

# L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DE QUELQUES MONOMÈRES ACRYLIQUES ET MÉTHACRYLIQUES AVEC UN DOUBLE LIEN

## REACTIVITY STUDIES FOR SOME ACRYLIC AND METHACRYLIC MONOMERS WITH ONE DOUBLE BOND

Geza BANDUR,<sup>a,\*</sup> Lucian RUSNAC,<sup>a</sup> Avram PETREAN,<sup>a</sup> Gerlinde GRANDTNER,<sup>a</sup>  
Nicoleta PLEȘU<sup>b</sup> and Marc J.M. ABADIE<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Université POLITEHNICA Timișoara, P-ta Victoriei Nr. 2, 300006 Timișoara, Roumanie

<sup>b</sup> Institute de Chimie de l'Académie Roumaine, Bul. Mihai Viteazul, Nr. 24, 300223 Timișoara, Roumanie

<sup>c</sup> Université Montpellier 2, Science et Technique de Languedoc, Laboratoire d'Etude des Matériaux Polymères/ Matériaux Avancés Organiques (LEMP/MAO), Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, Cedex 5, France

Reçu le 31 octobre 2005

Cet article présente une étude de la réactivité de quelques monomères acryliques et méthacryliques : dodécyl acrylate (DDA), dodécyl méthacrylate (DDMA), 2-éthyl-hexyl-acrylate (EHA), 2-éthyl-hexyl- méthacrylate (EHMA), 2-hydroxy-éthyl-acrylate (HEA), 2-hydroxy-éthyl-méthacrylate (HEMA). Deux méthodes ont été utilisées: la photopolymérisation – calorimètre Du Pont de Nemours 930 DPC – et la polymérisation radicalaire – poursuivie par DSC (Differential Scanning Calorimetry ) employant le DSC 204 de Netzsch. La photopolymérisation a été amorcée avec Lucirin TPO et Irgacure 1700 (3% en poids); pour l'amorçage de la polymérisation radicalaire nous avons utilisé le peroxyde de benzoyle (POB), 1% respectivement 3% en poids. Des corrélations ont été établies entre les structures des monomères et de leur réactivité.

This paper presents a study of the reactivity for some acrylates and methacrylates: dodecyl acrylate (DDA), dodecyl methacrylate (DDMA), 2-ethyl-hexyl-acrylate (EHA), 2-ethyl-hexyl-methacrylate (EHMA), 2-hydroxy-ethyl-acrylate (HEA), 2-hydroxy-ethyl-methacrylate (HEMA). The reactivity was by photopolymerization (Du Pont de Nemours 930 DPC) and thermal polymerisation (DSC 204 Netzsch) studied. The used initiators are Lucirin TPO and Irgacure 1700 (3%w for photopolymerisation) and benzoyl peroxide (POB 1 and 3% w for thermal polymerisation). Correlations between monomers structure and their reactivity were established.

### INTRODUCTION

Au cours des dernières années les réactions de polymérisation réticulant et de modification des polymères par voie photochimique et thermique ont connu un essor très important dans le domaine industriel.<sup>1-5</sup> La technique de la polymérisation photochimique résulte de l'utilisation des principes photochimiques appliqués aux domaines des monomères et des oligomères mono- et multifonctionnels. Les processus photochimiques présentent de nombreux avantages: une très grande rapidité des réactions d'amorçage, la simplicité de mise en œuvre de la technique au niveau industriel la possibilité d'obtenir des produits de qualité

supérieure à des coûts moins élevés, une diminution de la pollution car la polymérisation photoamorçée se passe en phase condensée sans solvant.<sup>6-8</sup>

Pour des applications pratique il est très important d'établir la corrélation entre la structure de monomère et les propriétés de polymère. Par exemple, le nombre de groupes fonctionnels, la distance entre eux et la flexibilité de chaîne ont des influences très importantes sur les propriétés des polymères.

