

50376  
1973  
181

N° d'ordre 413

50376  
1973  
181

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3<sup>e</sup> CYCLE

par

**Claude CAZÉ**

COPOLYMERISATION DE L'ACETATE DE VINYLE  
ET DE L'ANHYDRIDE MALEIQUE  
DISCUSSION D'UN MECANISME



Soutenue le 10 Novembre 1973 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM. J. P. BEAUFILS	Président
	C. LOUCHEUX	Rapporteur
	C. BRUNEAU	Examineur
	A. NICCO	Invité

UNIVERSITE DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et

Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BECHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON,  
CORDONNIER, DEHEVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC,  
HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT,  
MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ,  
ROIIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie
M.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M.	BECCART Maurice	Physique
M.	BIAYS Pierre	Géographie
M.	BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUCHON Pierre	Mathématiques
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie
M.	CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M.	CORSIN Pierre	Paléobotanique
M.	BECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée

M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOURET René	Physique
M.	GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
M.	GONTIER Gérard	Mécanique
M.	GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M.	LANSRAUX Guy	Physique
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M.	POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M.	PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie
M.	VAILLANT Jean	Mathématiques
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie
M.	DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M.	LEBRUN André	Electronique (Lille)
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M.	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Botanique
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	BONNOT Ernest	Biologie
M.	BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M.	CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M.	DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques

M.	GUILBAULT Pierre	Biologie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M.	LACOSTE Louis	Biologie
M.	LANDAIS Jean	Chimie
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie
M.	MAES Serge	Physique
Mlle	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	MONTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M.	PANET Marius	I.E.E.A.
M.	SALMER Georges	I.E.E.A.
M.	SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M.	ADAM Michel	Economie Politique
M.	ANDRE Charles	Sciences Economiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	ANTOINE Philippe	Mathématiques
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques
M.	BART André	Biologie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Biologie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCQ Denis	Mathématiques
M.	BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	CARREZ Christian	I.E.E.A.
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	CORTOIS Jean	Physique
M.	COQUERY Jean-Louis	Biologie
M.	COULON Jean	I.E.E.A.
Mlle	DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M.	DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M.	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M.	DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M.	DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M.	DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M.	DYMENT Arthur	Mathématiques
M.	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M.	FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. (Lille)
M.	FOURNET Bernard	I.U.T. (Lille)
M.	FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Mathématiques

M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M.	HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M.	HERMAN Maurice	Physique
M.	HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M.	JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
M.	KREMBEL Jean	Chimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mlle	LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle	LEGRAND Solange	Mathématiques
M.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M.	LEROY Yves	Electronique (Lille)
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M.	MAHIEU Jean--Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme	MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M.	MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M.	MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M.	MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M.	NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M.	PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M.	PARSY Fernand	Mathématiques
M.	PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M.	PERROT Pierre	Chimie
M.	PERTUZON Emile	Biologie
M.	PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M.	POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M.	RACZY Ladislas	Physique
M.	ROGALSKI Marc	Mathématiques
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROY Jean-Claude	Biologie
Mme	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M.	SIMON Michel	Psychologie
M.	SLIWA Henri	Chimie
M.	SMET Pierre	Physique
M.	SOMME Jean	Géographie
Mlle	SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M.	THERY Pierre	Calais
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M.	TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M.	VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M.	WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M.	WATERLOT Michel	Géologie
Mme	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A Monsieur Claude LOUCHEUX

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

Témoignage de ma profonde reconnaissance

A mes parents

A ma femme

A tous ceux qui me sont chers

Témoignage de ma profonde affection

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille où Monsieur le Professeur C.LOUCHEUX a bien voulu nous accueillir. Les conseils et la bienveillante sollicitude qu'il n'a cessé de nous prodiguer nous ont permis de surmonter les difficultés rencontrées au cours de notre travail.

Nous lui présentons nos sincères remerciements et nous lui exprimons nos sentiments dévoués et respectueux.

Monsieur J.P.BEAUFILS, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille nous fait l'honneur de présider notre jury de thèse, qu'il veuille accepter nos plus respectueux remerciements.

Nous sommes très reconnaissant à Monsieur C.BRUNEAU, Professeur au Centre Scientifique Universitaire du Mans qui a accepté d'examiner ce travail.

Monsieur A.NICCO Directeur de Recherche à la Société Ethylène Plastique nous a prodigué conseils et encouragements et a accepté de participer à notre jury de thèse, nous le remercions vivement et l'assurons de nos sentiments respectueux.

Nous sommes infiniment reconnaissant à la Société Ethylène Plastique pour la confiance qu'elle nous a témoignée, et nous tenons à remercier les membres de son personnel qui nous ont aidés lors de la réalisation de ce travail.

Madame M-H.LOUCHEUX, Maître de recherche au CNRS nous a fait profiter de son expérience scientifique, qu'elle trouve ici l'expression de notre sincère reconnaissance.

Nous remercions tout particulièrement Mademoiselle M.LECOCQ pour l'aide technique qu'elle nous a apportée lors de la réalisation de ces recherches. Nous la félicitons pour la précision de son travail et l'assurons de notre amitié sincère.

Messieurs J.P.VAIRON et W.LAPEYRE du laboratoire de chimie macromoléculaire de l'Université de Paris VI se sont chargés des mesures de résonance magnétique nucléaire, nous les remercions vivement.

Nous remercions la Direction Générale de la Recherche Scientifique et Technique pour l'aide matérielle qu'elle nous a apportée.

Madame M.P.HILDEBRAND, Mademoiselle C.BELAIR ont réalisé l'impression de ce mémoire avec diligence et minutie, qu'elles en soient vivement remerciées.

I N T R O D U C T I O N

De nombreux monomères vinyliques forment avec l'anhydride maléique des copolymères alternés. Le mécanisme particulier de ces copolymérisations a fait l'objet de nombreux travaux. Les mécanismes de propagation proposés peuvent se classer en quatre catégories.

1) Les interactions électrostatiques entre les différents monomères polarisés et les radicaux diminuent l'énergie d'activation favorisant la propagation de chaîne alternée (1)

2) La stabilisation par résonance de complexes à transfert de charge entre les radicaux et les monomères donne un état de transition promouvant la copolymérisation alternée (2).

3) La copolymérisation alternée serait obtenue par l'homopolymérisation d'un complexe à transfert de charge entre le donneur vinylique et l'anhydride maléique dans l'état fondamental (3). YAMASHITA et ses collaborateurs (4) ont établi une corrélation entre la valeur de la constante de stabilité des complexes à transfert de charge entre comonomères et la facilité d'obtention des copolymères alternés correspondants.

Le tableau n°1 résume cette corrélation.

Tableau n°1 : Classification des copolymérisations par complexes à transfert de charge selon YAMASHITA et coll (4)

K	Classe	Exemples	Conséquences
↓ 0,01 ↓ 0,1 ↓ 1,0 ↓ 5,0 ↓ ∞	A		Pas de copolymérisation alternée
	B	p.dioxène, anhydride maléique. Cyclohexène, SO <sub>2</sub> .	Copolymérisation alternée en présence d'initiateur
	C	trans 2 butène, SO <sub>2</sub> . 2 chloro éthyl vinyl éther, anhydride maléique.	Copolymérisation alternée spontanée à température ambiante.
	D	N.vinyl carbazole, p.chloranil.	Copolymérisation ionique spontanée.
	E	4.vinyl pyridine, p.chloranil.	Formation de complexes stables et séparables qui ne peuvent être initiés.

4) Plus récemment E.TSHUCHIDA et T.TOMONO (5, 6) proposent un mécanisme dans lequel les réactions de propagation s'effectuent par l'intermédiaire d'une part d'un complexe à transfert de charge entre les comonomères, d'autre part par les monomères non complexés. Dans le but d'apporter notre contribution à la connaissance du mécanisme de la copolymérisation alternée, nous avons étudié le système anhydride maléique, acétate de vinyle, ces deux comonomères conduisant à un copolymère alterné (7).

PLAN

INTRODUCTION.

PREMIER CHAPITRE: Etude de la formation de complexes à transfert de charge entre les différentes espèces en solution.

DEUXIEME CHAPITRE: Etude de l'homopolymérisation de l'anhydride maléïque.

TROISIEME CHAPITRE: Etude de la copolymérisation.

QUATRIEME CHAPITRE: Discussion d'un mécanisme.

CONCLUSION.

--00 0 00--

## PREMIER CHAPITRE

Etude de la formation de complexes à transfert de charge  
entre les différentes espèces en solution.

### I INTRODUCTION.

### II METHODES D'ETUDE.

### III RESULTATS OBTENUS.

#### A) Système : styrène, anhydride maléique.

- a) en solution dans le chloroforme.
- b) en solution dans l'acétone.
- c) comparaison des résultats avec ceux existant dans la littérature.

#### B) Système : acétate de vinyle, anhydride maléique.

- a) détermination de la constante de stabilité.
- b) calcul de la concentration des différentes espèces en solution.

## I INTRODUCTION.

Si l'on met en contact deux composés l'un donneur, l'autre accepteur d'électrons, il peut s'effectuer entre eux un transfert de charge électronique, le composé ainsi formé est appelé complexe à transfert de charge. Deux techniques principales sont actuellement utilisées pour l'étude de la formation de tels complexes, la spectrophotométrie ultraviolette (8,9) et la résonance magnétique nucléaire (10). Nous avons étudié par spectrophotométrie ultraviolette les complexes à transfert de charge formés par l'anhydride maléïque avec le styrène et avec l'acétate de vinyle dans différents solvants.

## II METHODES D'ETUDE.

Si :

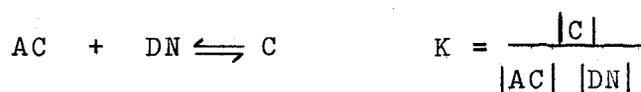
$|AC|$  représente la concentration en accepteur.

$|DN|$  représente la concentration en donneur.

$|C|$  représente la concentration en complexe.

$d_{\lambda}$  représente la densité optique de la solution à la longueur d'onde  $\lambda$ .

Nous avons :



La méthode de BENESSI HILDEBRAND (8) sous sa forme originale ou modifiée (9) a longtemps été utilisée pour déterminer la constante de stabilité  $K$  ainsi que le coefficient d'absorption des complexes à transfert de charge. Si les espèces  $AC$  et  $DN$  n'absorbent pas à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $d_{\lambda}$  peut se mettre sous

.../...

la forme :

$$d_{\lambda} = \epsilon_{c,\lambda} l |C|$$

où  $\epsilon_{c,\lambda}$  est le coefficient d'absorption de l'espèce C à la longueur d'onde  $\lambda$ .

Si les conditions expérimentales sont telles que :

$$|DN| \gg |AC| \quad \text{on peut considérer que } |DN| = c^{te}.$$

Dans ces conditions on obtient la relation :

$$\frac{lAC_0}{d_{\lambda}} = \frac{1}{\epsilon_{c,\lambda}} + \frac{1}{\epsilon_{c,\lambda}} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{|DN|}$$

où  $AC_0$  est la concentration initiale en accepteur. La courbe :  $\frac{lAC_0}{d_{\lambda}} = f\left(\frac{1}{|DN|}\right)$  permet de déterminer simultanément

$\epsilon_{c,\lambda}$  et K.

TSUCHIDA et ses collaborateurs (6) ont récemment mis en évidence par résonance magnétique nucléaire la formation de complexes à transfert de charge entre l'anhydride maléique et quelques solvants donneurs d'électrons. Nous avons mis au point une méthode d'étude permettant la détermination par spectrophotométrie ultraviolette des constantes de stabilité des complexes à transfert de charge dans le cas où l'on a compétition entre le solvant et le donneur autour des sites de l'accepteur (11).

Si SV représente le solvant :



Si les conditions expérimentales sont telles que :

.../...

$$|DN| \gg |AC|, \quad |SV| \gg |AC|$$

nous pouvons considérer  $|DN| = C^{te}$ ,  $|SV| = C^{te}$  et si seules les espèces AC et  $C_1$  absorbent à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $d_\lambda$  peut se mettre sous la forme :

$$d_\lambda = \epsilon_{c_1, \lambda} l |C_1| + \epsilon_{AC, \lambda} l |AC|$$

où  $\epsilon_{AC, \lambda}$  et  $\epsilon_{c_1, \lambda}$  représentent les coefficients d'absorption des espèces AC et  $C_1$  à la longueur d'onde  $\lambda$ , on obtient la relation :

$$\frac{d_\lambda}{lAC_0} = \frac{\epsilon_{c_1, \lambda} K_1 |DN| + \bar{\epsilon}_\lambda (1 + K_2 |SV|)}{1 + K_1 |DN| + K_2 |SV|}$$

$\bar{\epsilon}_\lambda$  représente le coefficient d'absorption apparent de l'accepteur dans le solvant SV à la longueur d'onde  $\lambda$ . Si de plus il existe entre les concentrations du donneur et du solvant une relation linéaire :

$$|SV| = a - b |DN|$$

On obtient :

$$\frac{d_\lambda}{lAC_0} = \frac{\bar{\epsilon}_\lambda (1 + K_2 a) + |DN| (\epsilon_{c_1, \lambda} K_1 - \bar{\epsilon}_\lambda K_2 b)}{1 + K_2 a + |DN| (K_1 - bK_2)}$$

Les coefficients  $K_1$ ,  $\epsilon_{c_1, \lambda}$ ,  $K_2$  sont déterminés par la méthode des moindres carrés appliquée à la fonction  $\frac{d_\lambda}{lAC_0} = f(|DN|)$

### III RESULTATS OBTENUS.

Les mesures de densités optiques ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre ultraviolet Beckman type DBG équipé d'un "T.M.Analyzer" permettant une régulation de température à  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ .

A) Système styrène-anhydride maléique :

Le système styrène anhydride maléique a été étudié par de nombreux auteurs (12,13).

a) en solution dans le chloroforme:

Nous avons mesuré la densité optique de la bande à transfert de charge à 340 et 345 nm dans les conditions expérimentales suivantes :

$$|AM| = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$0,72 \text{ mole/l} < |ST| < 3,75 \text{ moles/l} \quad T=25^{\circ}\text{C}$$

Le graphe de la figure n°1 représente  $d_{\lambda} = f(|ST|)$

Le graphe de la figure n°2 représente  $\frac{lAM_o}{d_{\lambda}} = f\left(\frac{1}{|ST|}\right)$

Le tableau n°2 regroupe les résultats obtenus.

Tableau N°2. Détermination de  $K_1$ ,  $K_2$   $\epsilon_{c_1, \lambda}$ .

$\lambda$ nm	$\epsilon_{c, BH}$	$K_{1, BH}$ 1/mole	$\epsilon_c$	$K_1$ 1/mole	$K_2$ 1/mole
340	294	0,24	287	0,27	0,00
345	220	0,24	180	0,28	0,00

L'indice BH signifie que ces valeurs ont été déterminées par la méthode de BENESSI HILDEBRAND. Nous remarquons que la constante de formation du complexe anhydride maléique chloroforme déterminée par notre méthode est pratiquement nulle et que les valeurs de  $\epsilon_{c_1, \lambda}$  et  $K_1$  déterminées par les deux méthodes sont identiques à l'incertitude expérimentale près (environ 10% sur les valeurs de K).

.../...

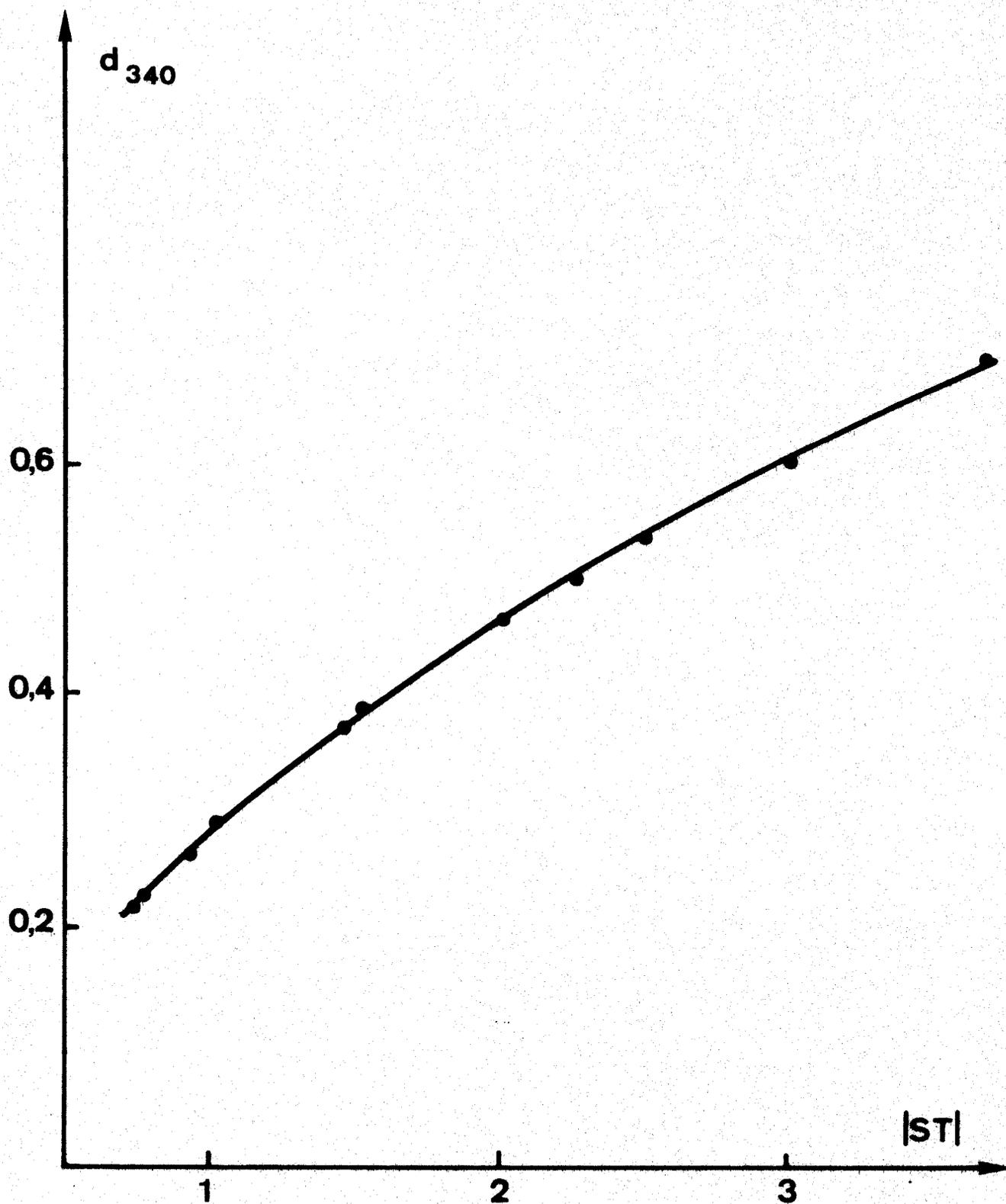


Fig. n° 1



$AM_0 = 0,5 \cdot 10^{-2}$  mole/l

$T = 25^\circ C$

solvant :  $CHCl_3$

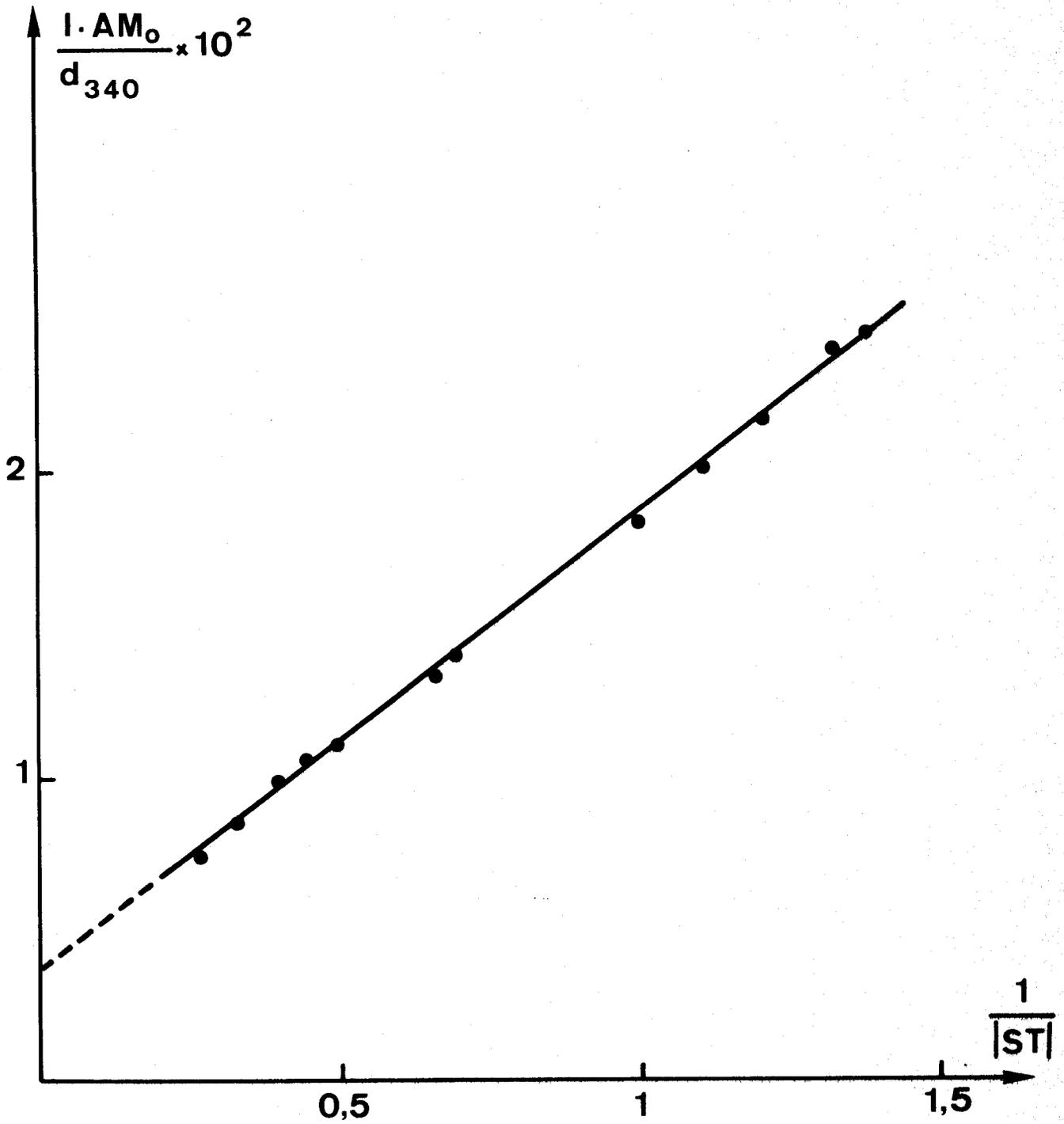


Fig. n° 2

$AM_0 = 0,5 \cdot 10^{-2}$  mole/l  $T = 25^\circ\text{C}$

solvant:  $\text{CHCl}_3$



b) en solution dans l'acétone.

