

POLYMERISATION DE L'ACRYLATE D'ETHYLE PUR AMORCÉE PAR LES RAYONS - X

II. ÉTUDE VISCOSIMETRIQUE DE POLY (ACRYLATE D'ETHYLE)

N. SAYGILI — N. BAŞ

Centre de la Recherche Nucléaire d'Ankara

RESUMÉ

Les échantillons de poly (acrylate d'ethyle) obtenues au cours de l'étude de la cinétique de la polymérisation de l'acrylate d'ethyle pur amorcée par les rayons - X ont été faites l'objet d'une étude viscosimétrique pour voir la dépendance de l'indice de viscosité limite $[\eta]$ à l'intensité du rayonnement à laquelle les polymères ont été préparés. On sait que le degré en nombre de polymérisation est inversement proportionnel à la racine carrée de l'intensité. De ce fait nous avons essayé d'établir une relation pareille entre le degré moyen viscosimétrique de polymérisation et l'intensité du rayonnement et également examiné la validité de cette relation.

ÖZET

Saf etil akrilatın X - ışınlarıyla başlatılan polimerizasyonun kinetiğini incelerken elde ettiğimiz polietil akrilat polimerlerinin viskoziteleri ölçülmüş ve polimerlerin intrinsik viskoziteleri ile doz şiddeti arasında nasıl bir bağıntı olduğu araştırılmıştır. Bilindiği gibi, sayıca ortalama polimerizasyon derecesi, doz şiddetinin kareköküyle ters orantılı olarak değişmektedir. Viskozimetrik ortalama polimerizasyon derecesi ile doz şiddeti arasında benzer bir bağıntı yazarak, bu bağıntının geçerliliği araştırılmıştır.

INTRODUCTION

Dans une polymérisation radicalaire d'un monomère vinylique pur amorcée par les radiations ionisantes le degré moyen en nombre de polymérisation est donné par l'équation (1) : [1]

$$\bar{P}_n = k_p \cdot k_t^{-1/2} \cdot [M] \cdot \Theta_M [M]]^{-1/2} \cdot I^{-1/2} \dots\dots\dots (1)$$

où

- k_p = Constante de vitesse de propagation
- k_t = Constante de vitesse de termination
- $[M]$ = Concentration de monomère
- $\Theta_M [M]$ = Rendement des radicaux libres de monomère
- I = Intensité de rayonnement

S'il s'agit de la polymérisation d'un monomère donné à une température constante et pour les faibles degrés de conversion, l'équation (1) prend la forme suivante :

$$\overline{P}_n = K \cdot I^{-1/2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

D'autre part le degré moyen en nombre de polymérisation peut être exprimé en fonction de l'indice de viscosité limite [3],

β étant $1/\alpha$,

$$\overline{P}_n = [\eta]^\beta \quad [\text{voir l'équation (6)}] \quad \dots\dots\dots (3)$$

La combinaison des équations (2) et (3) donne la relation suivante :

$$[\eta] = C \cdot I^{-\alpha/2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

On voit de l'équation (2) que le degré moyen en nombre devient inversement proportionnel à la racine carrée de l'intensité. On voit également, de l'équation (4), que l'indice de viscosité limite est inversement proportionnel de l'intensité ayant un exposant $(\alpha/2)$.

Bien que nous ayons commis des approximations considérables dans les relations précédentes, il serait remarquable de voir dans quelles mesures les confirment-ils les résultats expérimentaux. De ce point de vue nous avons déterminé les indices de viscosités limites des poly (acrylate d'éthyle) préparés à quatre intensités différentes [2] et également calculé les masses moléculaires de nos échantillons utilisant les indices de viscosités limites ainsi obtenus et les degrés moyens viscosimétriques de polymérisation.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

1. Produits Utilisés

a. Polymère

Les poly (acrylates d'éthyle) utilisés sont obtenus au cours de l'étude de la cinétique de la polymérisation radiochimique en masse de l'acrylate d'éthyle à quatre intensités différentes [2].

b. Solvant

Le benzène utilisé pour préparer des solutions de polymères est de l'origine BDH, grade «ANALAR».

2. Détermination de l'indice de viscosité limite

Pour chaque échantillon de polymère on mesurait les viscosités relatives (η_r) de quatre solutions benzéniques de concentrations différentes (de 60 à 120 mg/100 cm³) dans un viscosimètre du type Oswald. La valeur de l'indice de viscosité limite $[\eta]$ était obtenue par extrapolation du rapport η_{sp}/c à concentration nulle :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \dots\dots\dots (5)$$

Les masses moléculaires de nos échantillons sont calculées de l'équation (6). Les valeurs de K et α étant 27.7×10^{-5} et 0.67 respectivement à 30°C dans le benzène sont prises de la littérature [4].