La polymérisation thermique et un des procédés de la polymérisation radicalaire les plus développés et étudiés. La cinétique des réactions de polymérisation peut fournir des informations significantes sur les modalités par lesquelles nous

\* Corresponding author E-mail: geza.bandur@chim.upt.ro

pouvons modifier la conversion des monomères pour obtenir des produits avec certaines propriétés. La méthode d'analyse thermique par DSC permet d'obtenir de bons résultats dans ce domaine.

La photopolymérisation a été étudiée par photocalorimétrie différentielle à compensation de puissance (DPC), une technique qui permet de suivre "in situ" et "en temps réel" les réactions de polymérisation par l'enregistrement de la quantité de chaleur dégagée pendant le processus.<sup>9-11</sup>

Pour les modèles auto-catalytiques la vitesse de la réaction est maximale dans chaque moment de la réaction et présente une allure identique avec celui de la courbe DPC. Le modèle proposé est décrit par l'équation :

$$d\alpha / dt = k \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (1)$$

où:

$d\alpha/dt$  = la vitesse de la réaction;

$k$  = la constante de vitesse;

$\alpha$  = le degré de conversion;

$m, n$  = l'ordre de la réaction

Le photocalorimètre différentiel employé (DPC DuPont 930) utilise le modèle proposé par Kamal et Sourour pour trouver les valeurs des paramètres  $n$ ,  $m$  et  $k$ .<sup>12,13</sup>

En considérant la relation qui permet la détermination de la conversion:<sup>1</sup>

$$\alpha = \Delta H_{\text{exp}} / \Delta H_T \quad (2)$$

où :

$\Delta H_{\text{exp}}$  = l'enthalpie expérimentale (J/g) – mesurée par la DPC;

$\Delta H_T$  = l'enthalpie théorique (J/g) – calculée en fonction du groupement réactif;

L'équation de la vitesse de réaction de polymérisation radicalaire étudiée par DSC (employant la DSC 204 de Netzsch) peut être représentée par l'équation:<sup>4,5,14</sup>

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot F(\alpha) \quad (3)$$

où :

$d\alpha / dt$  = la vitesse de la réaction;

$k$  = la constante de la vitesse;

$F(\alpha)$  = la fonction de la vitesse.

La constante de la vitesse dépend de la température par la relation d'Arrhenius :

$$k = A \cdot \exp \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

où :

$A$  = le facteur pré-exponentiel;

$E$  = l'énergie d'activation;

$R$  = la constante générale des gaz;

$T$  = la température absolue.

La cinétique des réactions de polymérisation thermique, en particulier l'énergie d'activation de ces réactions a été étudiée par calorimétrie différentielle (DSC) en utilisant les méthodes de Kissinger, Ozawa, Barrett, Borchard-Daniel, Li-Tang, Kissinger-Akahira-Sunrose et Malek.<sup>14-22</sup>

Nous avons utilisé les suivants monomères acryliques et méthacryliques : dodécyl acrylate (DDA), dodécyl méthacrylate (DDMA), 2-éthyl-hexyl-acrylate (EHA), 2-éthyl-hexyl- méthacrylate (EHMA), 2-hydroxy-éthyl-acrylate (HEA), 2-hydroxy-éthyl-méthacrylate (HEMA). La photopolymérisation a été amorcée avec Lucirin TPO (LTPO) et Irgacure 1700 (I1700) (3% en poids); pour l'amorçage de la polymérisation radicalaire nous avons utilisé le peroxyde de benzoyle (POB), 1% respectivement 3% en poids.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Pour la photopolymérisation les paramètres des réactions sont illustrés dans le Tableau 1. On a utilisé les valeurs de la constante de vitesse pour calculer l'énergie d'activation du processus.

En regardant les valeurs on peut noter les observations suivantes:

Le temps d'induction (temps nécessaire pour 1% de conversion de monomère) a des valeurs plus réduites pour les réactions amorcées par Lucirin TPO que par Irgacure 1700.