Nous avons étudié la bande à transfert de charge aux mêmes longueurs d'onde que précédemment dans les conditions expérimentales suivantes :

$$|AM| = 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$1,5 \text{ moles/l} < |ST| < 7,2 \text{ moles/l} \quad T=25^{\circ}\text{C}$$

Le graphe n°3 représente  $d_{\lambda} = f(|ST|)$

Le graphe n°4 représente  $\frac{|AM|_0}{d_{\lambda}} = f\left(\frac{1}{|ST|}\right)$

Nous voyons que dans ce cas la méthode de BENESSI HILDEBRAND donne avec l'axe des ordonnées une interception négative. L'acétone étant donneur d'électrons, il se forme un complexe acétone-anhydride maléique et la méthode de BENESSI HILDEBRAND n'est pas applicable.

Le tableau n°3 regroupe les résultats que nous avons obtenus.

Tableau n°3. détermination de  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $\epsilon_{c_1, \lambda}$ .

$\lambda$ nm	$\epsilon_{c_1, \lambda}$	$K_1$ l/mole	$K_2$ l/mole
340	554	0,20	0,79
345	367	0,21	0,75

Nous remarquons que la constante de stabilité du complexe acétone-anhydride maléique est supérieure à la constante de stabilité du complexe styrène-anhydride maléique.

c) comparaison des résultats avec ceux existant dans la littérature.

MATSUDA et ABE (12) ont mesuré la constante de stabilité du complexe anhydride maléique styrène en milieu chloroforme, ils ont trouvé  $K = 0,05$  l/mole. Cette valeur

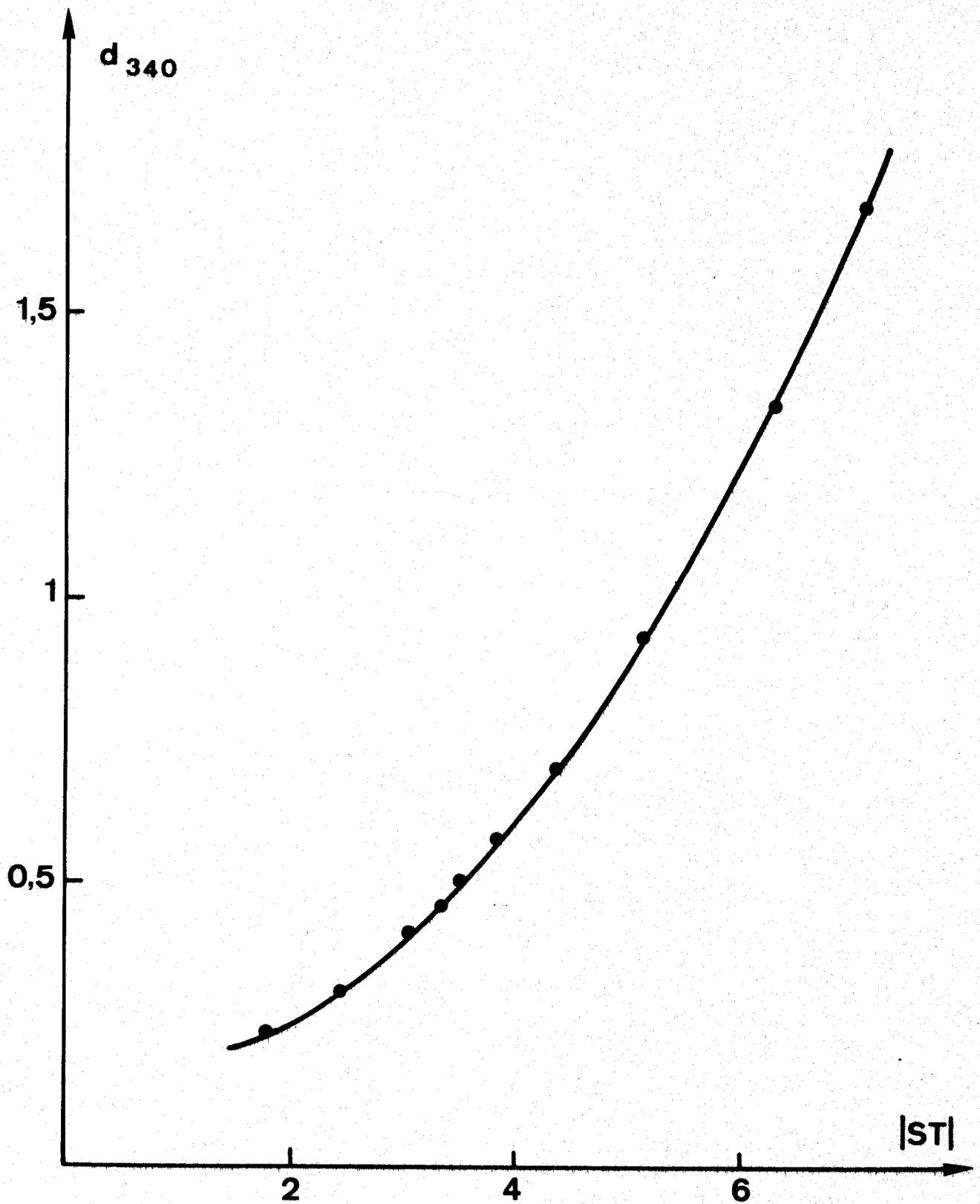


Fig. n° 3

AM =  $10^{-2}$  mole/l

T = 25°C

solvant :  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$



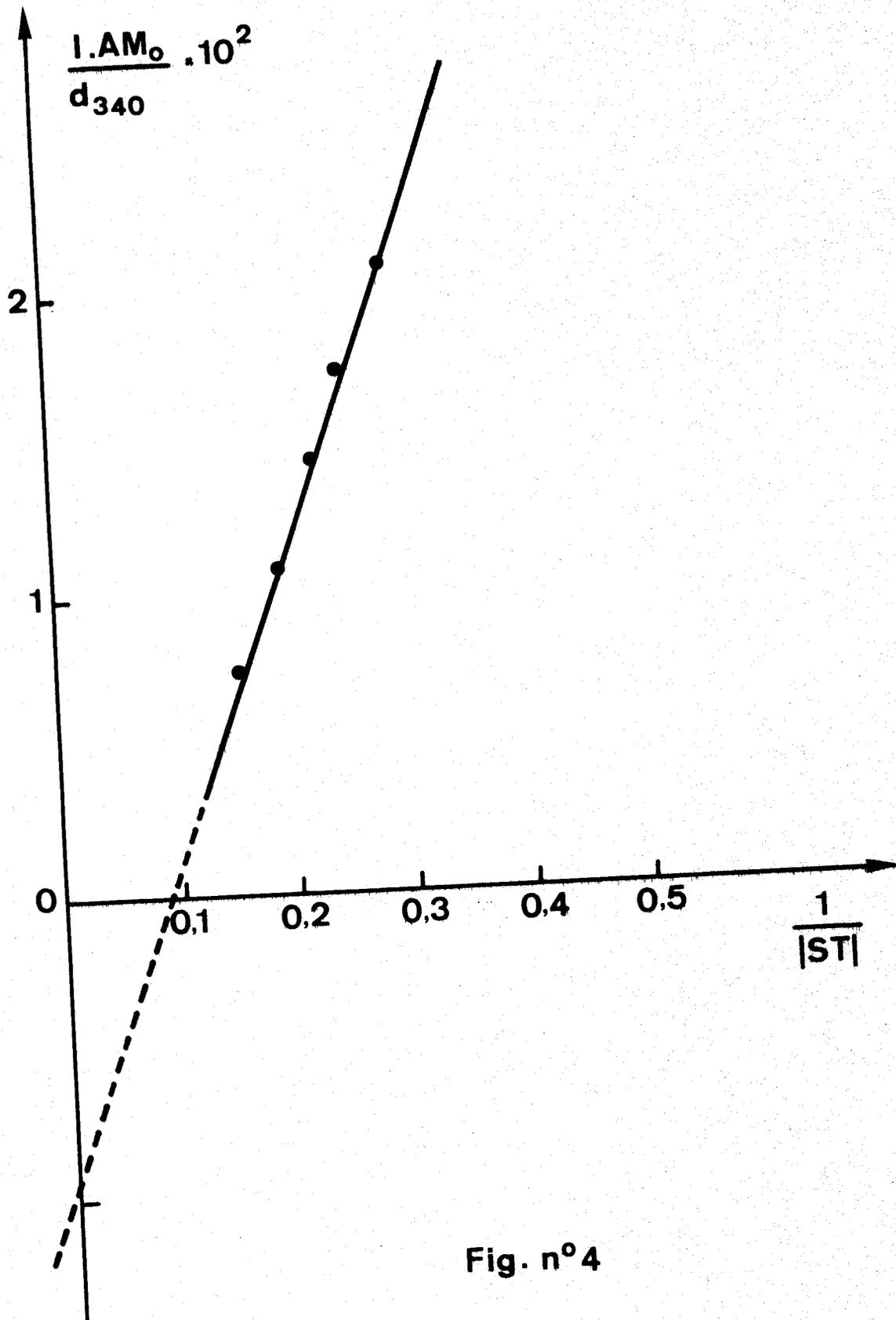


Fig. n° 4

$AM_o = 10^{-2}$  mole/l

T = 25°C

solvant :  $CH_3 COCH_3$



est assez éloignée de notre résultat  $K = 0,27$  l/mole.

TSUCHIDA, TOMONO et SANO (6) ont étudié la formation du même complexe en milieu acétone par résonance magnétique nucléaire. Ils ont, en particulier, calculé la concentration en complexes dans le milieu. Nous avons, à l'aide des constantes  $K_1$  et  $K_2$  déterminées précédemment, calculé la concentration en complexes dans les mêmes conditions.

Le tableau n°4 compare les résultats obtenus.

Tableau n°4. comparaison de nos résultats avec ceux de TSUCHIDA et coll.

AM mole/l	ST mole/l	Acétone mole/l	Nos résultats		TSUCHIDA et coll.	
			$C_1 \cdot 10^3$ mole/l	$C_2 \cdot 10^2$ mole/l	$C_1 \cdot 10^3$ mole/l	$C_2 \cdot 10^2$ mole/l
0,40	1,60	10,73	12,9	34,1	12,4	33,5
0,70	1,30	10,94	18	59,7	16,8	59,3
1,00	1,00	11,13	19,5	85,7	17,7	85,6
1,30	0,70	11,34	17,5	113,1	15,4	112,5
1,60	0,40	11,54	12,1	140,9	10,3	139,7

Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par TSUCHIDA (6).

B) Système acétate de vinyle-anhydride maléique-chloroforme.

a) détermination de la constante de stabilité

Le chloroforme ne complexant pas l'anhydride maléique nous avons, dans ce cas, utilisé la méthode de BENESSI HILDEBRAND pour déterminer  $K_1$  et  $\epsilon_{c_1, \lambda}$ . Les conditions expérimentales sont les suivantes :

$$|AM| = 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$3 \text{ moles/l} < |AV| < 6 \text{ moles/l} \quad T=25^\circ\text{C.}$$

.../...

l'anhydride maléique absorbant aux longueurs d'onde utilisées l'équation de BENESSI HILDEBRAND devient :

$$\frac{lAM_o}{d_\lambda^*} = \frac{1}{\epsilon_{c,\lambda} - \epsilon_{AM,\lambda}} + \frac{1}{\epsilon_{c,\lambda} - \epsilon_{AM,\lambda}} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{|AV|}$$

où  $d_\lambda^* = d_\lambda - \epsilon_{AM,\lambda} lAM_o$

Le graphe de la figure n°5 représente  $\frac{lAM_o}{d_\lambda^*} = f\left(\frac{1}{|AV|}\right)$

Le tableau n°5 regroupe les différents résultats.

Tableau n°5 : détermination de  $K_1, \epsilon_{c_1,\lambda}$ .

$\lambda$ nm	$\epsilon_{c,\lambda}$	$K_1$ l/mole
270	150	0,06
275	217	0,06

La constante de stabilité du complexe anhydride maléique acétate de vinyle est très faible. Ce complexe a été mis en évidence par SHANTAROVICH et ses collaborateurs (14); ceux-ci n'ont pas déterminé la constante de stabilité.

b) Calcul de la concentration des différentes espèces en solution.

Nous pouvons calculer la concentration des différentes espèces en solution dans les systèmes anhydride maléique-acétate de vinyle-benzène et anhydride maléique-acétate de vinyle-acétone.

Les constantes de stabilité  $K_2$  sont de 0,15 pour le benzène (6) et de 0,75 pour l'acétone. La constante diélectrique du solvant joue un rôle sur la valeur de la constante de stabilité du complexe entre comonomères. Le tableau n°6 montre cette influence sur le système anhydride maléique-styrène.

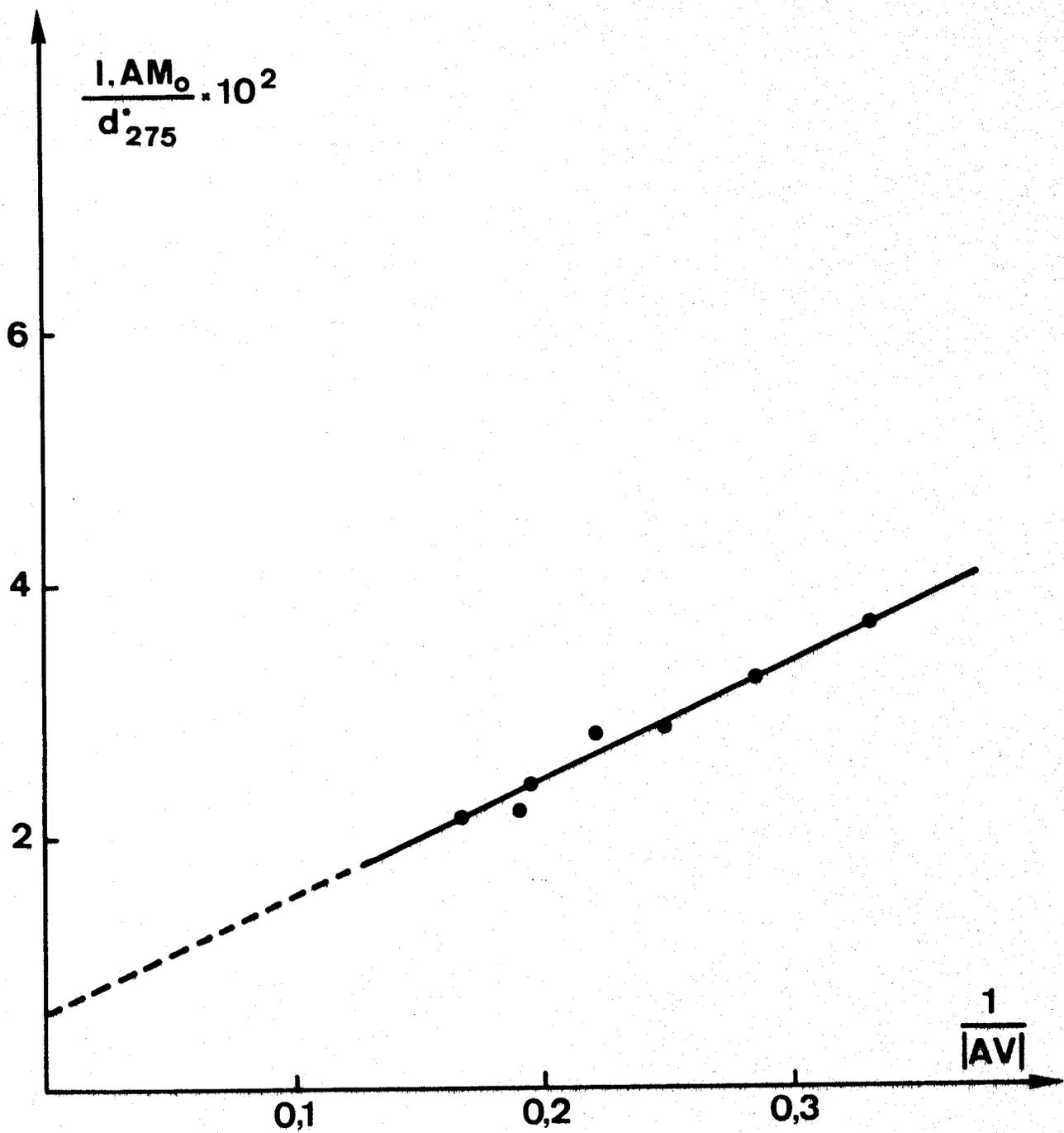


Fig. n° 5

$AM_o = 10^{-2}$  mole / l

$T = 25^\circ C$

solvant:  $CHCl_3$



Tableau n°6 : influence de la constante diélectrique sur la constante de stabilité du complexe entre comonomères.

Solvant	constante diélectrique	$K_1$ 1/môle
Hexane (6)	1,9	0,32
Chloroforme	4,8	0,25
Acétone	20,7	0,20

Lorsque la constante diélectrique augmente, la constante de stabilité du complexe diminue. La valeur 0,25 que nous avons déterminée dans le chloroforme se place bien dans le tableau 6, alors que la valeur 0,05 déterminée par ABE (12) donnerait un minimum difficilement explicable. Dans le cas de l'acétate de vinyle on ne connaît pas la valeur de la constante  $K_1$  en milieu acétone et benzène; il est difficile d'y accéder par notre méthode,  $K_1$  étant trop faible. Nous ferons l'approximation que  $K_1$  est identique dans les trois solvants: chloroforme, benzène, acétone. On peut donc calculer la concentration en complexe  $C_1$  dans les deux milieux considérés; nous obtiendrons des valeurs par excès. Les graphes de la figure n°6 représentent cette concentration en fonction de la fraction molaire en anhydride maléïque pour différentes concentrations totales en comonomères. Les fractions molaires sont définies par rapport aux seuls comonomères. La concentration en complexe passe par un maximum pour une fraction molaire en anhydride maléïque égale à 0,5. Le graphe de la figure n°7 représente la concentration en complexe  $C_2$  en fonction de la fraction molaire en anhydride maléïque. Le graphe n°8 représente la concentration en anhydride maléïque libre en fonction de la fraction molaire en anhydride maléïque.

