pour des polymérisations effectuées à 40°, des taux de peroxyde de l'ordre de 80 pour cent peuvent être atteints.

Ces expériences montrent par conséquent qu'il est possible d'obtenir des polymères peroxydés par voie radicalaire en utilisant des promoteurs comportant un groupe transfèreux. Les taux de peroxyde les plus importants sont atteints en utilisant une concentration élevée en promoteur transfèreux et en opérant à la température la plus basse possible, pour éviter la décomposition du peroxyde macromoléculaire formé.

Remerciements—Ce travail a été réalisé grâce à l'appui matériel de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (contrat no. 71.7.2982).

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Brandrup et E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Vol. 2, p. 87. Interscience, New York (1966).
2. F. Palacin et G. Riess, IUPAC Helsinki, Preprint I, p. 123 (1971); *Inf. Chim.* **116**, 9 (1973).
3. J. Brossas, J. M. Catala, G. Clouet et Z. Gallot, *C. r. hebdomadaire Séances Acad. Sci., Paris C* **278**, 1031 (1974).
4. C. Price et R. Kell, *J. Am. chem. Soc.* **64**, 1104 (1942).

5. M. Schwartz et J. Leffler, *J. Am. chem. Soc.* **93**, 920 (1971).
6. H. Haas, N. W. Schuler et H. S. Kolesinski, *J. Polym. Sci.* **A1**, **5**, 2964 (1967).
7. K. Nozaki, *Ind. Engng Chem. Analyt. Edn* **18**, 583 (1946).
8. T. G. Fox et S. Loshaek, *J. Polym. Sci.* **15**, 371 (1955).
9. D. C. Pepper, *J. Polym. Sci.* **7**, 347 (1951).
10. R. H. Ewart et H. C. Tingey, *Styrene, its Polymers and Copolymers*, (Edited by R. H. Boundy et R. F. Boyer), p. 334. Reinhold, New York (1952).
11. B. Baysal, *J. Polym. Sci.* **33**, 381 (1958).
12. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua et E. J. Hart, *J. Am. chem. Soc.* **73**, 1704 (1951).
13. H. G. Elias, *Makromolek.*, p. 465. Hüting-Wepf Verlag, Basel.
14. C. H. Bamford et M. J. S. Dewar, *Proc. R. Soc.* **192A**, 309 (1948).
15. C. Beslin, Thèse en préparation.
16. C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins et P. F. Onyon, *The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanism*, p. 232. Butterworth, London (1958).

Abstract—The free radical polymerization of styrene has been studied by using *p,p'*-bisbromomethyl benzoyl peroxide as initiator containing a chain transfer group. The rate constant of decomposition (k_d) of this peroxide has been determined at various temperatures, as well as the efficiency factor f and the transfer constant to initiator C_1 . At 60°, $f = 0.70 \pm 0.05$ and $C_1 = 0.5$. Polystyrene containing peroxide groups has been prepared by using this initiator. The highest yield in polymeric peroxide has been obtained for polymerization in emulsion at 40°.