La quantité de monomère qui a réagi jusqu'au pic maximum est plus élevée dans le cas de Lucirin TPO.

Les énergies d'activation, valeurs de 2 à 11 kJ/mol, sont dans en bonne concordance avec celle présente dans la littérature.<sup>23</sup>

La réactivité du groupe acrylique est plus haute que celle méthacrylique; ils ont des constantes de vitesse plus élevée et l'énergie d'activation est plus petite; ces résultats sont dans une bonne concordance avec celle présente dans la littérature;<sup>24</sup> vu que dans ce cas nous avons deux processus concurrents, la vitesse de formation des radicaux acryliques est plus haute que celle de formation des radicaux méthacryliques, mais le radical méthacrylique est un radical tertiaire plus stable que le radical acrylique qui est secondaire et c'est pourquoi la réactivité de groupes acryliques est plus haute que celle méthacrylique.

On peut observer que l'énergie d'activation pour la réaction de photopolymérisation amorcée par Lucirin TPO est plus réduite que celle obtenue

pour l'amorçage avec Irgacure 1700. Ces résultats sont en conformité avec les valeurs des paramètres des réactions.

Pour les réactions de polymérisation thermique les valeurs de l'énergie d'activation calculées par les algorithmes Kissinger, Ozawa<sup>15,16</sup> (on a calculé l'énergie d'activation en appliquant les méthodes qui utilisent les paramètres de la réaction aux différentes vitesses du chauffage) et KAS,

Li-Tang, et Malek<sup>19-22</sup> (on a calculé l'énergie d'activation en appliquant les méthodes qui utilisent les paramètres de la réaction aux différentes valeurs de la conversion) sont présentées dans le Tableau 2 et la Fig. 1 présente les courbes DSC enregistrées pour la polymérisation du DDMA avec 1% POB aux différentes vitesses de chauffage.

Tableau 1

Paramètres de réactivité issus des thermogrammes de la photopolymérisation

Photoamorceur/ monomère	Maximum au pic (s)	Temps d'induction (s)	Monomère qui a réagi jusqu'au pic maximum (%)	Constante de vitesse (1/min)	Energie d'activation (kJ/mol)	Facteur pré- exponentiel (A)
LTPO / DDA	4.8	1.9	24.9	18.992	2.24	46.49
I1700 / DDA	6.0	2.3	22.4	17.811	2.64	52.43
LTPO / DDMA	10.0	3.9	9.8	5.411	8.95	188.75
I1700 / DDMA	10.2	5.8	4.1	3.527	10.60	241.65
LTPO / EHA	6.6	3.0	29.0	17.155	2.94	120.95
I1700 / EHA	6.0	4.1	27.5	16.946	3.59	47.91
LTPO / EHMA	10.2	4.3	6.8	4.406	6.35	55.24
I1700 / EHMA	9.0	6.2	2.4	3.017	10.52	200.86
LTPO / HEA	3.2	1.4	21.7	31.352	2.44	82.46
I1700 / HEA	3.6	1.8	21.4	25.339	2.96	53.97
LTPO / HEMA	19.6	3.2	25.0	5.058	7.12	404.88
I1700 / HEMA	28.6	3.9	26.1	4.320	7.83	98.34