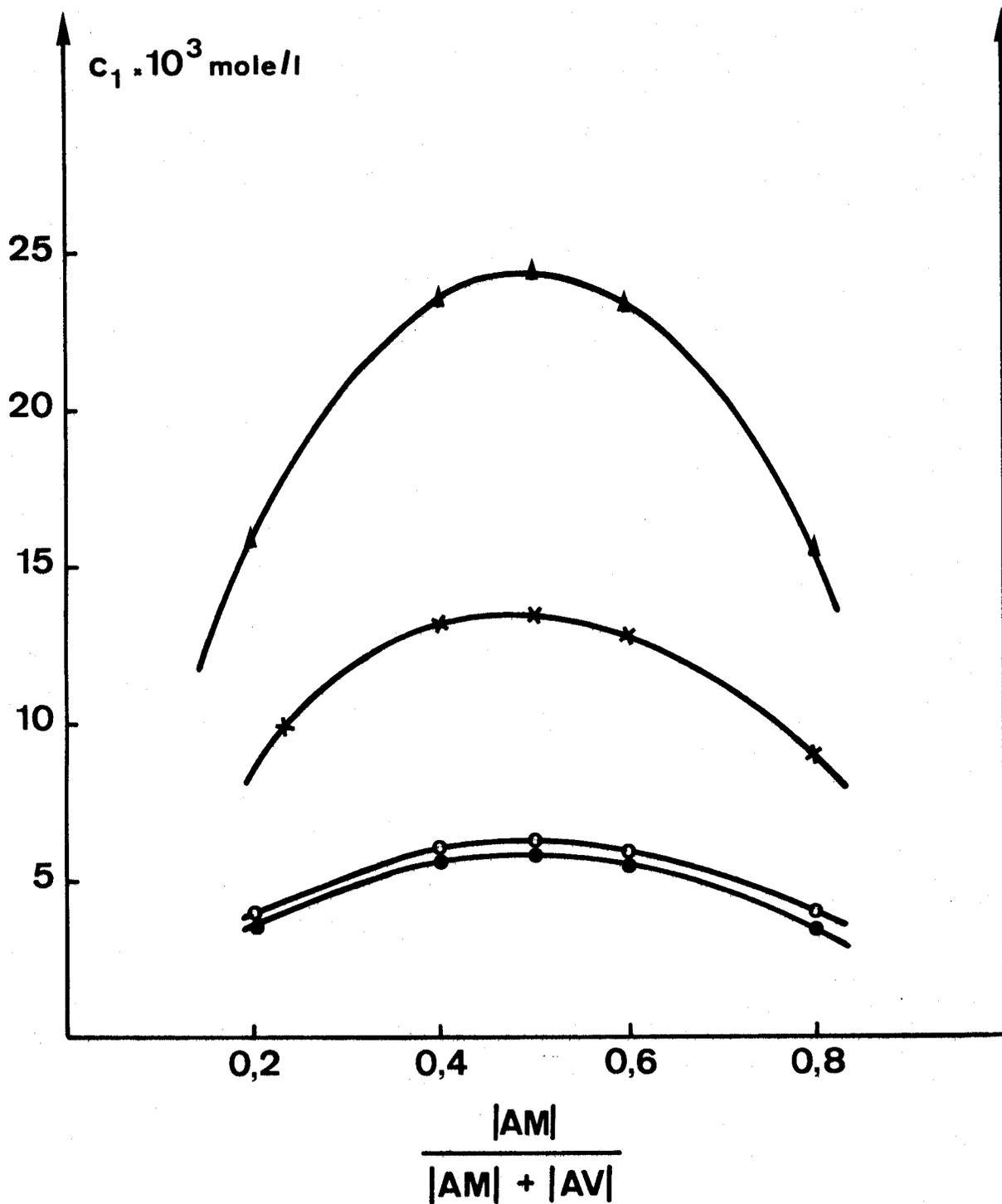


Fig. n° 6

solvant

concentration totale en comonomère

$C_6H_6$

{ ▲ 2 moles/l  
 x 1,5 moles/l  
 ● 1 mole / l

$CH_3COCH_3$

○ 2 moles/l



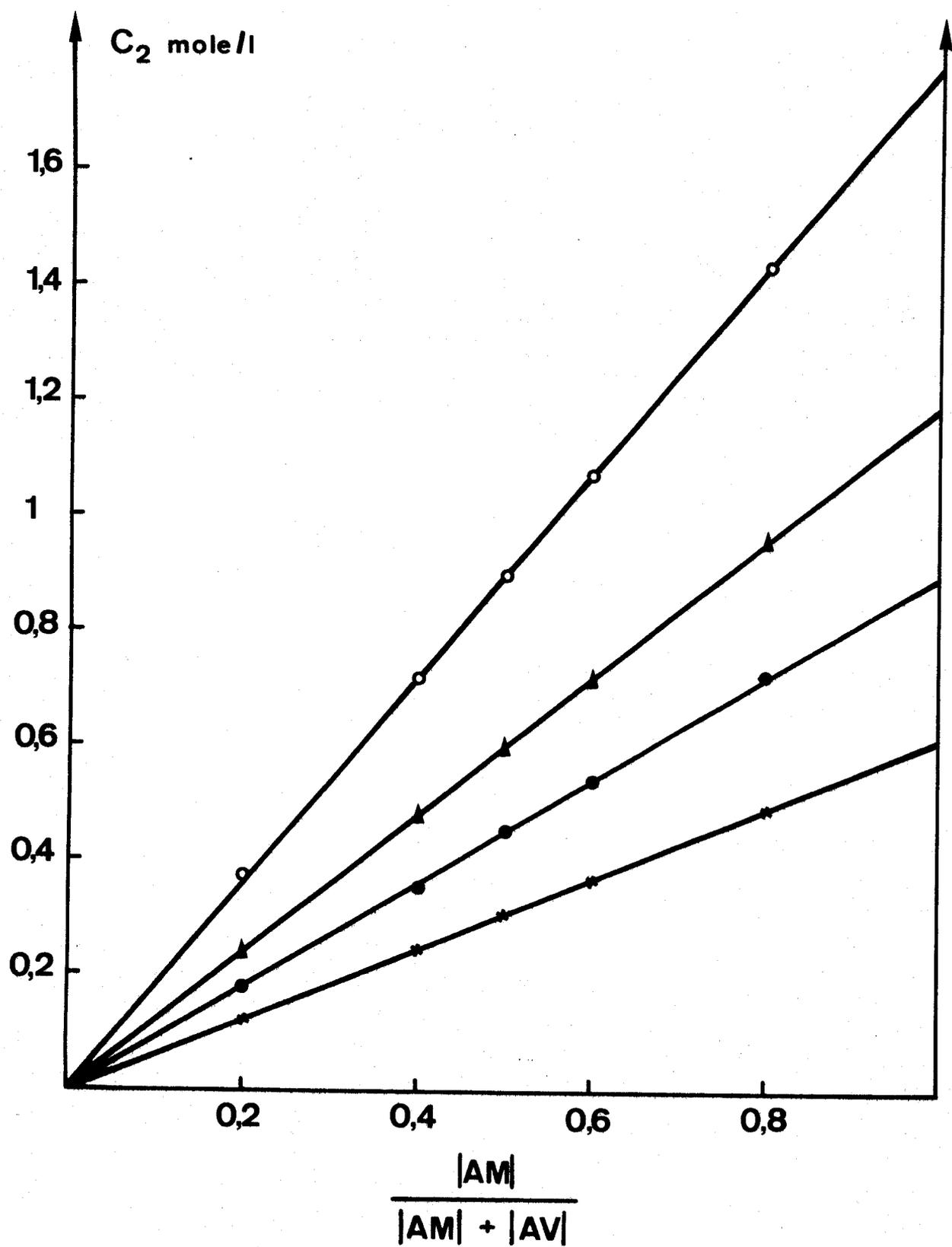


Fig. n° 7

solvant

concentration totale en comonomère

$C_6H_6$

$\left\{ \begin{array}{l} \blacktriangle \quad 2 \text{ moles/l} \\ \bullet \quad 1,5 \text{ moles/l} \\ \times \quad 1 \text{ mole/l} \end{array} \right.$

$CH_3COCH_3$

$\circ \quad 2 \text{ moles/l}$



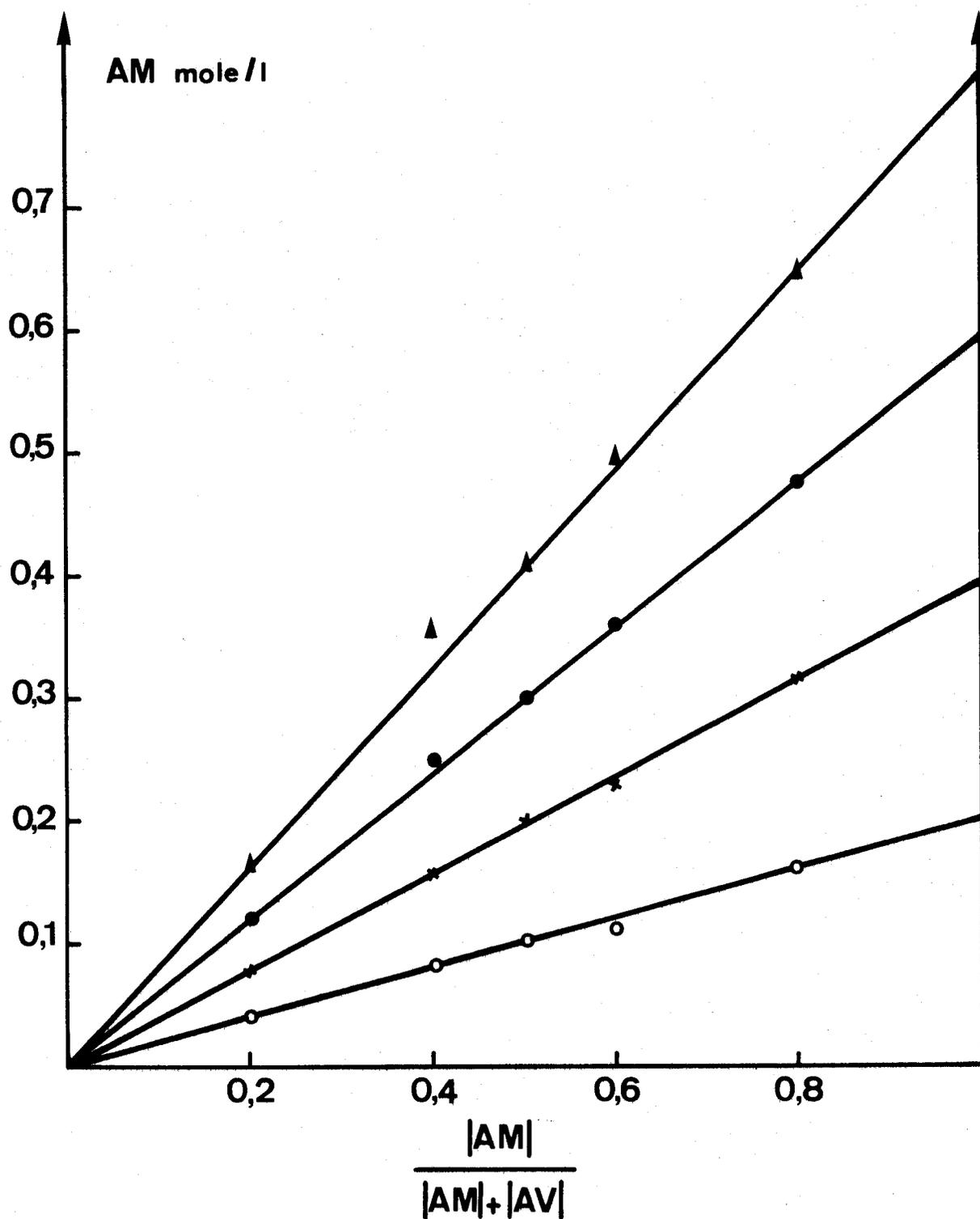


Fig. n° 8

solvant	concentration totale en comonomère
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	▲ 2 moles / l
	● 1,5 moles / l
	x 1 mole / l
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	○ 2 moles / l



Les concentrations en complexe  $C_2$  et en anhydride maléique sont des fonctions monotones croissantes de la fraction molaire en anhydride maléique. Toutes ces concentrations sont déterminées à la température de  $25^{\circ}C$ .

## DEUXIEME CHAPITRE

Etude de l'homopolymérisation de l'anhydride maléique.

I INTRODUCTION.

II ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

III PREPARATION ET ETUDE DU POLYMERE.

A) Préparation.

B) Etude physicochimique du polymère.

- a) dosage des fonctions acides et anhydrides.
- b) étude par spectrophotométrie infrarouge,
- c) étude par résonance magnétique nucléaire.
- d) conclusions de l'étude.

IV CONCLUSIONS.

--00 0 00--

## I INTRODUCTION.

Il est intéressant de connaître le mécanisme de l'homopolymérisation de l'anhydride maléïque ainsi que la structure du polymère obtenu. Ces résultats devraient préciser si, dans les conditions particulières où nous étudierons ultérieurement la copolymérisation de l'anhydride maléïque, son homopolymérisation est susceptible d'avoir lieu.

## II ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

L'anhydride maléïque a longtemps été considéré comme un monomère n'homopolymérisant pas. En 1961 LANG (15) a montré, en reprenant les travaux de LUSTIG et WATCHEL (16) et de BARTLETT et NOZAKI (17), qu'il était possible d'obtenir un polymère à partir de l'anhydride maléïque soit par irradiation  $\gamma$  ou UV soit par voie radicalaire à l'aide d'un peroxyde organique. Dans ce travail LANG ne donne aucun renseignement sur la structure du polymère obtenu, il note seulement la présence dans le spectre infrarouge de bandes dues à l'absorption de groupements acides; groupements qui proviendraient de l'hydrolyse partielle des fonctions anhydrides.

Ces résultats sont confirmés en 1962 par JOSHI (18) qui a étudié la cinétique de l'homopolymérisation par voie radicalaire. Pour obtenir des vitesses de polymérisation mesurables, la concentration en initiateur doit être de l'ordre de 10%. Le spectre infrarouge du polymère montre la disparition des bandes d'absorption dues à la double liaison de la molécule d'anhydride maléïque. Le degré de polymérisation ainsi atteint est faible (voisin de 6).

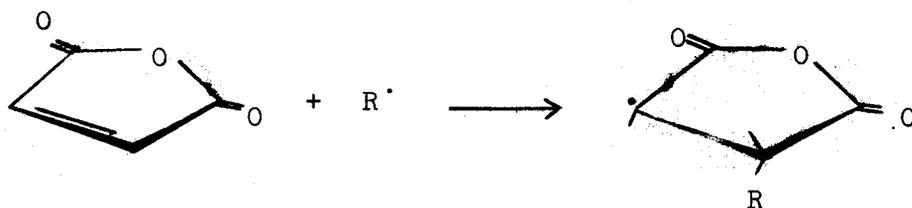
De nombreux travaux sont venus confirmer l'obtention d'homopolymère par divers procédés, BRICE et SMITH (19), PERKINS (20) obtiennent un polymère par irradiation UV. LANG (21) confirme ses premiers travaux mais n'effectue aucune étude structurale du polymère.

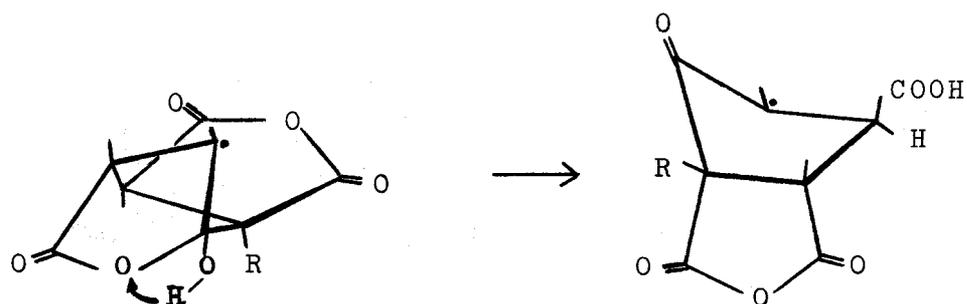
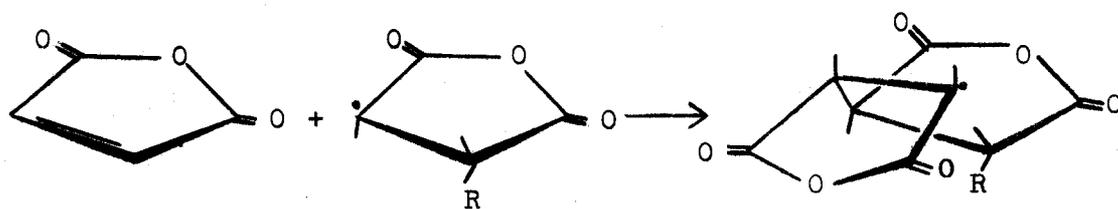
Plusieurs brevets sur les modes d'obtention de l'homopolymère ont été déposés, en 1963 sur la polymérisation anionique (22,23), en 1964 sur la polymérisation radicalaire (24), en 1965 sur la polymérisation par irradiation  $\gamma$  (25).

RACISZEWSKI (26,27) a étudié la structure du polymère obtenu en solution dans le benzène par irradiation  $\gamma$ . Le polymère n'a pas la structure classique obtenue par ouverture de la double liaison, il y aurait incorporation dans la macromolécule, de benzène et de dérivés formés lors de l'irradiation de ce dernier. La polymérisation s'effectue par voie radicalaire.

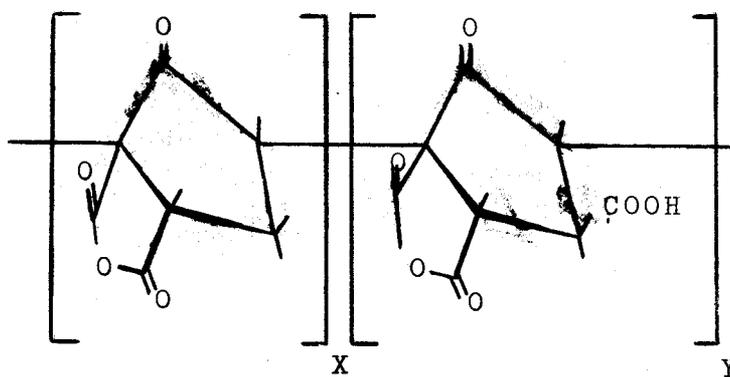
Il est également possible de polymériser l'anhydride maléique par augmentation brutale de pression (28 à 32) ou par la mise en solution en présence de polyvinyl 4 pyridine (33), dans ces différents cas on obtient un polymère identique à celui obtenu par voie radicalaire.

Récemment BRAUN et ses collaborateurs (34) ont étudié de façon précise la structure de l'homopolymère obtenu par voie radicalaire. Lors de la polymérisation on a un dégagement de gaz carbonique et le mécanisme proposé par BRAUN est le suivant :





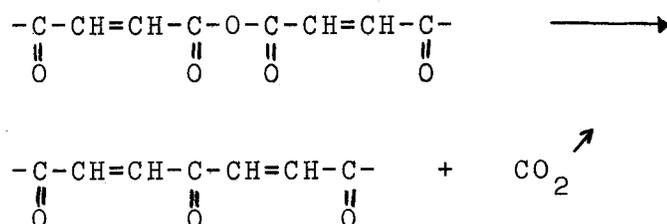
Le dégagement de gaz carbonique provient de la décarboxylation partielle des fonctions acides. La structure du polymère serait donc du type :



Le rapport  $\frac{x}{y}$  dépend du taux de décarboxylation.

.../...

Cette étude structurale a été confirmée par les travaux de SHOPOV (35) et de ZWEIFEL (36) qui ont étudié le mécanisme de la polymérisation anionique. Ils ont montré qu'en plus des motifs exposés il existerait dans ces polymères des enchaînements polycétoniques  $\alpha, \beta$  insaturés provenant de la décarboxylation de motifs du type:



Ces résultats sont obtenus par dosage chimique des fonctions acides et anhydrides et par l'étude des spectres IR et RMN.

Les diverses voies de synthèse de l'homopolyanhydride maléïque conduisent à un polymère qui n'a pas la structure classique d'un homopolymère vinylique. Les enchaînements sont beaucoup plus complexes.

### III PREPARATION ET ETUDE DU POLYMERE.

#### A) Préparation.

Nous avons préparé le polymère en suivant le mode opératoire décrit par BRAUN (34) soit :

Anhydride maléïque	49,5g
AIBN	4,1g
Benzène	100ml

La solution est dégazée deux fois sous  $10^{-5}$  Torr. La polymérisation est effectuée à  $70^{\circ}\text{C}$  pendant 30 heures. Le polymère est précipité deux fois dans l'éther de pétrole, et séché sous vide à  $40^{\circ}\text{C}$  jusqu'à poids constant, l'anhydride maléïque étant préalablement éliminé par sublimation. On obtient ainsi un taux de conversion de 25 %. Le polymère obtenu est amorphe, de couleur marron, c'est cet échantillon que nous allons étudier. Nous avons également effectué la

polymérisation dans des conditions plus douces, conditions qui seront employées lors de la copolymérisation :

anhydride maléique :	9,8g
AIBN:	0,082g
Benzène:	100ml

La solution est dégazée comme précédemment. La polymérisation est conduite à 60°C pendant 15mn, dans ces conditions nous n'obtenons aucune trace de polymère.

B) Etude physicochimique du polymère.

a) dosage des fonctions acides et anhydrides.

Nous avons dosé la totalité des fonctions acides et anhydrides dans la macromolécule par conductimétrie en milieu mixte acétone-eau (75/25 en volume), l'agent titrant étant la soude aqueuse 0,1N. On obtient pour notre échantillon : 1,47 fonctions pour 100g de polymère. Cette quantité est compatible avec la formule donnée par BRAUN (34). En effet le nombre de fonctions doit être compris entre 1,53 et 1,32 pour 100g de polymère.

b) Etude par spectrophotométrie infrarouge.

La figure N°9 représente le spectre infrarouge du polymère (en pastille de KBr), ainsi que le spectre de l'anhydride maléique dans la région 600-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Nous retrouvons dans le copolymère les bandes caractéristiques dues aux groupements :

anhydride à 1850, 1750 et 1240  $\text{cm}^{-1}$   
acide et acétone à 1730  $\text{cm}^{-1}$

Les bandes d'absorption dues au groupement  $-\text{CH}=\text{CH}-$  à 895, 840 et 695  $\text{cm}^{-1}$  présentes dans le spectre du monomère ont totalement disparu de celui du polymère. Le spectre infrarouge ne donne pas de renseignements très précis quant à la structure du polymère.