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^\alpha \dots\dots\dots (6)$$

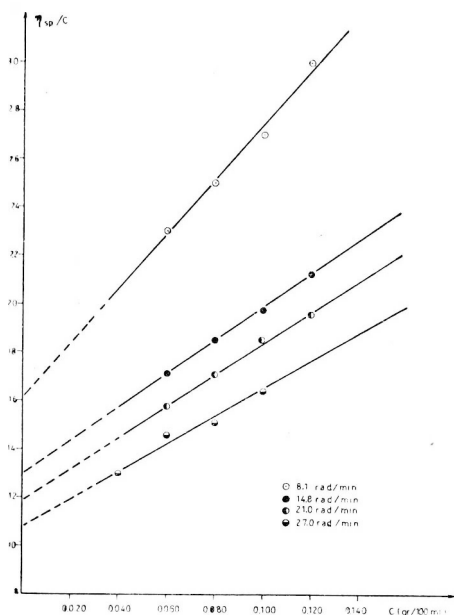


Fig. 1. Représentation de la fonction $\eta_{sp}/c = f(c)$ pour poly (acrylate d'ethyle) préparé à quatre intensités différentes.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La figure - 1 représente les courbes $\eta_{sp}/c = f(c)$ et le Tableau — 1 résume les résultats de mesures de l'indice de viscosité limite et les masses moléculaires viscosimétriques calculées de l'équation (6). La dernière colonne du tableau représente les degrés moyens viscosimétriques de polymérisation.

TABLEAU — 1

I (rad/min)	$[\eta]$	$\bar{M}_v$	$\bar{P}_v$
8.1	16.1	12.8×10^6	12.8×10^4
14.8	13.0	9.3×10^6	9.3×10^4
21.0	11.9	8.2×10^6	8.2×10^4
27.0	10.8	7.1×10^6	7.1×10^4

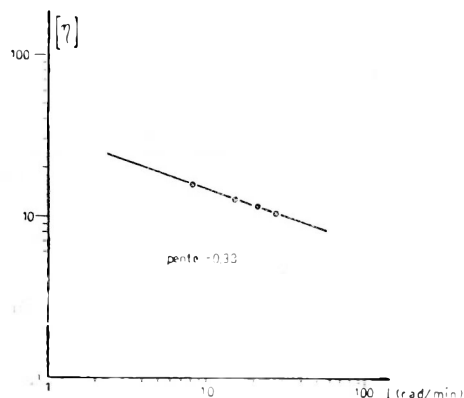


Fig. 2. Variation de l'indice de viscosité limite en fonction de de l'intensité.

La figure 2 représente, sur une échelle logarithmique, les indices de viscosités limites en fonction de l'intensité du rayonnement. On y voit que les points sont bien alignés sur une droite dont la pente est (-0.33); ce qui montre que la variation est comme on attendrait d'après l'équation (4). La valeur de α étant 0.67 [4], l'exposant de l'intensité dans la relation (4) doit être (-0.335). La concordance entre les deux valeurs est remarquablement satisfaisante. D'autre part sur la figure 3 nous avons porté en coordonnées logarithmiques les degrés moyens viscosimétriques de polymérisation en fonction de l'intensité. Elle nous permet de voir la validité de l'équation (2) dans notre système. La pente de la droite ainsi obtenue a une valeur de (-0.46). D'après la relation (2) elle doit être 0.5 . Dans la mesure où on considère les approximations faites en développant les équations ci-dessus et les erreurs expérimentaux, on peut conclure que les concordances entre les valeurs expérimentales et celles que résultent les conceptions théoriques sont satisfaisantes.

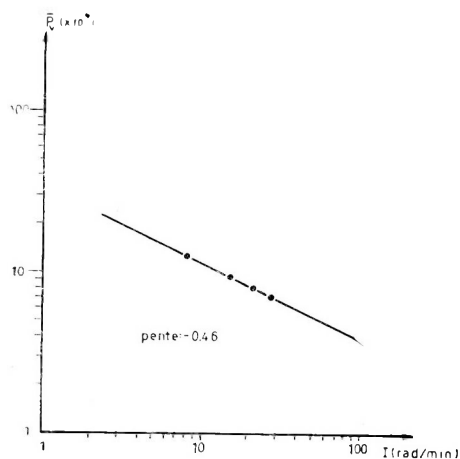


Fig. 3. Variation du degré moyen viscosimétrique de polymérisation en fonction de l'intensité.

REFERENCES

- [1] Radiation Chemistry of Polymeric Systems
Chapiro, A. ; Interscience, High Polymers, (1962) 137.
- [2] Saygılı, N. ; Kaldırımçı, C. ; Technical journal 2 (1975) 30.
- [3] Raghuram, P. V. T. ; Nandi, U. S. ; J. Polym. Science A - 1,5 (1967) 2005.
- [4] Polymer Handbook, Brandrup, J. ; Immergut, E. E. ; Interscience, (1967) IV - 22.