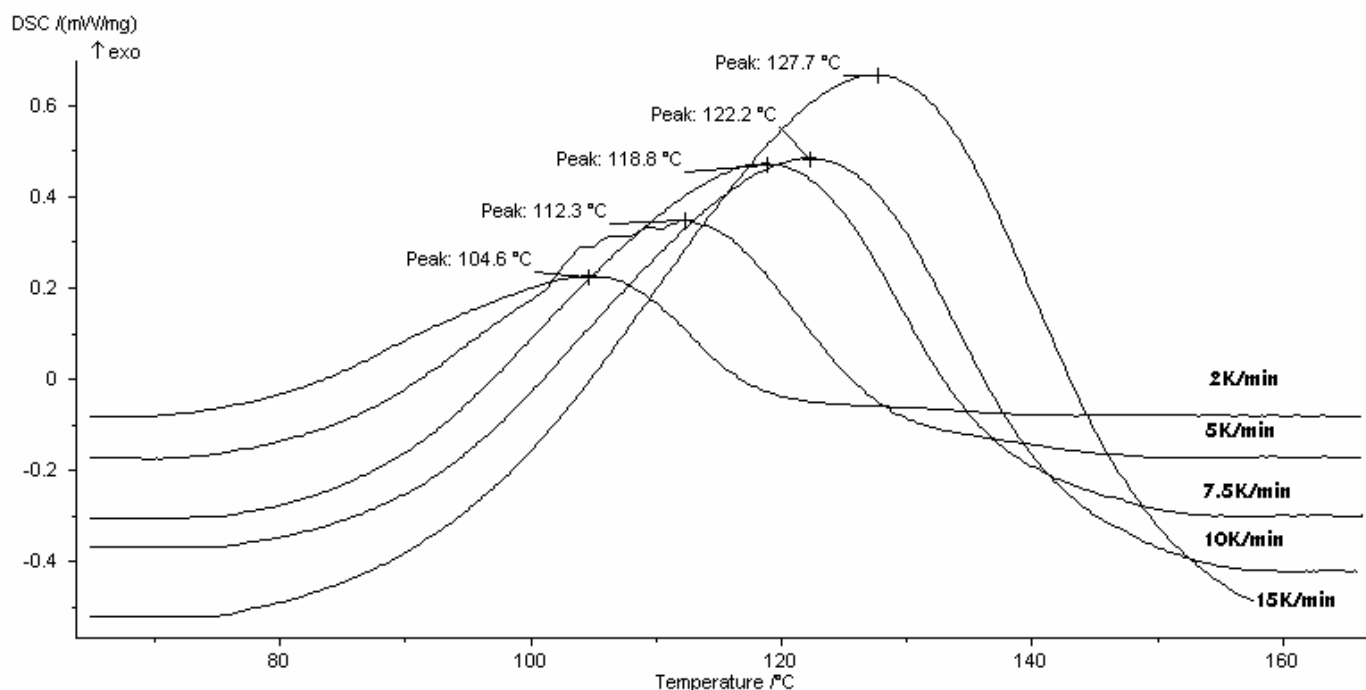


Fig. 1 – Les courbes DSC enregistrées pour la polymérisation du DDMA avec 1% POB aux différentes vitesses de chauffage.

Tableau 2

Les valeurs de l'énergie d'activation pour la réaction de polymérisation radicalaire amorcée par POB

Monomère / % POB	Energie d'activation (kJ/mol) calculée par les algorithmes de								Moyenne <sup>2</sup>	Moyenne <sup>3</sup>
	Kissinger	Ozawa	KAS	Li-Tang	Malek	Moyenne <sup>1</sup>	Moyenne <sup>2</sup>	Moyenne <sup>3</sup>		
DDA / 3% POB	116.28	116.25	105.69	99.89	106.08	116.26	103.88	108.83	108.83	
DDA / 1% POB	131.33	130.74	115.88	110.14	103.87	131.03	109.96	-	-	
DDMA / 3% POB	80.58	82.66	70.59	62.40	59.33	81.62	64.10	-	-	
DDMA / 1% POB	89.63	91.36	92.00	89.18	77.51	90.49	86.23	87.93	87.93	
EHA / 3% POB	73.63	75.65	92.34	94.99	92.76	74.64	93.36	-	-	
EHA / 1% POB	114.81	115.03	112.33	65.91	56.79	114.92	-	-	-	
EHMA / 3% POB	82.69	84.76	78.33	77.91	78.65	83.72	78.29	80.46	80.46	
EHMA / 1% POB	82.41	84.63	66.49	55.75	56.92	83.52	59.72	-	-	
HEA / 3% POB	80.04	81.65	85.13	85.58	98.03	80.84	89.58	86.08	86.08	
HEA / 1% POB	161.85	159.66	193.78	187.49	178.00	160.75	186.42	176.15	176.15	
HEMA / 3% POB	53.73	56.97	51.09	59.12	58.16	55.35	56.12	55.81	55.81	
HEMA / 1% POB	72.46	74.80	76.66	71.52	61.37	73.63	-	-	-	