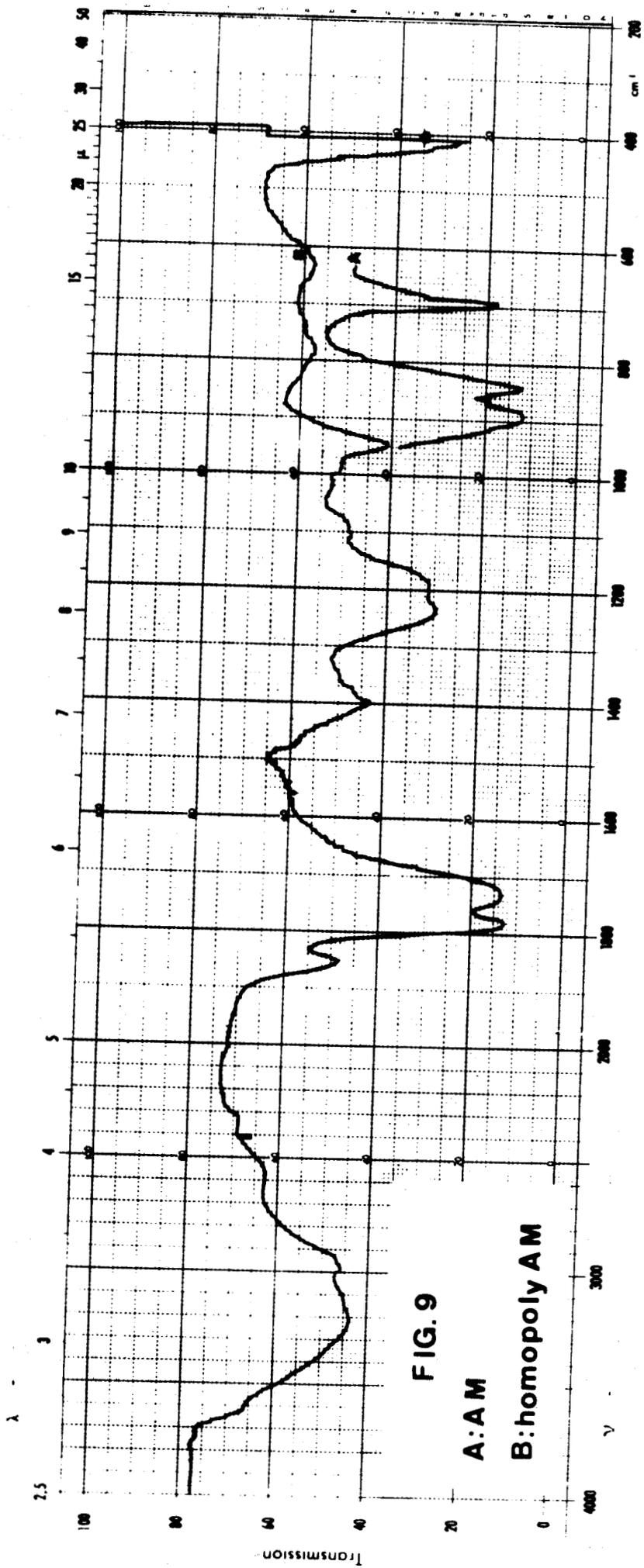


FIG. 9

A: A M

B: homopoly A M



## c) étude par résonance magnétique nucléaire.

Les spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  ont été pris en utilisant la technique d'accumulation des spectres à l'aide de la transformation de FOURIER. Le spectromètre utilisé est le P.T.F. 100 JEOL. Le polymère est en solution dans l'acétone hexadeutérée, le tétraméthylsilane servant d'éta- lon interne. La figure n°10 représente le spectre du poly- mère. Les pics sont assez larges, ce qui indique sans doute que les motifs de répétition du polymère ne sont pas sembla- bles. L'attribution des pics (50) est difficile, on peut cependant distinguer :

dans la région 172 ppm trois pics dus aux groupements anhydrides et acides à 172,1; 172,4 et 172,8 ppm.

dans la région 0-52 ppm cinq pics à 21,4; 24,3; 36,1; 46,2 et 51,7 ppm, que l'on peut attribuer aux groupements :

$\text{>C<}$  : 51,7 ppm.

$\text{>CH}$  : 46,2; 24,3 et 21,1 ppm.

$\text{>CH}_2$  : 36,1 ppm.

La structure proposée par BRAUN (34) est compatible avec les spectres obtenus, cette structure comporte en effet :

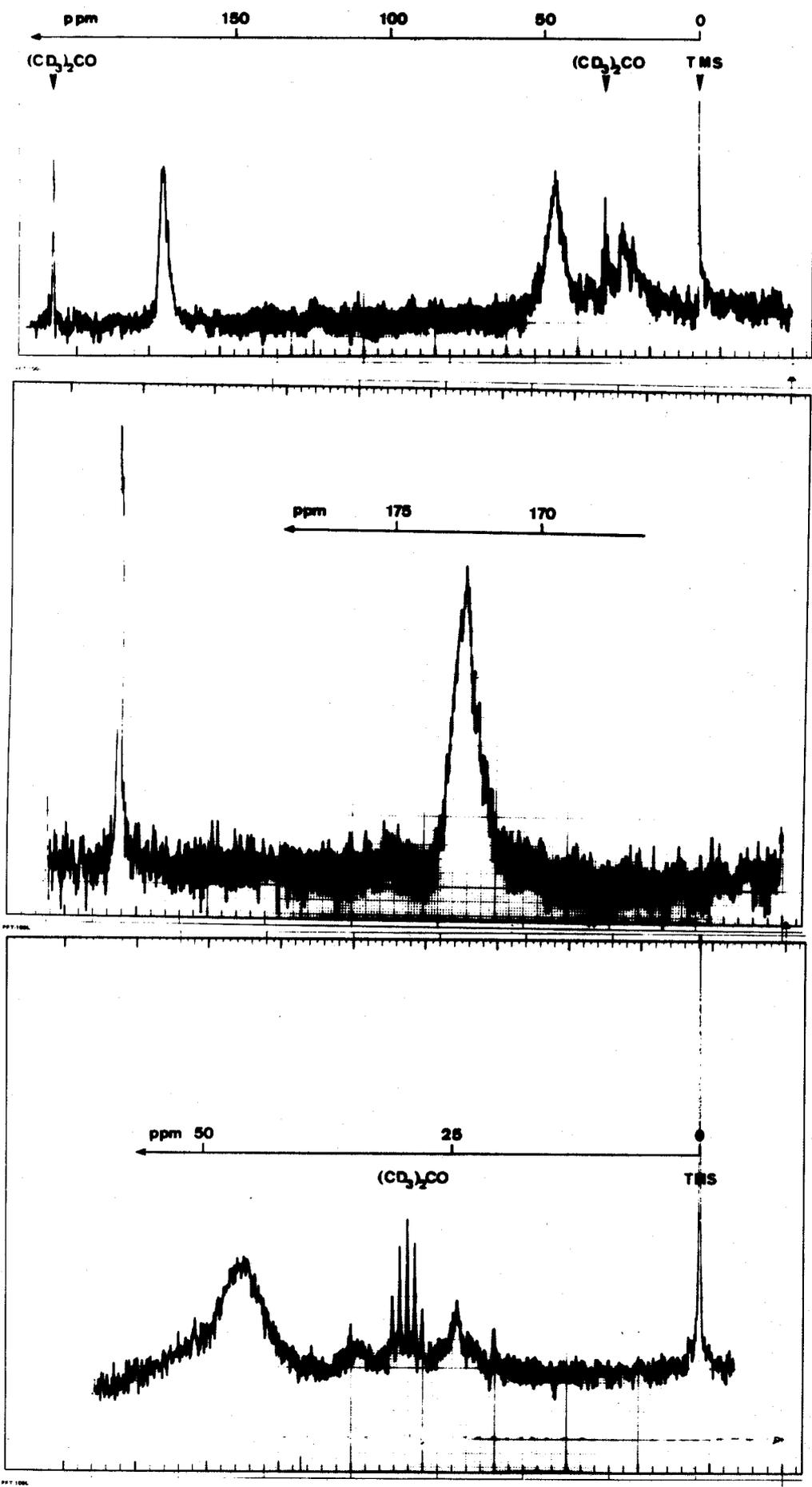
- une fonction anhydride.
- une fonction acide.
- 3 types de  $\text{>CH}$ .
- 1 type de  $\text{>CH}_2$  et de  $\text{>C<}$ .

## d) Conclusions de l'étude.

L'ensemble des données recueillies semble confirmer la structure et le mécanisme définis précédemment. Cependant cette structure ne rend pas compte de l'existence d'un signal de résonance paramagnétique électronique (37), disparaissant après hydrogénation catalytique. Il est possi- ble qu'il existe dans la macromolécule quelques enchaînements du type  $\text{-CH=CH-C-}$  mis en évidence par ZWEIFEL (36)



FIG. 10  
homopoly AM

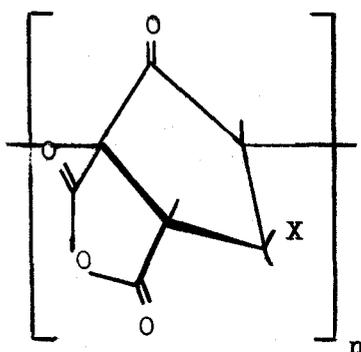


BUS  
LILLE

dans les polymères obtenus par voie anionique, enchaînements qui sont également à l'origine d'un signal R.P.E.

#### IV CONCLUSIONS.

Il est possible, par voie radicalaire, d'obtenir un polyanhydride maléique. La structure du polymère est complexe et est constituée essentiellement d'enchaînement du type :



X = COOH ou H

①

Cependant l'obtention du polymère nécessite une grande quantité d'initiateur et la vitesse de polymérisation est faible. Si l'on effectue la polymérisation dans les conditions que nous utiliserons par la suite en copolymérisation nous n'obtenons pas de polymère. La constante de vitesse de la réaction de propagation :



est donc nulle dans ces conditions expérimentales; le copolymère ne contiendra pas d'enchaînements du type ①.

## TROISIEME CHAPITRE

### Etude de la copolymérisation.

#### I INTRODUCTION.

#### II TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

#### III ETUDE DE LA STRUCTURE DU COPOLYMERE.

- A) Détermination de la composition.
- B) Etude du spectre infra-rouge.
- c) Etude du spectre de résonance magnétique nucléaire.
- d) Conclusion de l'étude.

#### IV DETERMINATION DES COURBES DE COPOLYMERISATION.

#### V ETUDE DU TAUX DE CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS DE REACTION.

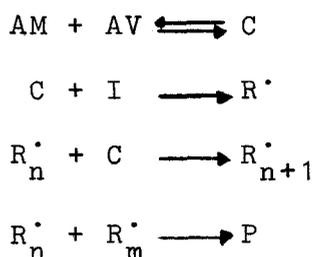
#### VI ETUDE DE LA VISCOSITE INTRINSEQUE EN FONCTION DU TAUX DE CONVERSION.

#### VII ETUDE DE LA VITESSE DE COPOLYMERISATION.

- A) Influence de la concentration en initiateur.
- B) Etude en milieu benzénique.
- C) Etude en milieu acétone.
- D) Comparaison des résultats.

## I INTRODUCTION.

SHANTAROVICH et ses collaborateurs (12,38) ont étudié le mécanisme de la copolymérisation du système anhydride maléique-acétate de vinyle. Après avoir mis en évidence un complexe à transfert de charge entre les comonomères et étudié les courbes de copolymérisation, ils ont déduit le mécanisme suivant :



où I représente l'initiateur.

Pour ces auteurs, le complexe à transfert de charge est la seule espèce active.

De façon générale, de nombreux auteurs (4,5,6,39 à 49) ont attribué un rôle prédominant au complexe à transfert de charge entre comonomères dans les réactions de copolymérisation, en tenant compte du fait que la vitesse d'addition du complexe à un macroradical est très supérieure à la vitesse d'addition de chacun des monomères.

C'est dans le but de préciser le rôle du complexe anhydride maléique-acétate de vinyle que nous étudierons la copolymérisation de ce système. La cinétique de la réaction doit nous apporter des éléments intéressants quant au rôle des différentes espèces en solution.

Notre travail nous conduira également à étudier les différents facteurs influençant cette cinétique, en particulier

.../...

la concentration en initiateur et la concentration totale en comonomères. Nous essayerons également d'établir une corrélation entre la cinétique et la concentration des différentes espèces.

## II TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Les polymérisations sont effectuées en ballon scellé sous vide, dans un bain d'huile thermostaté à  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Les solutions sont préalablement dégazées sous  $10^{-5}$  Torr par congélations suivies de réchauffements. L'anhydride maléique (Merck) est purifié par recristallisation dans le chloroforme suivie d'une distillation sous vide. Le benzène est déthiophéné par lavage à l'acide sulfurique, séché sur chlorure de calcium puis distillé sur sodium. L'acétone est distillée et séchée sur tamis moléculaire. L'acétate de vinyle est purifié par distillations successives. Le polymère est précipité dans l'éther de pétrole, redissous dans l'acétone et reprécipité; il est ensuite séché sous vide à  $40^\circ\text{C}$  jusqu'à poids constant.

## III ETUDE DE LA STRUCTURE DU COPOLYMERE.

Nous allons déterminer la structure des copolymères anhydride maléique-acétate de vinyle en étudiant un copolymère préparé dans les conditions utilisées lors de l'étude cinétique soit :

Anhydride maléique :	1 mole/l
Acétate de vinyle :	1 mole/l
AIBN :	$5 \cdot 10^{-3}$ mole/l

La polymérisation est effectuée à la température de  $60^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes; le solvant étant le benzène.

.../...

A) Détermination de la composition.

La composition du copolymère est déterminée par dosage acido-basique. Le dosage est suivi par conductimétrie à l'aide d'un pont de mesure Wayne Kerr B641, l'électrode de mesure est une électrode Tacussel (C.M.0588/E = 4/HT/100). Le milieu solvant est mixte : acétone-eau (75/25 en volume), l'agent titrant est la soude aqueuse 0,1N (7,50).

La courbe n°11 représente la variation de la conductance de la solution en fonction du volume de soude ajouté. Le point équivalent correspond à la neutralisation des deux fonctions acides. Le pourcentage en moles de motif anhydride maléique contenu dans la macromolécule est donné par la relation :

$$\% \text{ AM} = \frac{43 \text{ v.k.} \cdot 10^{-1}}{p - 6 \cdot 10^{-3} \text{ vk}}$$

où :

v représente le volume en  $\text{cm}^3$  de soude nécessaire à la neutralisation.

k représente la normalité de la soude.

p représente le poids de polymère exprimé en g.

L'incertitude relative sur le pourcentage d'anhydride maléique ainsi déterminé est de l'ordre de 2%.

La composition du copolymère a également été déterminée par microanalyse, mais les résultats obtenus sont peu précis, les pourcentages en carbone et hydrogène des deux monomères étant trop peu différents.

	AM	AV	Copolymère alterné
% C	48,9	55,8	52,1
% H	2,04	6,97	4,34

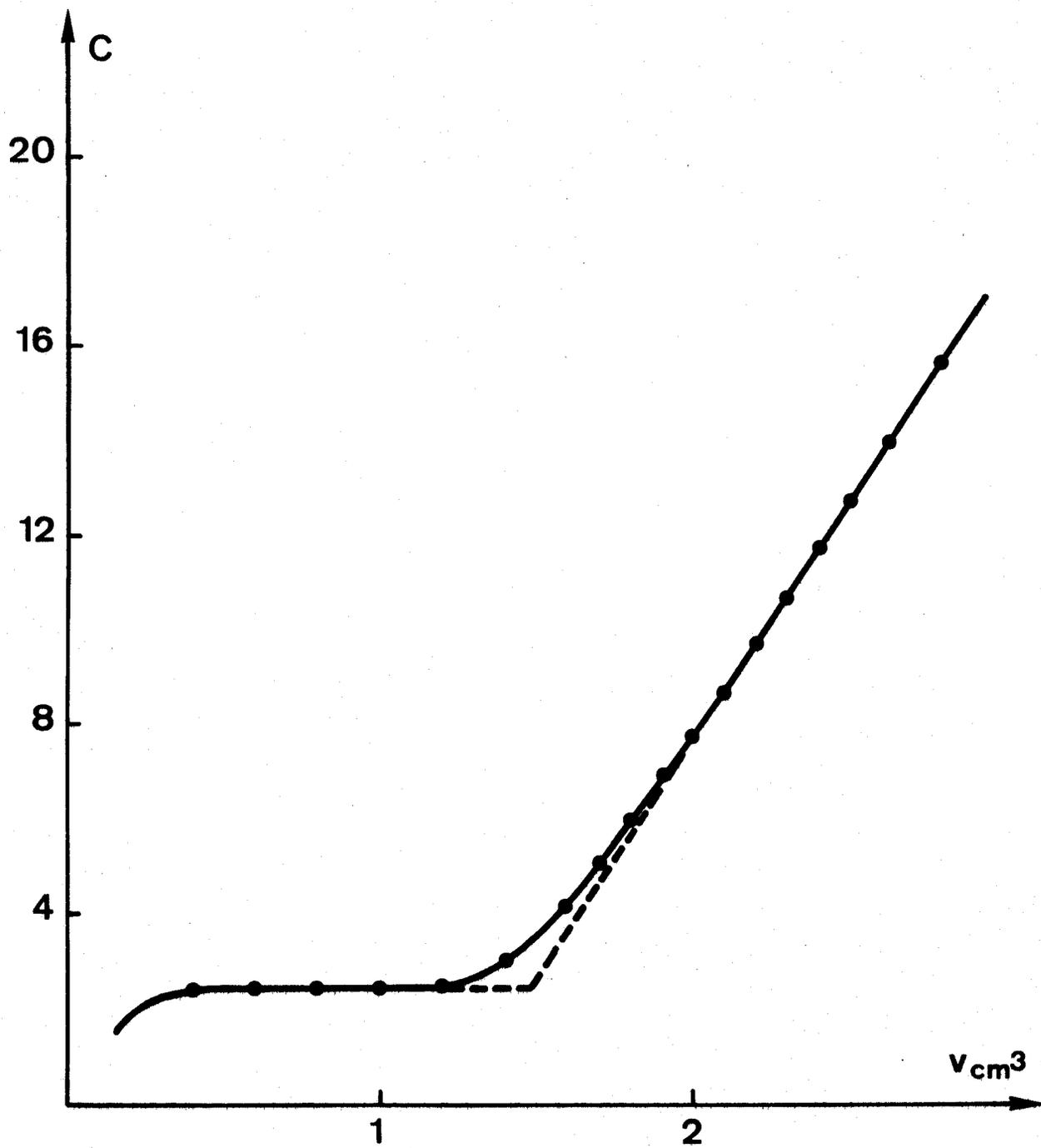


Fig. n° 11

Dosage du copolymère par conductimétrie



Le pourcentage en moles d'anhydride maléique contenu dans le copolymère est donné par la relation :

$$\% \text{ AM} = \frac{480.000 - 8600 c}{12 c}$$

où  $c$  représente le pourcentage de carbone du copolymère. En admettant une incertitude relative de 0,5% sur le pourcentage de carbone, l'incertitude relative sur le pourcentage d'anhydride maléique est de 7,5%.

Nous ne retiendrons donc que les résultats fournis par le dosage acido-basique. Nous obtenons de cette façon pour le polymère de référence un pourcentage d'anhydride maléique de : 50,1%.

#### B) Etude du spectre infra-rouge.

La figure n°12 représente le spectre infra-rouge du copolymère sous forme de film obtenu par évaporation d'une solution concentrée cétonique sur une surface plane. L'attribution des différentes bandes d'absorption (51) est donnée dans le tableau n°7

Tableau n°7 : attribution des bandes d'absorption infra-rouge du copolymère.

$\bar{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	Groupement absorbant
2940 2860	$>CH_2$ ; $-CH_3$
1870 1785	anhydride d'acide
1740	$>C=O$ ester
1440 1380	$\nearrow C-CH_3$
1230	$\begin{array}{c} -C-O- \\ \parallel \\ O \end{array}$ acétate
1100 940	C-O-C anhydride
980 800,740	$\rightarrow C-H$

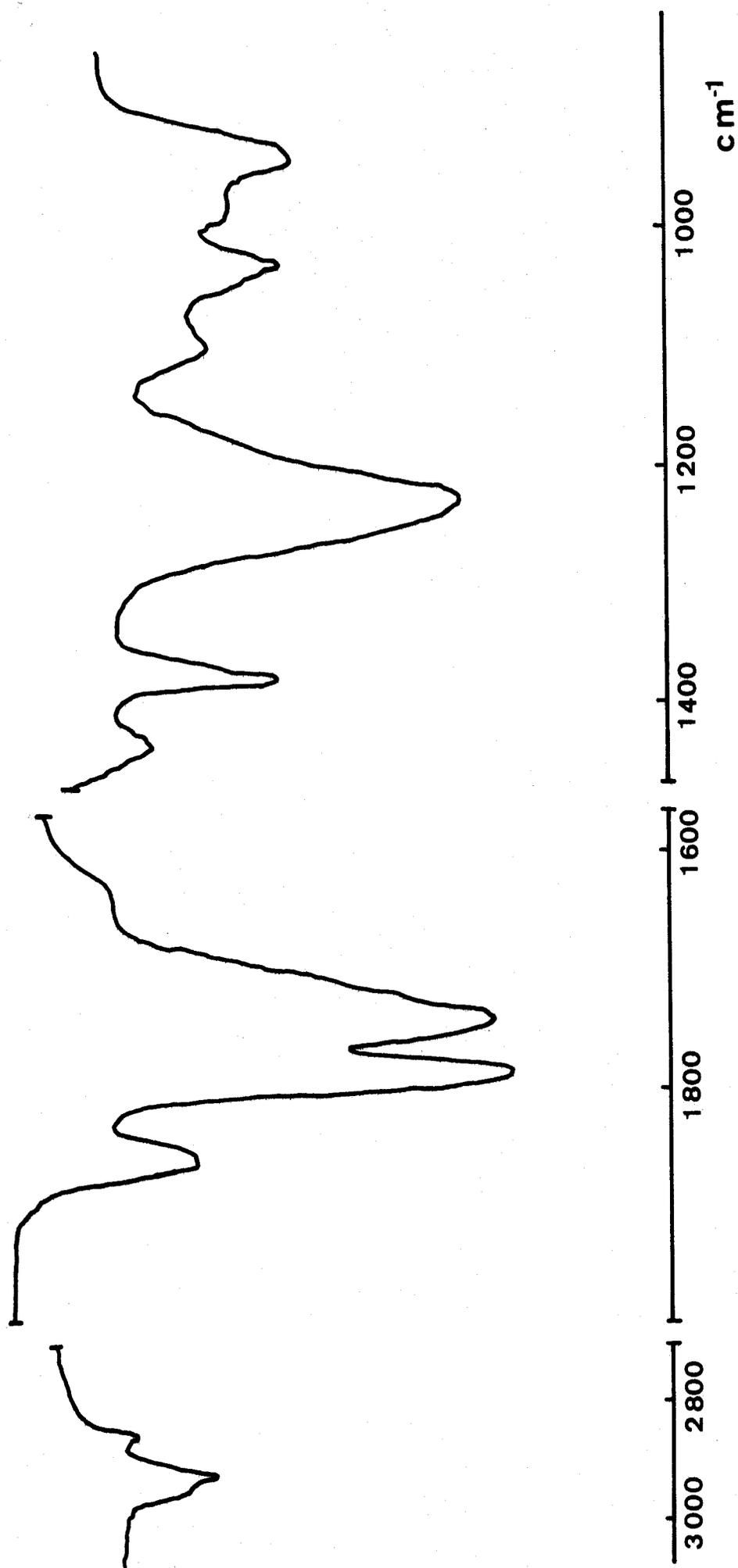


Fig. n° 12

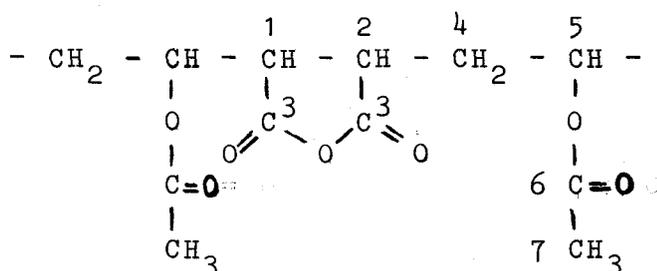
Spectre infra-rouge du copolymère



Les bandes d'absorption observées correspondent bien aux bandes du copolymère alterné.

C) Etude du spectre de résonance magnétique nucléaire:

La figure n°13 représente le spectre de résonance magnétique nucléaire du  $C^{13}$  du copolymère en solution dans l'acétone hexadeutérée, le tétraméthylsilane étant utilisé comme étalon interne. Le copolymère possède la structure :

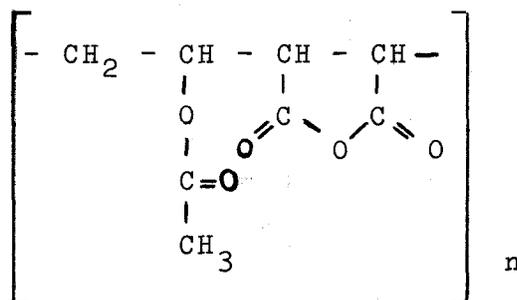


L'attribution des pics est la suivante (52) :

- à 21 ppm : C7  
 35 ppm : C4  
 42,1 ppm : C2  
 51,8 ppm : C1  
 71,4 ppm : C5  
 173 ppm : les groupements  $>C=O$

D) Conclusion de l'étude.

Après l'analyse chimique et l'examen des spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire du  $C^{13}$  nous pouvons conclure que le polymère possède bien une structure du type:

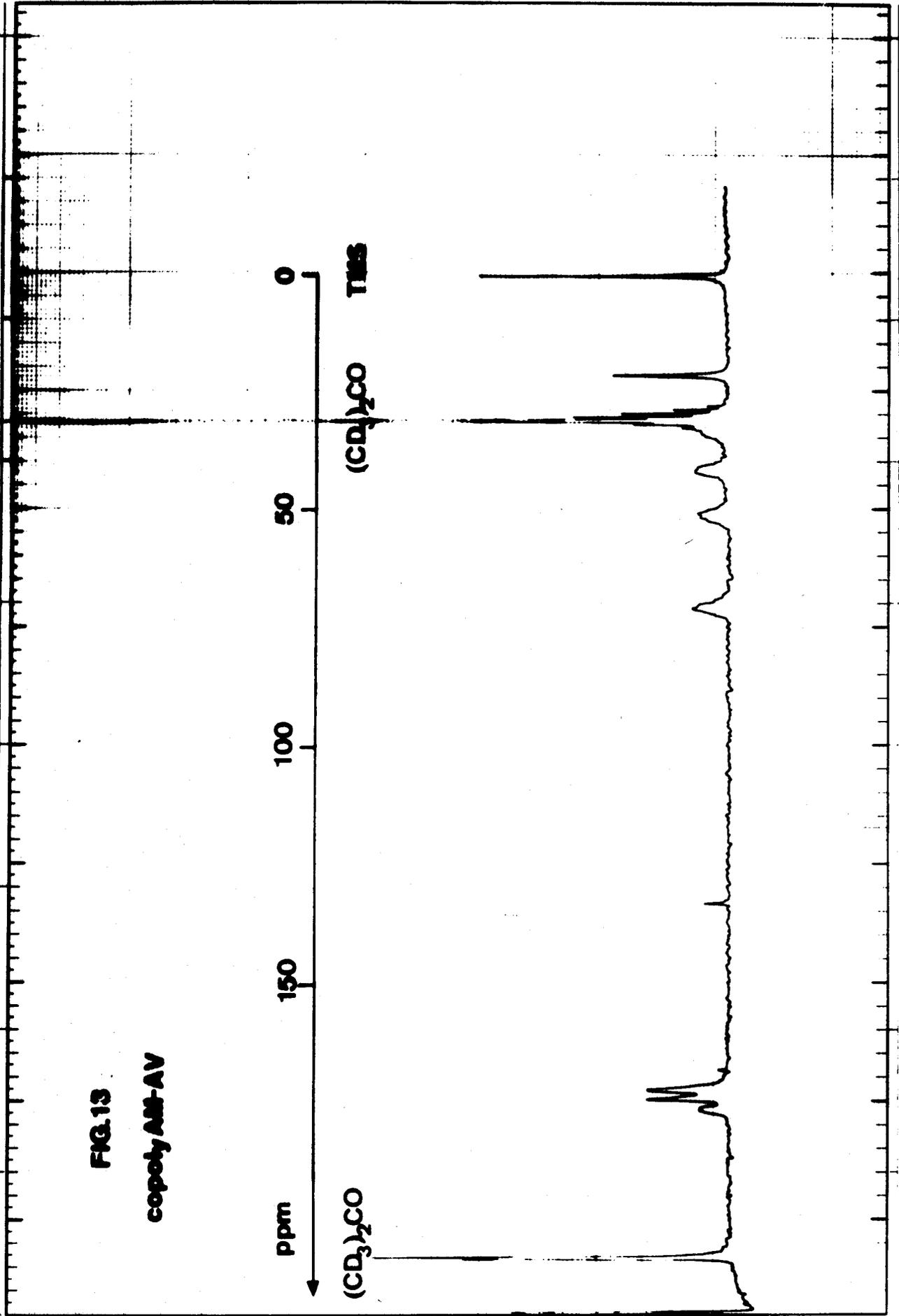


.../...

FIG. 13

copoly AM-AV

ppm  $(CD_3)_2CO$   $(CD_3)_2CO$  TMS



BUS  
L/A/E

#### IV DETERMINATION DES COURBES DE COPOLYMERISATION.

Nous allons déterminer l'allure des courbes de copolymérisation, c'est à dire l'allure des courbes  $f(AM) = g[F(AM)]$  ;  $f(AM)$  représente la fraction molaire d'anhydride maléique contenu dans le copolymère,  $F(AM)$  la fraction molaire d'anhydride maléique, rapportée aux deux seuls monomères, contenu dans le mélange réactionnel. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

$$\begin{aligned} |AM| + |AV| &= 2 \text{ moles/l} \\ |AIBN| &= 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l.} \end{aligned}$$

Les solvants sont soit le benzène, soit l'acétone; les températures de réaction sont respectivement de 60 et 70°C. Le graphe n°14 A représente  $f(AM) = g[F(AM)]$ , le solvant étant le benzène.

Le graphe n°14 B représente  $f(AM) = g[F(AM)]$ , le solvant étant l'acétone.

Les copolymérisations sont arrêtées à un faible taux de conversion. Dans nos conditions expérimentales nous avons bien formation de copolymère alterné, résultat en bon accord avec ceux de la littérature (7,12).

Nous avons étudié  $f(AM) = g[F(AM)]$  dans le domaine  $0,1 \leq F(AM) \leq 0,6$  car pour des valeurs de  $F(AM) > 0,6$  les vitesses de copolymérisation diminuent très rapidement dans les conditions où nous nous sommes placés jusqu'ici. Pour des valeurs de  $F(AM) < 0,1$ , la teneur en anhydride maléique étant inférieure à 50%, les copolymères n'ont plus la structure alternée.

#### V ETUDE DU TAUX DE CONVERSION EN FONCTION DU TEMPS DE REACTION.

La courbe n°15 A représente la variation du taux de conversion en fonction du temps de réaction dans les conditions expérimentales suivantes :

.../...

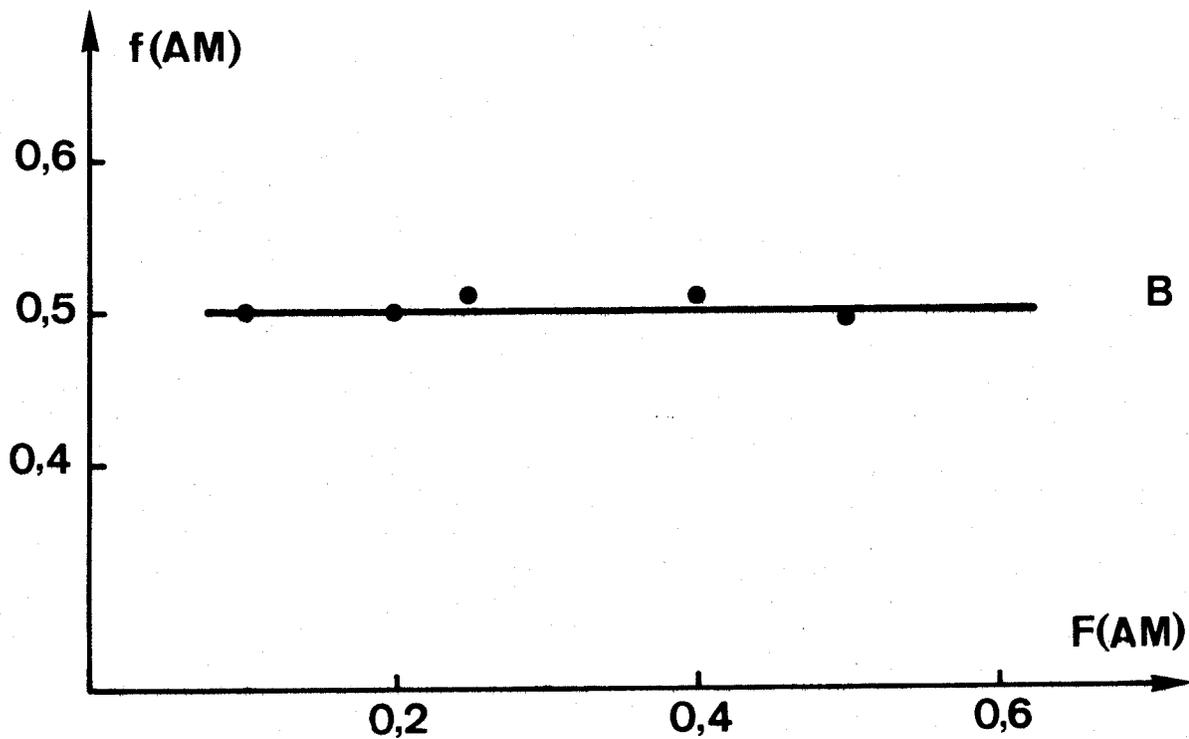
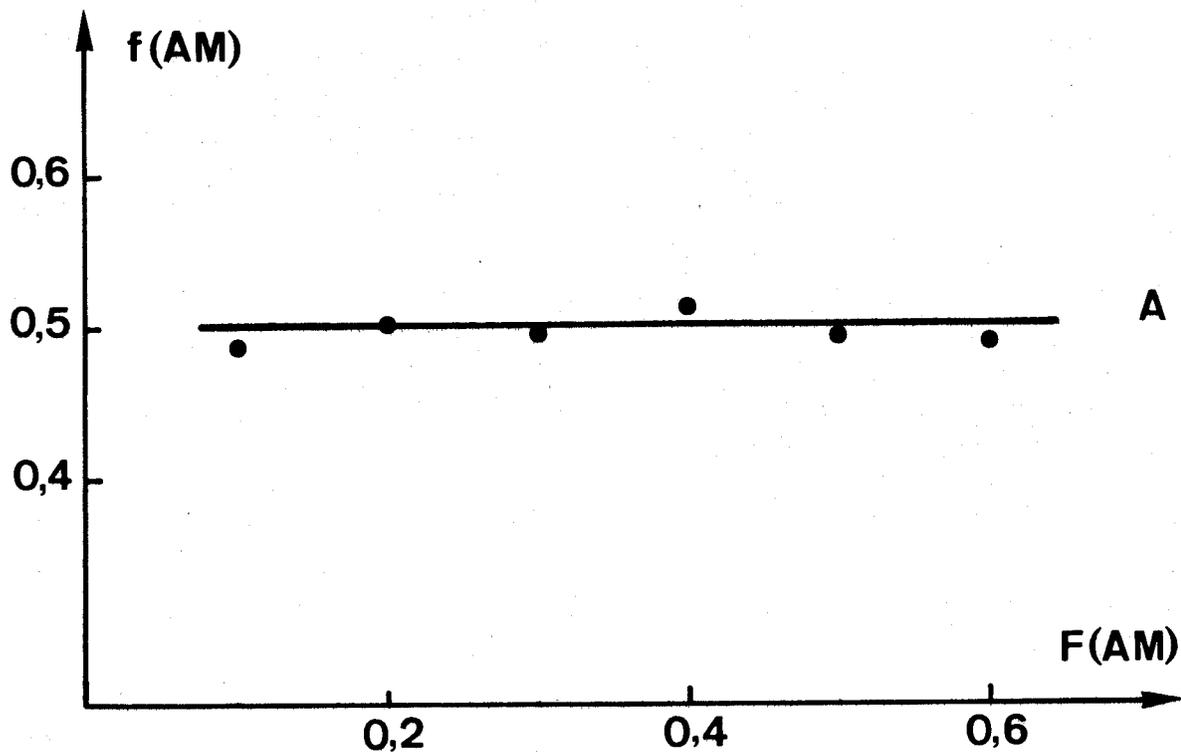


Fig. n° 14



$|\text{AM}| + |\text{AV}| = 2 \text{ moles/l}$        $|\text{AIBN}| = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$

**A** solvent  $\text{C}_6\text{H}_6$   $T = 60^\circ\text{C}$

**B** solvent  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$   $T = 70^\circ\text{C}$

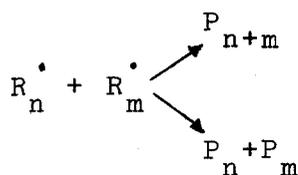
$$[AM] + [AV] = 2 \text{ moles/l}$$

$$[AIBN] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$[AM] = [AV] \quad T = 60^\circ\text{C} \quad \text{solvant : benzène}$$

Au cours de la copolymérisation on passe d'un milieu homogène à un milieu visqueux aux environs d'un taux de conversion de 10% pour obtenir un gel opaque vers des taux de conversion de 40%.

Lorsqu'on passe à un milieu visqueux la vitesse augmente rapidement; nous sommes dans le cas classique d'une autoaccélération due à la viscosité importante du milieu (53). En effet, si  $k_T$  représente la constante de vitesse d'une réaction du type :



On peut écrire :

$$k_T = A e^{-E/RT}$$

où A est proportionnel à la probabilité de rencontre de deux radicaux  $R_n^\cdot$  et  $R_m^\cdot$ . Si la viscosité du milieu augmente, la mobilité des chaînes croissantes diminue; A diminue et  $k_T$  également.

Si la vitesse de terminaison diminue, la vitesse globale de la réaction augmente car le nombre de radicaux présents dans le milieu augmente.

Le taux de conversion tend vers une limite de l'ordre de 70%. Cette limite est due aussi à l'effet de gel (51); en effet lorsque le milieu devient très visqueux les coefficients de propagation sont également contrôlés par les phénomènes de diffusion. De plus la concentration des monomères devient faible en fin de copolymérisation et on a alors une diminution importante de la vitesse globale de copolymérisation.

Lors de l'étude cinétique nous devons limiter les taux de conversion de façon à ne pas nous trouver dans la zone d'autoaccélération et nous mesurerons la vitesse initiale.

.../...

VI ETUDE DE LA VISCOSITE INTRINSEQUE EN FONCTION DU TAUX DE CONVERSION.

A partir des données classiques de la viscosité si on appelle  $\eta$  la viscosité d'une solution de concentration  $c$  et  $\eta_0$  la viscosité du solvant, on définit la viscosité intrinsèque du soluté  $[\eta]$  comme étant la limite

de la quantité  $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$  quand  $c$  tend vers zéro. Dans le

cas de macromolécules, la relation de MARK-HOUWINK décrit très convenablement les propriétés hydrodynamiques :