<sup>1</sup> Valeur moyenne pour l'énergie d'activation calculée par les méthodes Kissinger et Ozawa.

<sup>2</sup> Valeurs moyennes pour l'énergie d'activation calculée par les méthodes iso conversionnelles.

<sup>3</sup> Valeurs moyennes pour l'énergie d'activation calculée par toutes les méthodes.

En regardant les valeurs on peut noter les observations suivantes:

Les énergies d'activation, valeurs de 55 à 176 kJ/mol, sont dans une bonne concordance avec celle présente dans la littérature.<sup>23</sup>

L'énergie d'activation dépend de la nature du monomère et de la concentration de l'amorceur (quand la concentration de l'amorceur augmente l'énergie d'activation diminue).

Selon la nature de monomère et la concentration d'amorceur les valeurs obtenues pour l'énergie d'activation (employant différentes méthodes) peuvent être plus ou moins proches les unes des autres (par exemple on peut observer la plus petite différence entre les valeurs d'extrémité, 4,2% à la polymérisation d'EHMA avec 3% POB, et à la différence maximum à la polymérisation d'EHA avec 1% POB).

La valeur minimale pour l'énergie d'activation calculée, en utilisant toutes les méthodes décrites ci-dessus, est pour 3% POB (exception pour EHMA, où les valeurs sont connexes).

Il faut noter la dépendance de l'énergie d'activation de la conversion; aussi il est important de mentionner que les valeurs obtenues par les méthodes iso-conversionnelles ne sont pas très différentes de celles calculées par les méthodes Kissinger et Ozawa; les valeurs moyennes ne sont pas très différentes.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les monomères sont utilisés tels quel sans aucune purification. Tous ces produits sont en provenance d'Aldrich. Les amorceurs utilisés sont Irgacure 1700 (de CIBA-GEIGY) et Lucirin TPO (de BASF) – comme photoamorceurs – et le peroxyde de benzoyle (d'Aldrich) pour la polymérisation radicalaire.

Pour l'étude des réactions de photopolymérisation (avec une calorimètre Du Pont de Nemours 930 DPC) les expériences sont menées à différentes températures et sous balayage d'azote (40 cm<sup>3</sup>/min). On mesure le flux de chaleur résultant de la réaction photochimique de polymérisation en fonction du temps. Le protocole expérimental est le suivant:

Équilibre de température à la température fixée.

Isotherme d'une minute.

Insolation de cinq minutes (intensité de rayons UV : 3 mW/cm<sup>2</sup>).

Isotherme d'une minute.

Les échantillons soumis à l'analyse contiennent le monomère dans lequel est dissous le photoamorceur dans une concentration de 3% (poids).

Pour les analyses de réactions de polymérisation amorcée par voie thermique on a utilisé un appareil NETZSCH 204 Phoenix DSC. L'amorceur (le peroxyde de benzoyle) est dissous aussi dans le monomère dans une concentration de 1%

et de 3% (poids). Le protocole expérimental pour les mesures par DSC est le suivant:

L'équilibrage des cellules des mesures à la température de 20°C.

Isotherme de deux minutes à 20°C.

Début du chauffage des cellules avec une vitesse constante jusqu'à la température de la fin de la réaction. On a utilisé les vitesses de : 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 K/min.