$$[\eta] = K M^a$$

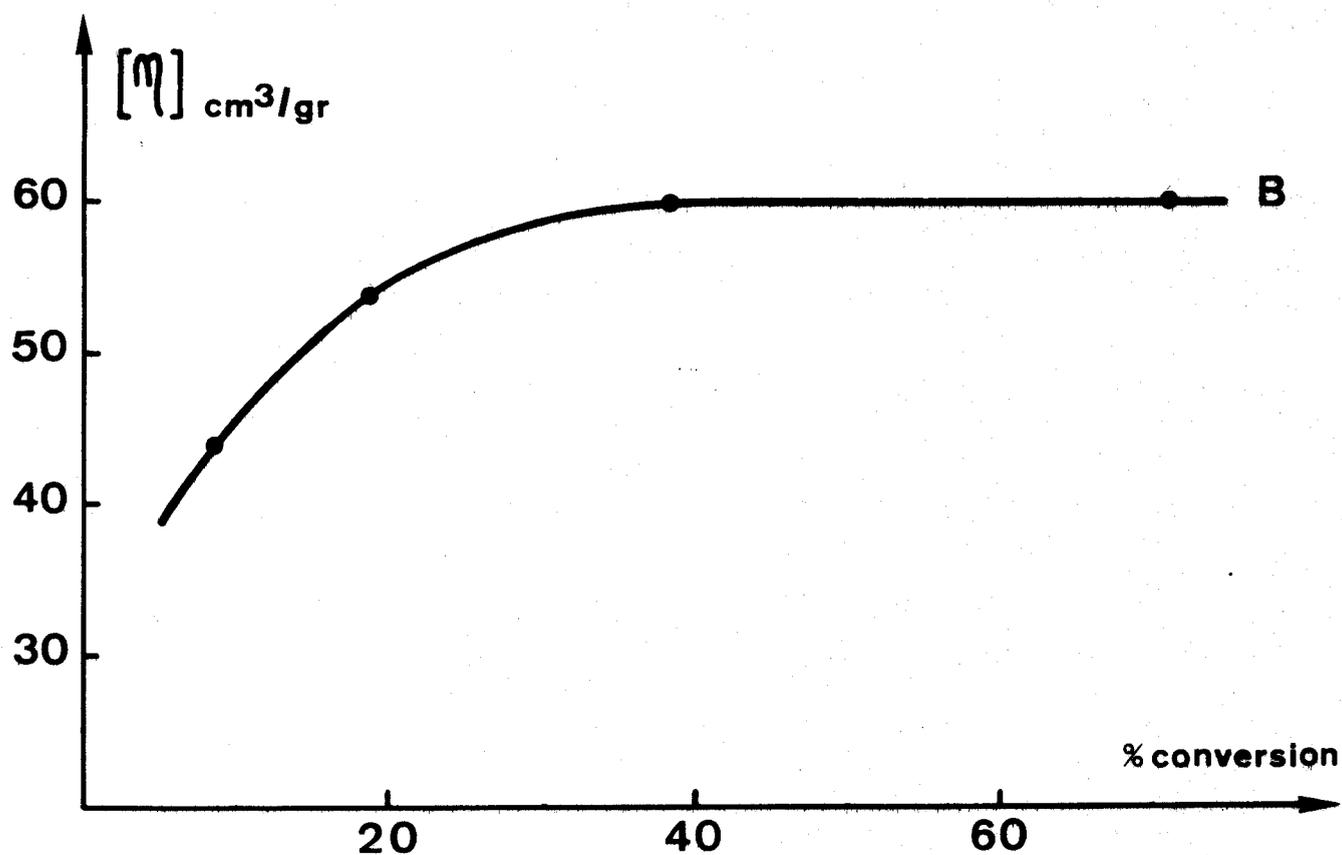
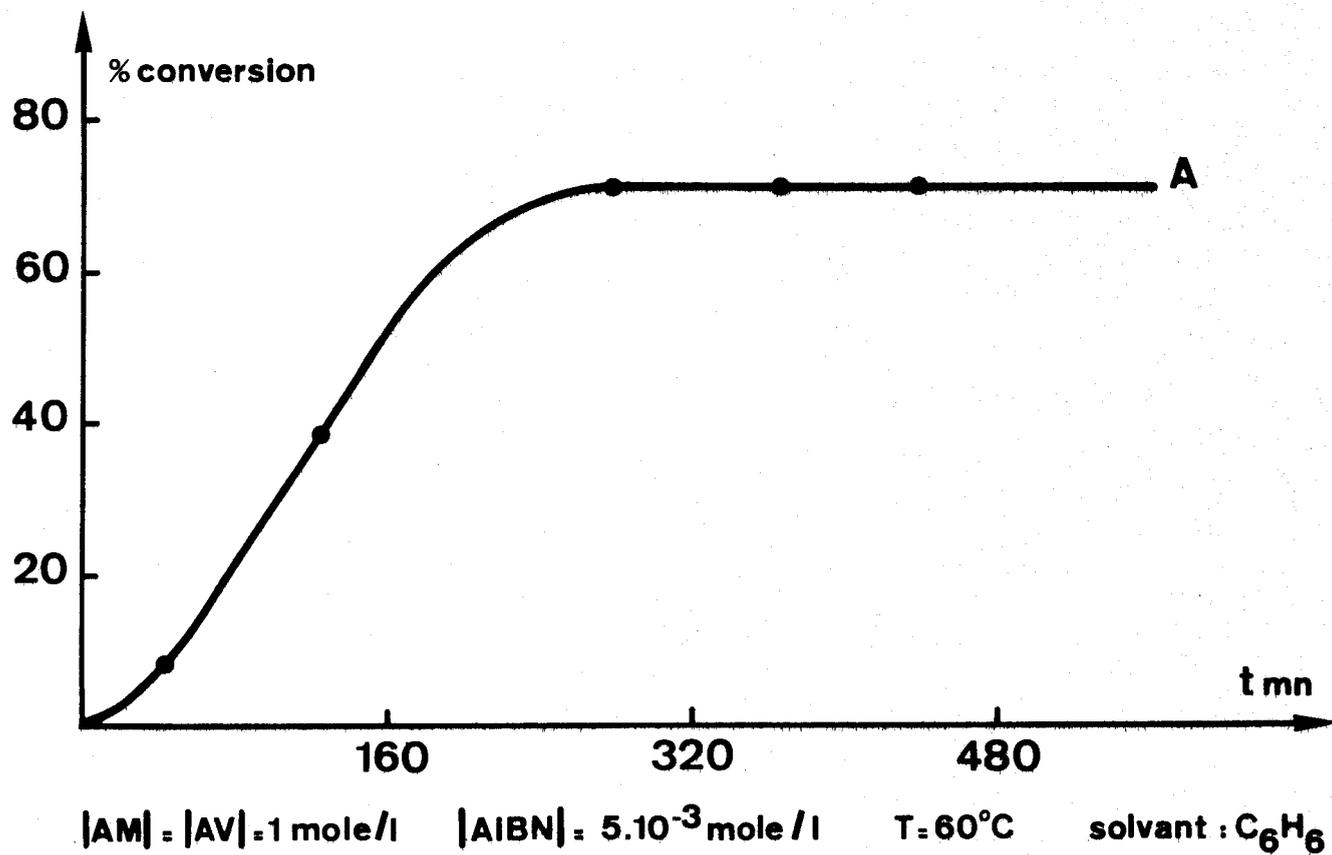
où  $a$  et  $K$  sont des constantes pour un couple soluté-solvant donné. La viscosité intrinsèque varie dans le même sens que la masse moléculaire de la macromolécule. Les mesures ont été effectuées sur des solutions de copolymères dans l'acétone à la température de 25°C, à l'aide d'un viscosimètre automatique VISCOMAT de la firme FICA.

La courbe n°15B représente la variation de la viscosité intrinsèque des copolymères en fonction du taux de conversion.

Les copolymères sont préparés dans les conditions expérimentales suivantes :

$$\begin{aligned} |AM| + |AV| &= 2 \text{ moles/l} & |AM| &= |AV| \\ |AIBN| &= 5.10^{-3} \text{ mole/l} \\ T &= 60^\circ\text{C, solvant : benzène.} \end{aligned}$$

La viscosité intrinsèque croît en fonction du taux de conversion jusqu'à une valeur maximum. Ce phénomène est également dû à l'effet de gel décrit précédemment (51).



BBS  
LILLE

Fig. n° 15

## VII ETUDE DE LA VITESSE DE COPOLYMERISATION.

La vitesse de copolymérisation  $R_p$  est définie de la façon suivante :

$$R_p = - \left[ \frac{d|AM|}{dt} + \frac{d|AV|}{dt} \right]$$

$R_p$  est donné par la relation :

$$R_p = \frac{m}{92 t}$$

où  $m$  est la masse de polymère obtenu lors de la copolymérisation d'un litre de solution et  $t$  le temps de la réaction en secondes.

$R_p$  est donc exprimé en mole.litre<sup>-1</sup>.sec<sup>-1</sup>.

Nous allons étudier l'influence sur la vitesse de copolymérisation de : la concentration en initiateur, la concentration totale en comonomère et la nature du solvant.

### A) Influence de la concentration en initiateur.

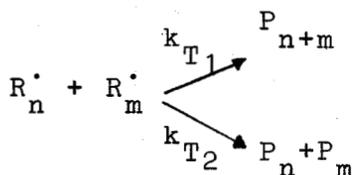
La courbe n°16 représente la variation de la vitesse initiale de la réaction en fonction de la racine carrée de la concentration en initiateur dans les conditions expérimentales suivantes :

$$|AM| + |AV| = 2 \text{ moles/l}$$

$$|AM| = |AV|$$

Solvant : benzène,  $T = 60^\circ\text{C}$ .

On obtient une relation linéaire entre  $R_p$  et  $(I)^{1/2}$ , ce qui semble indiquer que les réactions de terminaison sont biradicalaires, c'est à dire du type :



.../...

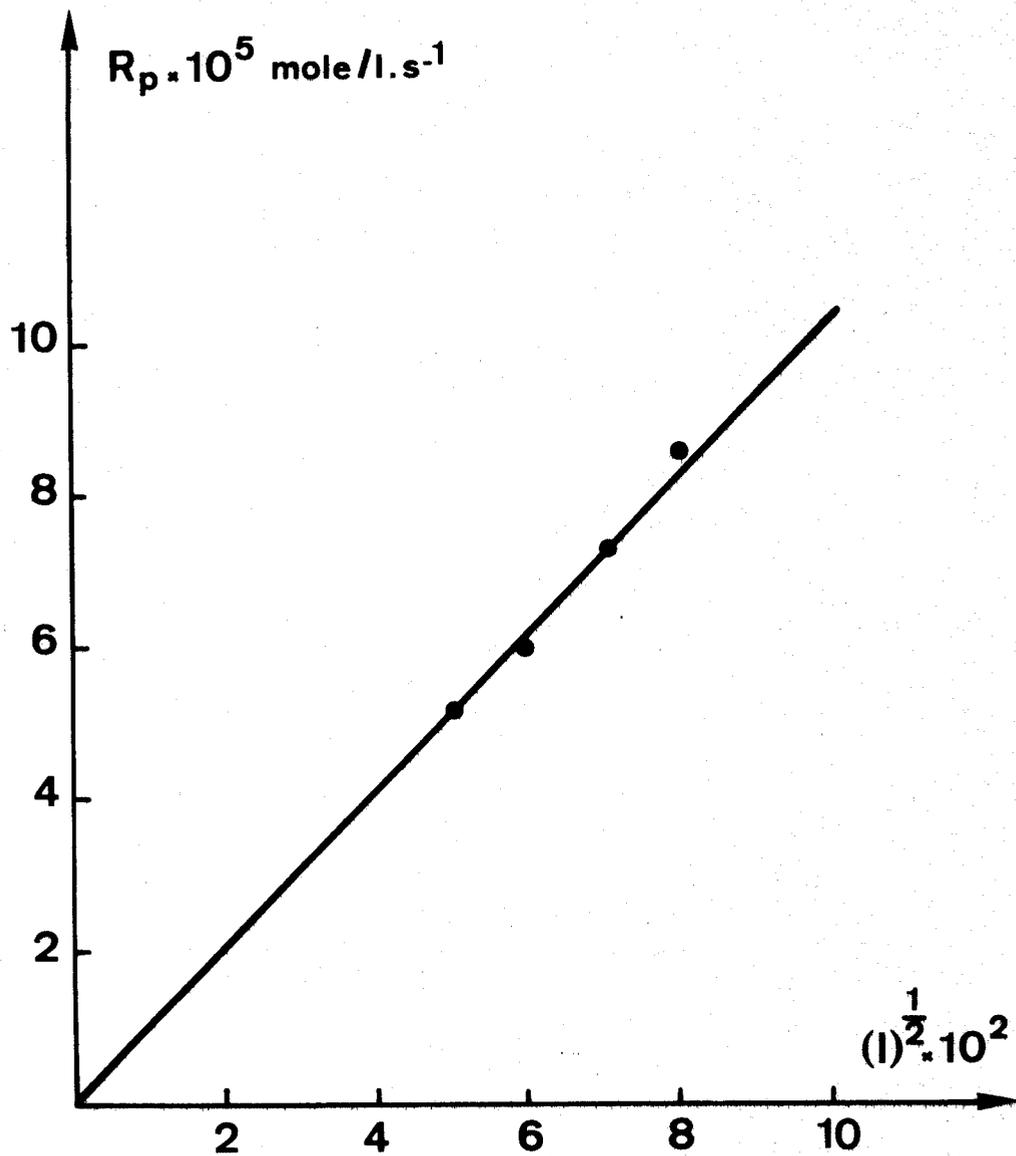


Fig. n° 16

$|AM| = |AV| = 1 \text{ mole/l}$

$T = 60^\circ\text{C}$

solvant :  $\text{C}_6\text{H}_6$



B) Etude en milieu benzénique.

Nous allons étudier l'influence sur la vitesse de copolymérisation de :

- la fraction molaire d'anhydride maléique du mélange réactionnel.

- la concentration totale en comonomère.  
dans les conditions expérimentales suivantes :

$$\begin{aligned} |AM| + |AV| &= T \text{ en mole/l} \\ |AIBN| &= 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l} \\ \text{Solvant} &: \text{benzène, } T=60^{\circ}\text{C.} \end{aligned}$$

Les courbes A,B,C de la figure 17 représentent la variation de  $R_p$  en fonction de la fraction molaire en anhydride maléique pour différentes concentrations totales respectivement de 2; 1,5; 1 moles/l.

Les courbes présentent un maximum de vitesse pour une fraction molaire en anhydride maléique donnée, ce maximum étant fonction de la concentration totale T.

Lorsque T diminue le maximum se déplace vers les faibles valeurs des fractions molaires en anhydride maléique :

$$\begin{aligned} T = 2 \text{ moles/l} & \quad F(AM)_{\max} = 0,37 \\ T = 1,5 \text{ moles/l} & \quad F(AM)_{\max} = 0,32 \\ T = 1 \text{ mole/l} & \quad F(AM)_{\max} = 0,21 \end{aligned}$$

Cette variation est identique à celle obtenue par TSUCHIDA et ses collaborateurs (6) lors de la copolymérisation du système 2 chloroethylvinylether-anhydride maléique.

C) Etude en milieu acétone.

Nous allons déterminer de la même façon que précédemment l'allure des courbes  $R_p = f[F(AM)]$ . La courbe A de la figure n°18 représente  $R_p = f[F(AM)]$  dans les conditions expérimentales suivantes :

.../...

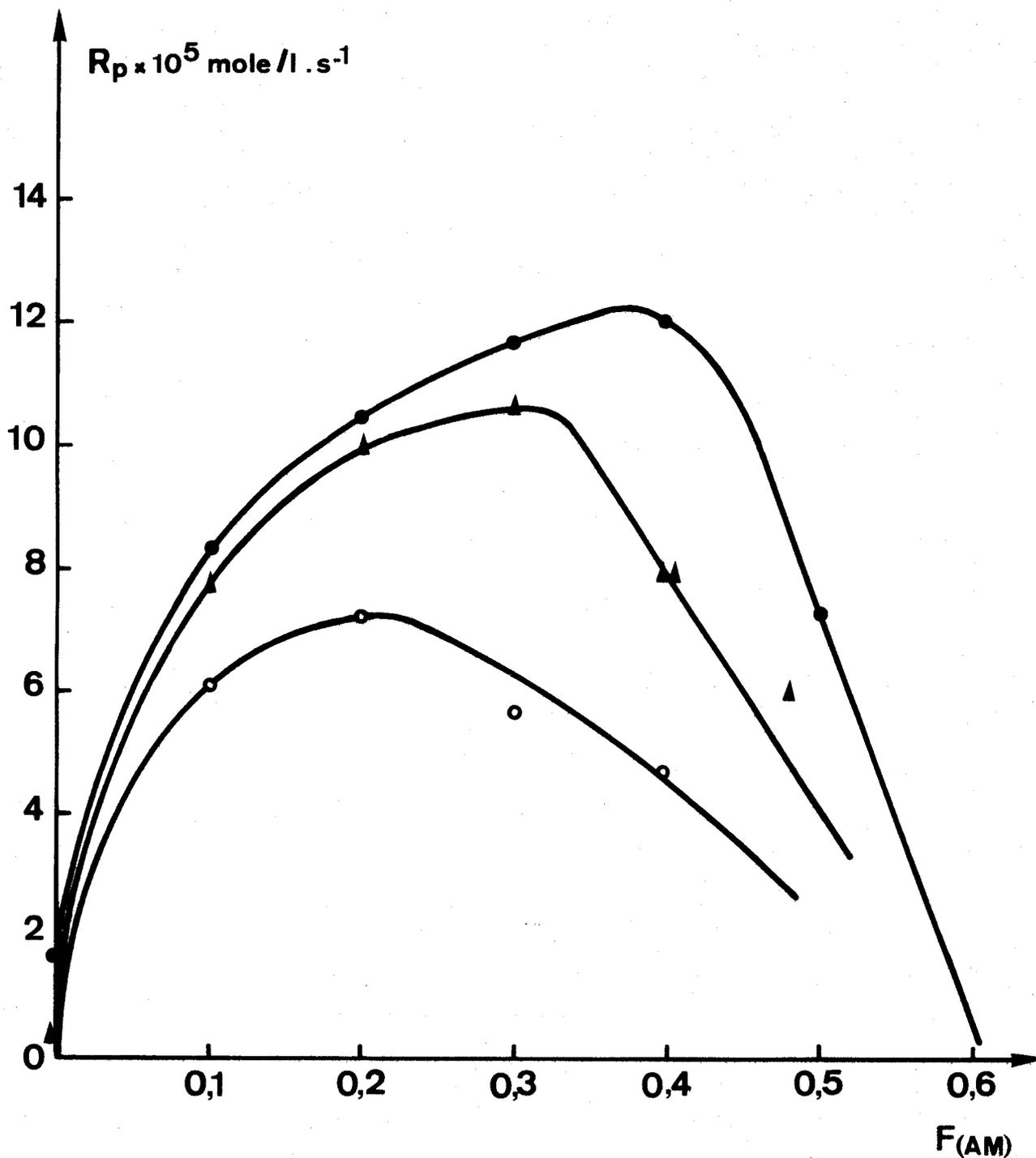


Fig. n° 17

$[\text{AIBN}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$

solvant  $\text{C}_6\text{H}_6$

$T = 60^\circ\text{C}$



- $T = 2 \text{ moles/l}$
- ▲  $T = 1,5 \text{ moles/l}$
- $T = 1 \text{ mole/l}$

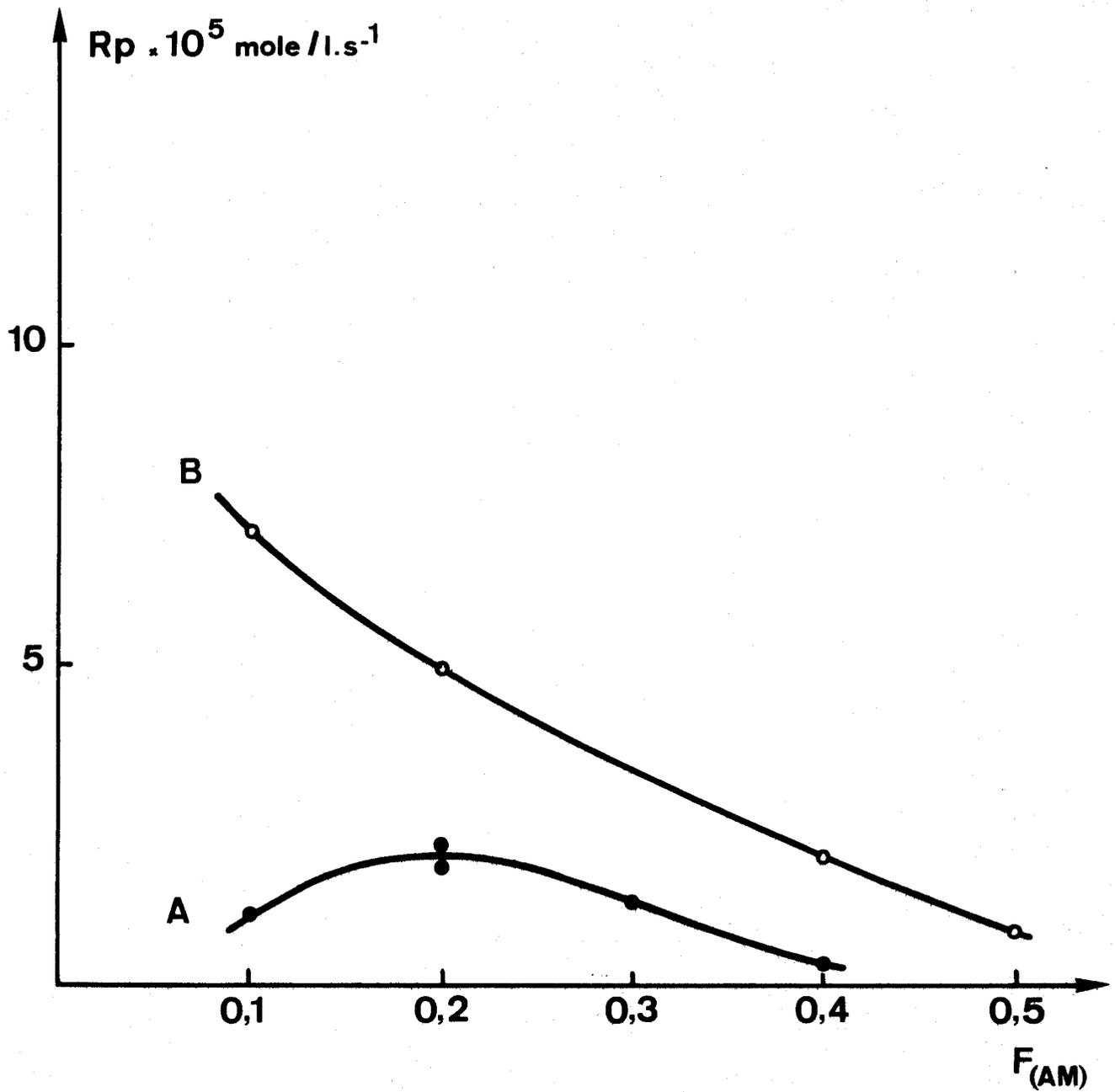


Fig. n° 18

$[AIBN] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$

solvant  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$

$T = 2 \text{ moles/l}$

- $T = 70^\circ\text{C}$
- $T = 60^\circ\text{C}$



$$T = 2 \text{ moles/l}$$

$$|AIBN| = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

solvant : acétone,  $T = 60^\circ\text{C}$ .

La courbe a la même allure que celles établies en milieu benzénique. Nous avons un maximum de vitesse pour une valeur de  $F(AM)$  égale à 0,2.

La courbe B du graphe 18 représente la même variation dans les conditions de concentration et de solvant identiques mais à une température de  $70^\circ\text{C}$ . Les valeurs des vitesses sont plus importantes, et le maximum devrait se situer pour des valeurs de  $F(AM)$  comprises entre 0 et 0,1. Du point de vue de la position du maximum une élévation de température a un effet identique à celui de la dilution.

D) Comparaison des résultats.

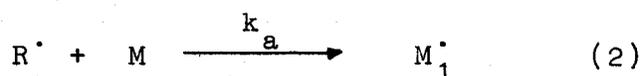
Nous allons comparer les résultats obtenus en milieu acétone et benzène.

A concentration totale  $T$  identique et dans les mêmes conditions expérimentales on a :

1) des vitesses de copolymérisation inférieures en milieu acétone.

2) le maximum déplacé vers les faibles valeurs de la fraction molaire lorsqu'on passe du solvant benzène au solvant acétone.

Le premier point peut s'expliquer par le fait que l'initiateur n'a pas le même coefficient d'efficacité (53) dans les deux solvants. Si  $I$  représente l'initiateur on a :



La vitesse d'initiation s'écrit :

$$v_i = 2 f k_d |I|$$

.../...

où  $f$  est le coefficient d'efficacité.

$f$  est égal au rapport du nombre de radicaux initiant la chaîne (réaction 2) sur le nombre de radicaux produits par la décomposition de l'initiateur (réaction 1).

$f$  est en outre fonction du solvant considéré; à 60°C, on a :

$$f = 0,6 \quad \text{dans l'acétone (54)}$$

$$0,5 < f < 0,8 \quad \text{dans le benzène (55)}$$

en admettant les valeurs 0,6 - 0,8 il est normal qu'en milieu acétone, les valeurs des vitesses soient un peu inférieures à celles observées en milieu benzénique.

Cependant cette explication est insuffisante, en effet les écarts de vitesse observés sont trop importants et de plus on ne peut, de cette façon, expliquer le deuxième point à savoir le décalage de la position du maximum de vitesse.

Si l'on compare les résultats obtenus pour  $T = 1$  mole/l en milieu benzénique et  $T = 2$  moles/l en milieu acétone, on remarque que la position du maximum est voisine dans les deux cas. La concentration en complexe à transfert de charge à 25°C entre comonomères dans ces deux systèmes ( Cf. chapitre I) sont pratiquement identiques. En supposant que le  $\Delta H$  de l'équilibre varie peu d'un solvant à l'autre, à la température de 60°C les concentrations en complexe seront du même ordre de grandeur.

La cinétique de la réaction semble donc liée à la concentration en complexe dans le mélange réactionnel. Cependant le complexe à transfert de charge entre comonomères n'est pas la seule espèce active. La courbe n°19 représente la vitesse de la copolymérisation en fonction de la concentration en complexe; la vitesse de copolymérisation n'est pas une fonction simple de cette concentration.

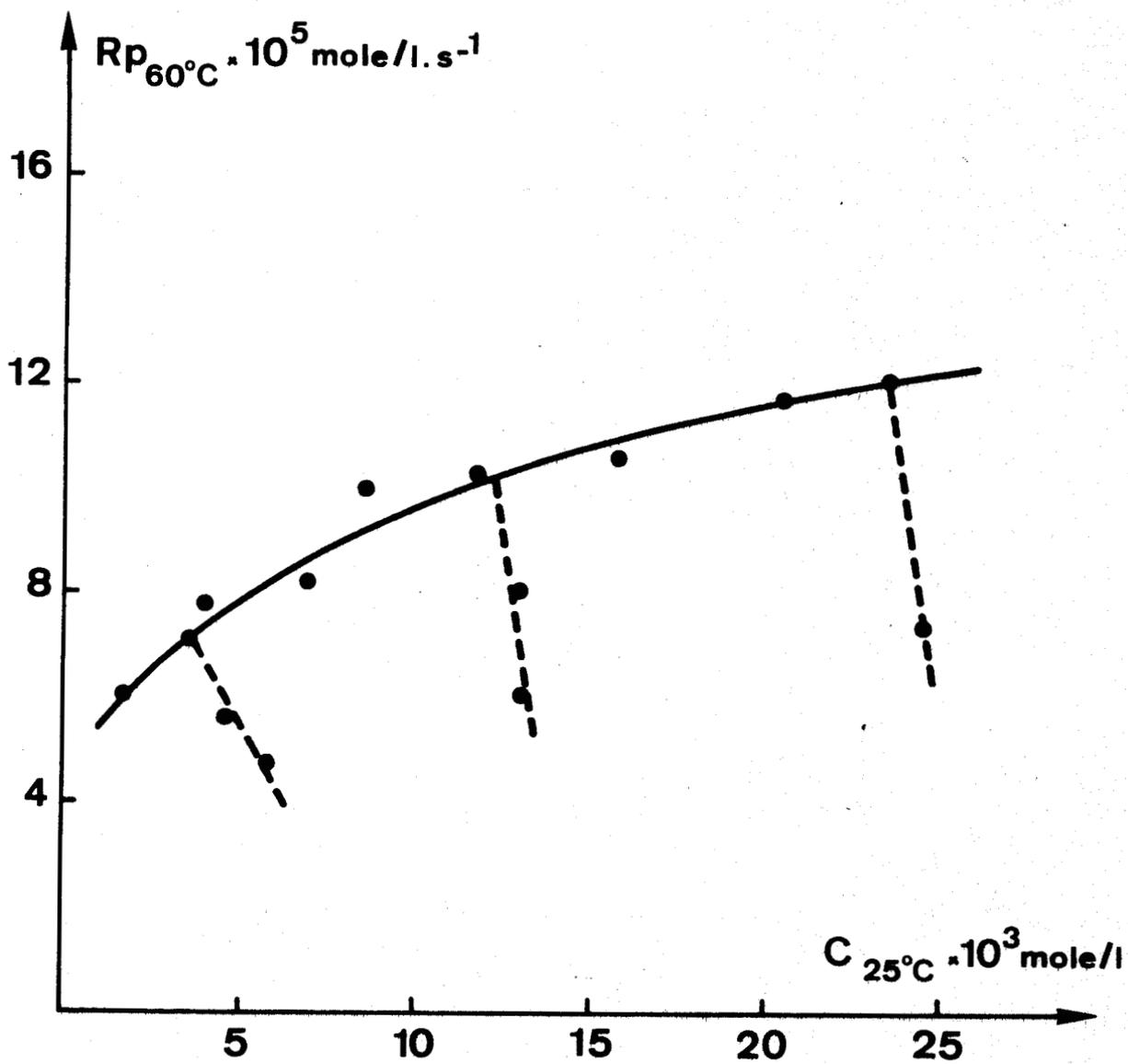


Fig. n° 19

solvant  $\text{C}_6\text{H}_6$



QUATRIEME CHAPITRE

Discussion d'un mécanisme

- I INTRODUCTION.
- II SCHEMA REACTIONNEL N°1.
- III SCHEMA REACTIONNEL N°2.
- IV SCHEMA REACTIONNEL N°3.
- V SCHEMA REACTIONNEL N°4.
- VI SCHEMA REACTIONNEL N°5.
- VII CONCLUSION.

--00 0 00--

## I INTRODUCTION.

De l'ensemble des résultats expérimentaux exposés précédemment, nous allons essayer de déduire le mécanisme de la copolymérisation. Nous examinerons plus précisément les quatre cas suivants :

1) La copolymérisation alternée serait due à la valeur nulle des paramètres de copolymérisation dans nos conditions expérimentales, le complexe n'intervenant pas dans la copolymérisation.

2) Le copolymère alterné résulterait de l'homopolymérisation du complexe entre comonomères.

3) Le **mécanisme** résulterait d'une synthèse partielle des deux mécanismes précédents.

4) Le mécanisme de la copolymérisation ferait intervenir une réaction dans laquelle le complexe s'additionne en libérant de l'acétate de vinyle.

Dans tous les schémas réactionnels et calculs, nous ferons les approximations suivantes :

- la réactivité des macroradicaux est indépendante de la longueur de la chaîne.

- il existe un état stationnaire des radicaux.

- la réaction de terminaison croisée est prédominante.

Nous définirons de plus une constante apparente de stabilité du complexe à transfert de charge entre les comonomères.

$$K = \frac{|C|}{|AM| |AV|}$$

où  $|C|$  est la concentration en complexe déterminée expérimentalement pour des concentrations  $|AM|$  et  $|AV|$  en comonomères.

Nous obtenons dans ces conditions :

Solvant benzène :  $K = 0,025$

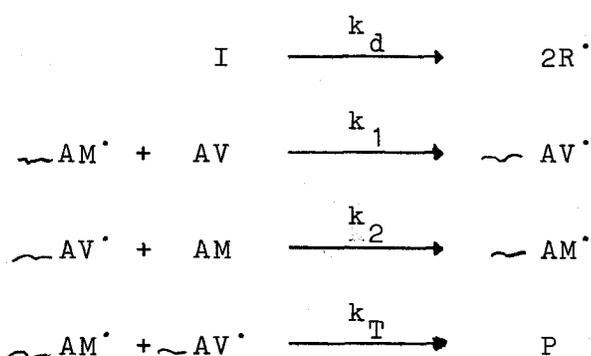
Solvant acétone :  $K = 0,006$

.../...

## II SCHEMA REACTIONNEL N°1

Dans ce schéma nous supposons que les deux paramètres de copolymérisation  $r_1$  et  $r_2$  sont nuls. Cela signifie qu'une chaîne terminée par un radical "anhydride maléique" ne peut qu'additionner un monomère acétate de vinyle et symétriquement qu'une chaîne terminée par un radical "acétate de vinyle" ne peut qu'additionner un monomère anhydride maléique. La terminaison de chaîne se fait par recombinaison de radicaux.

Nous sommes alors conduit au schéma :



nous avons les relations :

$$2fk_d |\text{I}| = 2k_T |\text{AM}^\cdot| |\text{AV}^\cdot| \quad (1)$$

$$k_1 |\text{AM}^\cdot| |\text{AV}| = k_2 |\text{AV}^\cdot| |\text{AM}| \quad (2)$$

$$R_p = k_1 |\text{AM}^\cdot| |\text{AV}| + k_2 |\text{AV}^\cdot| |\text{AM}| \quad (3)$$

à partir des équations (1) et (2) on obtient :

$$|\text{AM}^\cdot| = \left\{ \frac{f k_d k_2}{k_T k_1} \right\}^{1/2} |\text{I}|^{1/2} \left\{ \frac{|\text{AM}|}{|\text{AV}|} \right\}^{1/2} \quad (4)$$

l'équation (3) devient donc :

$$R_p = 2 \left\{ \frac{f k_d k_2 k_1}{k_T} |\text{I}| |\text{AM}| |\text{AV}| \right\}^{1/2}$$

.../...

en posant :  $2 \left\{ \frac{f k_d k_2 k_1}{k_T} \right\}^{1/2} = A; |AM| + |AV| = T$

$$|AM| = FT \quad |AV| = (1-F)T$$

On obtient :

$$R_p = A |I|^{1/2} \left\{ FT(1-F)T \right\}^{+1/2}$$

La courbe  $R_p = f[F(AM)]$  passe par un maximum dont la valeur est obtenue en résolvant l'équation :

$$\frac{\partial R_p}{\partial F} = 0$$

soit :  $0,5 A |I|^{1/2} T (1-2F) \left\{ F-F^2 \right\}^{-1/2} = 0$

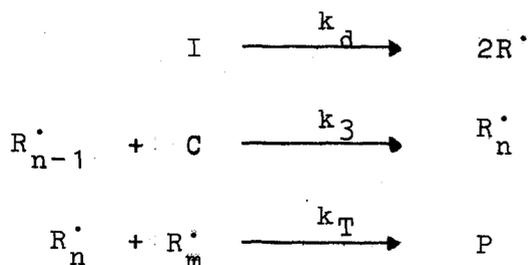
si  $F \neq 0,1$   $\frac{\partial R_p}{\partial F}$  s'annule pour  $1-2F = 0$

d'où :  $F_{\max} = 0,5$

La vitesse en fonction du rapport molaire en anhydride maléique passe bien par un maximum mais celui-ci est indépendant de la concentration totale en comonomère. Le schéma réactionnel proposé n'est donc pas applicable dans notre cas.

### III SCHEMA REACTIONNEL N°2.

Si nous faisons l'hypothèse que la copolymérisation est due à l'homopolymérisation du complexe à transfert de charge formé entre les comonomères, nous pouvons écrire :



.../...

nous avons alors les relations :

$$2 f k_d |I| = 2 k_T |R'|^2 \quad (5)$$

$$K = \frac{|C|}{|AM| |AV|} \quad (6)$$

$$R_p = 2 k_3 |R'| |C| \quad (7)$$

de l'équation (5) on tire :

$$|R'| = \left( \frac{fk_d}{k_T} \right)^{1/2} |I|^{1/2}$$

d'où :

$$R_p = 2 k_3 K \left( \frac{fk_d}{k_T} \right)^{1/2} |I|^{1/2} |AM| |AV| \quad (8)$$

en posant :  $2k_3 K \left( \frac{fk_d}{k_T} \right)^{1/2} = A$  ;  $|AM| + |AV| = T$

$$|AM| = FT \quad |AV| = (1-F)T$$

L'équation (8) se met sous la forme :

$$R_p = A |I|^{1/2} T^2 F(1-F)$$

en dérivant par rapport à la fraction molaire d'anhydride maléique F,

$$\frac{\partial R_p}{\partial F} = A |I|^{1/2} T^2 (1-2F)$$

d'où :

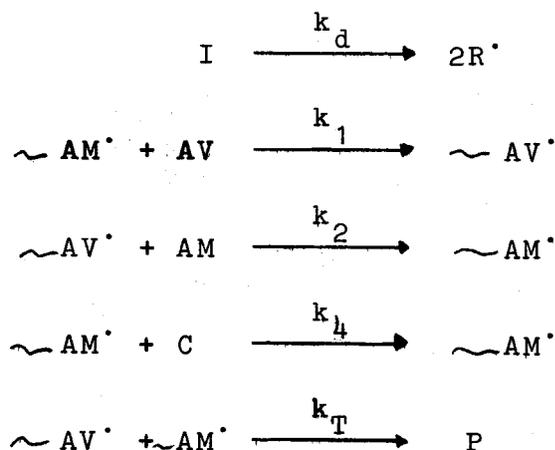
$$F_{\max} = 0,5$$

Comme dans le cas précédent la vitesse passe bien par un maximum mais celui-ci est encore indépendant de la concentration totale en comonomères. Ce schéma qui est celui proposé par SHANTAROVICH et ses collaborateurs (14,38) ne semble pas rendre compte de nos résultats expérimentaux.

.../...

IV SCHEMA REACTIONNEL N°3.

Le troisième mécanisme proposé est une combinaison partielle des deux premiers mécanismes, obtenu en introduisant dans le premier mécanisme une réaction de propagation par l'intermédiaire du complexe à transfert de charge; nous avons ainsi deux possibilités selon que le complexe à transfert de charge s'additionne à une chaîne terminée par un radical " anhydride maléique" ou par un radical "acétate de vinyle":

A) Première possibilité.

Nous avons les relations :

$$2 f k_d |\text{I}| = 2 k_T |\text{AV}^\bullet| |\text{AM}^\bullet| \quad (9)$$

$$k_1 |\text{AM}^\bullet| |\text{AV}| = k_2 |\text{AV}^\bullet| |\text{AM}| \quad (10)$$

$$\begin{aligned}
 \text{R}_p &= 2k_4 |\text{AM}^\bullet| |\text{C}| + k_1 |\text{AM}^\bullet| |\text{AV}| + \\
 &\quad k_2 |\text{AV}^\bullet| |\text{AM}| \quad (11)
 \end{aligned}$$

$$K = \frac{|\text{C}|}{|\text{AM}| |\text{AV}|} \quad (12)$$

On obtient à partir des équations (9) et (10) :

$$|\text{AM}^\bullet| = \left\{ \frac{f k_d k_2}{k_T k_1} \right\}^{1/2} |\text{I}|^{1/2} \left\{ \frac{|\text{AM}|}{|\text{AV}|} \right\}^{1/2}$$

.../...

$$\text{en posant : } 2 \left( \frac{f k_d k_2 k_4^2 K^2}{k_T k_1} \right)^{1/2} = A$$

$$\left( \frac{f k_d k_1 k_2}{k_T} \right)^{1/2} = B$$

$$|AM| + |AV| = T ; |AM| = FT ; |AV| = (1-F)T$$

L'équation (11) se met sous la forme :

$$R_p = |I|^{1/2} T \left\{ (F-F^2)^{1/2} (ATF+2B) \right\}$$

d'où

$$\frac{\partial R_p}{\partial F} = |I|^{1/2} T \left\{ F-F^2 \right\}^{-1/2} \left\{ \frac{1}{2} (1-2F)(ATF+2B) + AT(1-F)F \right\}$$

$$\text{si } F_1 \neq 0,1 \quad \frac{\partial R_p}{\partial F} = 0 \text{ implique :}$$

$$- 2ATF^2 + F(1,5AT - 2B) + B = 0$$

d'où :

$$F_{\max} = \frac{2B - 1,5AT \pm (2,25 A^2 T^2 + 4B^2 + 2ATB)^{1/2}}{- 4AT} \quad (13)$$

l'équation (13) peut se mettre sous la forme :

$$(14) \quad F_{\max} = 0,375 - \frac{B}{2A} x \pm \left\{ 0,14 + 0,25 \frac{B^2}{A^2} x^2 + \frac{1}{8} \frac{B}{A} x \right\}^{1/2}$$

$$\text{où } x = \frac{1}{T}$$

Nous obtenons dans ce schéma une relation du type  $F_{\max} = f(T)$  et nous allons vérifier si cette relation s'applique aux résultats expérimentaux. La courbe n°20 représente la variation de  $F_{\max}$  en fonction de  $1/T$ ; la relation obtenue est linéaire dans la zone étudiée.

Nous allons préciser l'équation (14) en calculant la valeur de la tangente à l'origine c'est à dire la valeur de

.../...

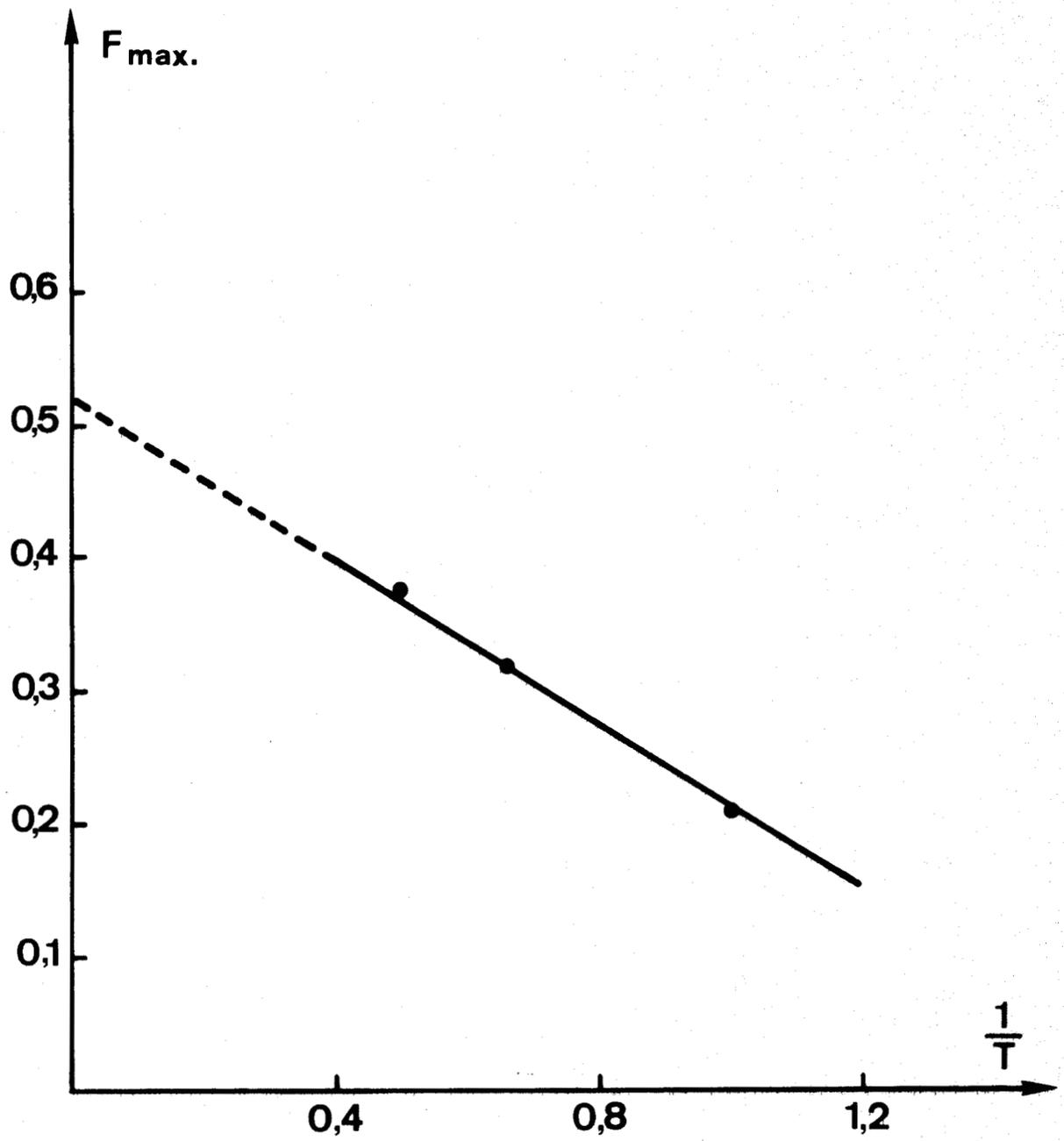


Fig. n° 20



$$\left( \frac{\partial F_{\max}}{\partial x} \right)_{x=0}$$

$$\frac{\partial F_{\max}}{\partial x} = -0,5d \pm \frac{1}{2} (0,5d^2x + \frac{1}{8}d)(0,14 + 0,25d^2x^2 + \frac{1}{8}dx)^{-1/2}$$

$$\left( \frac{\partial F_{\max}}{\partial x} \right)_{x=0} = -0,5d \pm \frac{1}{6}d < 0$$

$$\text{où } d = \frac{B}{A}$$

Si le schéma réactionnel rend compte des résultats expérimentaux l'équation (14) se met sous la forme :

$$(F_{\max}) = 0,375 - 0,5 dx + \left\{ 0,14 + 0,25d^2x^2 + \frac{1}{8}dx \right\}^{1/2} \quad (15)$$

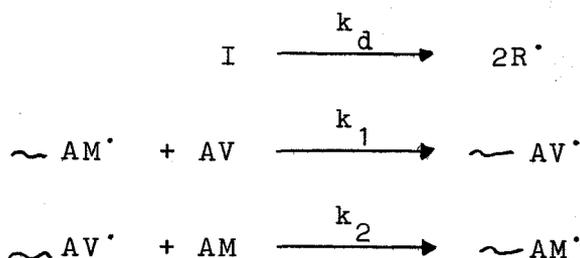
Dans ces conditions on obtient une équation paramétrique en  $d$  dont les limites sont :

$$(F_{\max})_{x=0} = 0,75$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} (F_{\max}) = 0,375$$

La courbe n°21 représente la variation de  $F_{\max}$  en fonction de  $x$  pour différentes valeurs du paramètre  $d$ . Nous remarquons que le schéma réactionnel rend compte du sens des variations de  $F_{\max}$  en fonction de la concentration totale  $T$ , mais, les valeurs trouvées ne semblent pas convenir.