Isotherme de deux minutes à la température finale.

Refroidissement des cellules à 20°C.

## CONCLUSIONS

Les techniques calorimétriques appliquées nous ont fourni des informations précieuses regardant la cinétique des réactions de polymérisation radicalaire de quelques monomères acryliques et méthacryliques avec un double lien.

Ainsi, pour la photopolymérisation on a observé que: le photoamorceur Lucirin TPO présente une réactivité plus élevée que le photoamorceur Irgacure 1700, les paramètres résultats des thermogrammes réalisés par DPC ont des valeurs meilleures pour Lucirin TPO, aussi la vitesse de photopolymérisation est optimale dans les réactions amorcées par Lucirin TPO et en ce qui concerne l'énergie d'activation les valeurs calculées sont caractéristiques pour ces types des réactions, et en conformité avec les données expérimentales.

Pour la polymérisation thermique il faut noter: les méthodes analytiques appliquées ont fourni des valeurs proches pour l'énergie d'activation du processus à toutes les vitesses de chauffage utilisées et les valeurs de l'énergie d'activation sont presque 10 fois plus élevées pour les polymérisations thermiques que pour la photopolymérisation.

## BIBLIOGRAPHIE

1. S. P. Pappas, „UV Curing: Science and Technology”, S.P. Pappas Ed., Technology Marketing Corp., Connecticut, 1980, Vol. 1, 35-42.
2. M. Uminski and L. M. Saija, *Surface Coatings International*, **1995**, 6, 244.
3. J. P. Fouassier, *Progress in Organic Coatings*, **1990**, 18, 229.
4. A. Petrean, G. Bandur, I. Manovicu and M.J.M. Abadie, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ(Timisoara)*, **2003**, 48, 209.
5. G. Bandur, A. Petrean, V. Pode and M.J.M. Abadie, *Mat. Plast.*, **2004**, 41, 252.
6. J. E. Moore, „UV Curing: Science and Technology”, S.P. Pappas Ed., Technology Marketing Corp., Connecticut, 1985, Vol. 1, 133.
7. G. C. Roffey, „Photopolymerization of Surface Coatings”, Wiley, New York, 1982, 42.
8. B.M. Monroe and G.C. Weed, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 435.
9. B.K. Appelt and M.J.M. Abadie, *Polym. Eng. Sci.*, **1985**, 25, 931.

10. B.K. Appelt and M.J.M. Abadie, *Polym. Eng. Sci.*, **1987**, 27, 25.
11. D. Wang, L. Carrera and M. J. M. Abadie, *Eur. Polym. J.*, **1993**, 29, 1379.
12. M. R. Kamal and S. Sourour, *Polym. Eng. Sci.*, **1973**, 13, 59.
13. S. Sourour and M. R. Kamal, *Thermochim. Acta*, **1976**, 14, 41.
14. Chao-Rui Li and Tong B. Tang, *Thermochim. Acta*, **1999**, 325, 43.
15. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **1957**, 29, 1702.
16. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1965**, 38, 1881.
17. K. E. J. Barrett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1967**, 11, 1617.
18. H. J. Borchard and F. J. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 41.
19. T. Akahira and T. Sunrose, *Joint Convention of Four Electrical Institutes*, **1969**, Paper No. 246.
20. Jiri Malek, *Thermochim. Acta*, **2000**, 355, 239.
21. S. Montserrat, J. Malek and P. Colomer, *Thermochim. Acta*, **1998**, 313, 83.
22. J. Málek and J. M. Criado, *Thermochim. Acta*, **1994**, 236, 187.
23. J. Brandrup and E.H. Immergut, „Polymer Handbook”, John Wiley & Sons, New York, 1989, 335-342.
24. J. Fossey, D. Lefort and J. Sorba, „Les Radicaux Libres en Chimie Organique”, Maswson, Paris, 1993, 78-81.