B) deuxième possibilité.



.../...

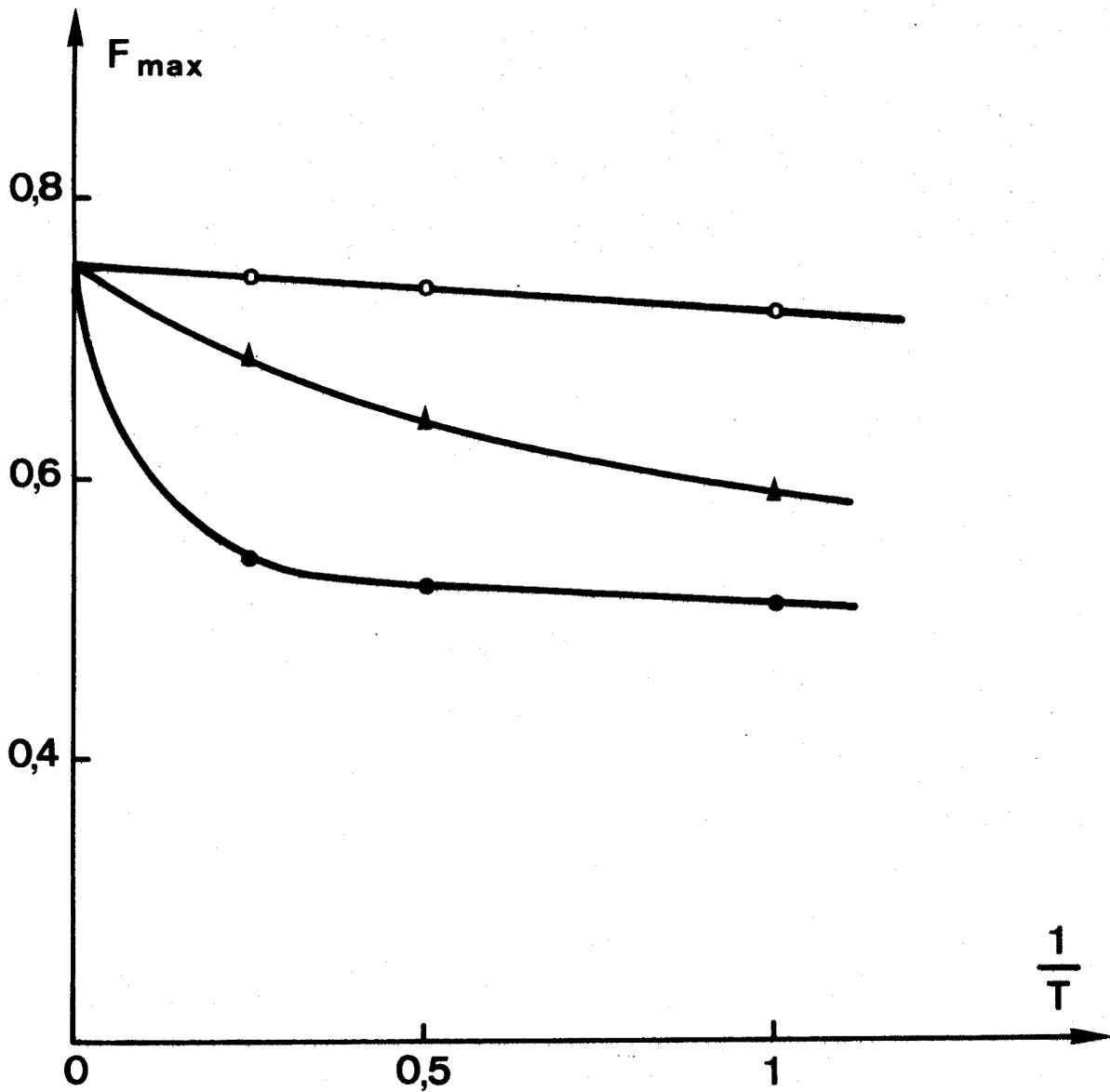
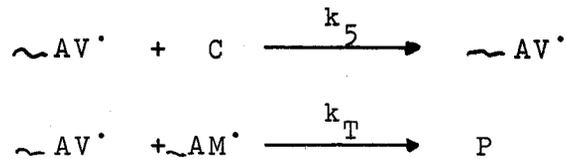


Fig. n° 21

o  $d = 0,1$     ▲  $d = 1$     ●  $d = 10$





Nous avons les relations :

$$2 f k_d |I| = 2 k_T |AM'| |AV'| \quad (16)$$

$$k_1 |AM'| |AV| = k_2 |AV'| |AM| \quad (17)$$

$$R_p = 2k_5 |AV'| |C| + k_1 |AM'| |AV| + k_2 |AV'| |AM| \quad (18)$$

de la même façon que précédemment en posant :

$$\begin{array}{l} \left\{ \frac{k_1 f k_d k_2}{k_T} \right\}^{1/2} = A \\ 2 \left\{ \frac{k_5^2 K^2 k_1 f k_d}{k_T k_2} \right\}^{1/2} = B \end{array}$$

$$|AM| + |AV| = T ; |AM| = FT ; |AV| = (1-F)T$$

on obtient :

$$R_p = |I|^{1/2} T \left[ \left\{ F-F^2 \right\}^{1/2} \left\{ 2A + BT(1-F) \right\} \right] \quad (19)$$

d'où :

$$\frac{\partial R_p}{\partial F} = |I|^{1/2} T \left[ 2BTF^2 - F(2,5BT + 2A) + A + \frac{BT}{2} \right] \left[ F-F^2 \right]^{-1/2}$$

si  $F \neq 0,1$ ;

$$F_{\max} = 0,625 + 0,5dx \pm \left\{ 0,14 + 0,25d^2x^2 + 0,125dx \right\}^{1/2} \quad (20)$$

$$\text{d'où : } \left( \frac{\partial F_{\max}}{\partial x} \right)_{x=0} = 0,5d \pm 0,33d > 0 ; d = \frac{A}{B}$$

.../...

Si le schéma réactionnel rend compte des résultats expérimentaux, l'équation (20) se met sous la forme :

$$F_{\max} = 0,625 + 0,5dx - (0,14 + 0,25d^2x^2 + 0,125dx)^{1/2} \quad (21)$$

On obtient une équation paramétrique en  $d$  dont les limites sont :

$$(F_{\max})_{x=0} = 0,25$$

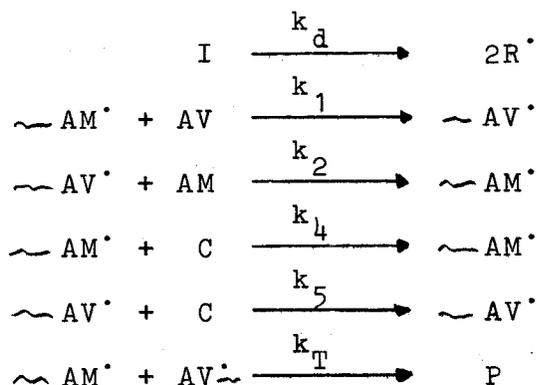
$$\lim_{x \rightarrow \infty} (F_{\max}) = 0,625$$

Le schéma réactionnel envisagé ne rend même pas compte qualitativement du sens de variation de  $F_{\max}$ .

Nous voyons que le fait d'introduire dans le mécanisme un facteur d'asymétrie ( complexe ne s'additionnant que sur l'une des deux espèces radicalaires présentes) ne permet pas d'expliquer le décalage de  $F_{\max}$  vers les faibles fractions molaires.

#### V SCHEMA REACTIONNEL N°4.

Dans ce mécanisme nous allons examiner la combinaison totale des deux premiers mécanismes étudiés; on aura donc :



.../...

nous avons les relations :

$$2 f k_d |I| = 2 k_T |AM^*| |AV^*| \quad (22)$$

$$k_1 |AM^*| |AV| = k_2 |AV^*| |AM| \quad (23)$$

$$R_p = k_1 |AM^*| |AV| + k_2 |AV^*| |AM| + 2k_5 |AV^*| |C| + 2k_4 |AM^*| |C| \quad (24)$$

des équations (22) et (23) on obtient :

$$|AM^*| = \left\{ \frac{f k_d k_2}{k_T k_1} \right\}^{1/2} |I| \left\{ \frac{|AM|}{|AV|} \right\}^{1/2}$$

$$|AV^*| = \left\{ \frac{f k_d k_1}{k_T k_2} \right\}^{1/2} |I| \left\{ \frac{|AV|}{|AM|} \right\}^{1/2}$$

en posant :

$$2 \left\{ \frac{f k_d k_2 k_1}{k_T} \right\}^{1/2} = A$$

$$2 \left\{ \frac{f k_d k_1 k_5^2 K^2}{k_T k_2} \right\}^{1/2} = B$$

$$2 \left\{ \frac{f k_d k_2 k_4^2 K^2}{k_T k_1} \right\}^{1/2} = C$$

$$|AM| + |AV| = T ; \quad |AM| = FT ; \quad |AV| = (1-F)T.$$

L'équation (24) se met sous la forme :

$$R_p = |I|^{1/2} \left\{ F - F^2 \right\}^{1/2} T \left\{ A + BT + FT(C-B) \right\} \quad (25)$$

.../...

d'où :

$$\frac{\partial R}{\partial F} = \left\{ F - F^2 \right\}^{-1/2} \left| I \right|^{1/2} T \left[ \frac{1}{2} (1 - 2F) \left\{ A + BT + FT(C - B) \right\} + (F - F^2) T (C - B) \right] \quad (26)$$

si  $F \neq 0, 1$  l'équation (26) s'annule pour :

$$- 2F^2 TD + F(1,5TD - E) + \frac{E}{2} = 0$$

$$\text{où } D = C - B \quad E = BT + A$$

soit pour :

$$F_{\max} = \frac{1,5}{4} - \frac{b}{4} - \frac{ax}{4} \pm \left\{ \frac{2,25}{16} + \frac{b^2}{16} + \frac{a^2 x^2}{16} + \frac{abx}{8} + \frac{b}{16} + \frac{ax}{16} \right\}^{1/2} \quad (27)$$

$$\text{où } a = \frac{A}{D} ; b = \frac{B}{D} ; x = \frac{1}{T}$$

Considérons la fonction obtenue en prenant le signe + dans (27) :

$$F_{\max} = \frac{1,5}{4} - \frac{b}{4} - \frac{ax}{4} + \left\{ \frac{2,25}{16} + \frac{b^2}{16} + \frac{a^2 x^2}{16} + \frac{abx}{8} + \frac{b}{16} + \frac{ax}{16} \right\}^{1/2} \quad (28)$$

Cette fonction varie entre les limites :

$$(F_{\max})_{x=0} = \frac{1,5}{4} - \frac{b}{4} + \left\{ \frac{2,25}{16} + \frac{b^2}{16} + \frac{b}{16} \right\}^{1/2}$$

$$(F_{\max})_{x \rightarrow \infty} = \frac{1,5}{4} - \frac{b}{4}$$

.../...

Nous allons calculer la valeur de  $\left(\frac{\partial F_{\max}}{\partial x}\right)_{x=0}$

$$\frac{\partial F_{\max}}{\partial x} = -\frac{a}{4} + \frac{1}{2} \left\{ \frac{2a^2x}{16} + \frac{ab}{8} + \frac{a}{16} \right\} \left\{ \frac{2,25}{16} + \frac{b^2}{16} + \frac{ax^2}{16} + \frac{abx}{8} + \frac{b}{16} + \frac{ax}{16} \right\}^{-1/2} \quad (29)$$

$$\left(\frac{\partial F_{\max}}{\partial x}\right)_{x=0} = -\frac{a}{4} + \frac{1}{2} \left\{ \frac{ab}{8} + \frac{a}{16} \right\} \left\{ \frac{2,25}{16} + \frac{b^2}{16} + \frac{b}{16} \right\}^{-1/2}$$

$$\text{Si } \frac{1,5}{4} - \frac{b}{4} > 0$$

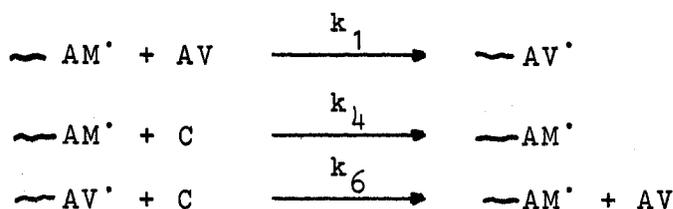
$$\text{et } \frac{a}{4} > \frac{1}{2} \left\{ \frac{ab}{8} + \frac{a}{16} \right\} \left\{ \frac{2,25}{16} + \frac{b^2}{16} + \frac{b}{16} \right\}^{-1/2}$$

le schéma réactionnel envisagé rend compte du sens de variation de  $F_{\max}$  en fonction de l'inverse de la concentration totale en comonomère. Des mesures de vitesse de copolymérisation et de composition des copolymères dans la zone de copolymérisation non alternée, pourraient nous fournir des résultats qui permettraient de valider ou d'infirmer le schéma réactionnel envisagé.

## VI SCHEMA REACTIONNEL N°5

Nous allons étudier le schéma réactionnel proposé par TSUCHIDA et TOMONO (5) dans le cas de la copolymérisation alternée du système 2 chloroethylvinyl-ether-anhydride maléique soit :

.../...



Nous avons la relation :

$$\begin{aligned}
 R_p &= k_1 |\text{AM}^{\cdot}| |\text{AV}| + 2k_4 |\text{AM}^{\cdot}| |\text{C}| + k_6 |\text{AV}^{\cdot}| |\text{C}| \\
 &= \left\{ 2k_4 |\text{AM}^{\cdot}| + k_6 |\text{AV}^{\cdot}| \right\} |\text{C}| + k_1 |\text{AM}^{\cdot}| |\text{AV}| \quad (30)
 \end{aligned}$$

en considérant que les expressions  $2k_4 |\text{AM}^{\cdot}| + k_6 |\text{AV}^{\cdot}|$  et  $k_1 |\text{AM}^{\cdot}|$  sont indépendantes de la concentration initiale en comonomères, l'équation (30) s'écrit :

$$R_p = A |\text{C}| + B |\text{AV}| \quad (31)$$

en posant :  $|\text{AM}| + |\text{AV}| = T$  ;  $|\text{AV}| = (1-F)T$  ;  $|\text{AM}| = FT$

$$K = \frac{|\text{C}|}{|\text{AM}| |\text{AV}|}$$



on obtient :

$$R_p = AKFT (1-F)T + B(1-F)T$$

d'où :

$$\frac{\partial R_p}{\partial F} = AKT^2 - 2FAKT^2 - BT$$

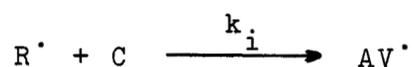
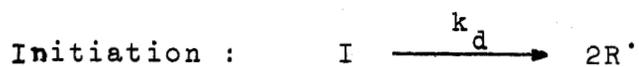
$$\text{et : } F_{\max} = 0,5 - \frac{B}{2AK} \times \frac{1}{T} \quad (32)$$

On obtient une relation linéaire entre  $F_{\max}$  et  $\frac{1}{T}$  ;

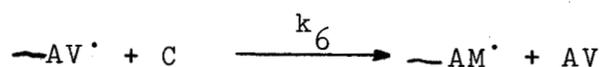
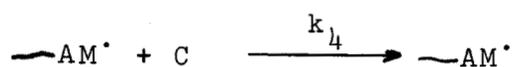
relation qui correspond bien aux résultats expérimentaux. TSUCHIDA et TOMONO (5) justifient leur approximation par le fait que le mécanisme de la copolymérisation comprend de nombreuses réactions de transfert et de terminaison; le

.../...

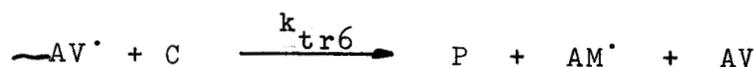
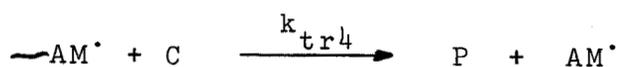
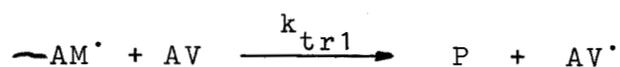
schéma réactionnel complet serait du type :



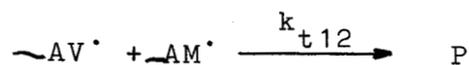
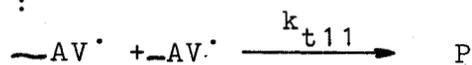
Propagation :



Transfert :



Terminaison :



On a les relations :

$$2fk_d |I| = 2k_{t11} |\text{AV}^\cdot|^2 + 2k_{t12} |\text{AV}^\cdot| |\text{AM}^\cdot| + 2k_{t22} |\text{AM}^\cdot|^2 \quad (33)$$

$$(k_1 + k_{tr1}) |\text{AM}^\cdot| |\text{AV}| = (k_6 + k_{tr6}) |\text{AV}^\cdot| |C| \quad (34)$$

$$K = \frac{|C|}{|\text{AM}^\cdot| |\text{AV}|}$$

A partir des équations (33) (34) et (35) on obtient :

.../...

$$\begin{aligned}
 |AM^{\cdot}| = (fk_d |I|)^{1/2} & \left[ k_{t22} + k_{t11} \left\{ \frac{k_1 + k_{tr1}}{k_6 + k_{tr6}} \cdot \frac{1}{K |AM|} \right\}^2 \right. \\
 & \left. + k_{t12} \left\{ \frac{k_1 + k_{tr1}}{k_6 + k_{tr6}} \cdot \frac{1}{K |AM|} \right\} \right]^{-1/2} \quad (36)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |AV^{\cdot}| = (fk_d |I|)^{1/2} & \left[ k_{t11} + k_{t12} \left\{ \frac{k_6 + k_{tr6}}{k_1 + k_{tr1}} K |AM| \right\} \right. \\
 & \left. + k_{t22} \left\{ \frac{k_6 + k_{tr6}}{k_1 + k_{tr1}} K |AM| \right\}^2 \right]^{-1/2} \quad (37)
 \end{aligned}$$

En considérant  $k_6 + k_{tr6} \gg k_1, k_4, k_{tr1}, k_{tr4}$ , les concentrations en radicaux  $AM^{\cdot}$  et  $AV^{\cdot}$  dépendent peu de la concentration en anhydride maléique du mélange réactionnel. La vitesse de copolymérisation est donnée par la relation :

$$\begin{aligned}
 R_p = k_1 |AM^{\cdot}| |AV| + 2k_4 |AM^{\cdot}| |C| + k_6 |AV^{\cdot}| |C| + k_{tr1} |AM^{\cdot}| |AV| \\
 + k_{tr4} |AM^{\cdot}| |C| + k_{tr6} |AV^{\cdot}| |C| \quad (38)
 \end{aligned}$$

L'équation (38) peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned}
 R_p = \left\{ (2k_4 + k_{tr4}) |AM^{\cdot}| + (k_6 + k_{tr6}) |AV^{\cdot}| \right\} C \\
 \left\{ (k_1 + k_{tr1}) |AM^{\cdot}| \right\} |AV| \quad (39)
 \end{aligned}$$

en posant :

$$(2k_4 + k_{tr4}) |AM^{\cdot}| + (k_6 + k_{tr6}) |AV^{\cdot}| = A$$

$$(k_1 + k_{tr1}) |AM^{\cdot}| = B$$

.../...

$$|AM| + |AV| = T \quad |AM| = FT \quad |AV| = (1-F)T$$

$$K = \frac{|C|}{|AM||AV|}$$

On obtient :

$$R_p = AKT^2(F-F^2) + BT(1-F) \quad (40)$$

d'où :

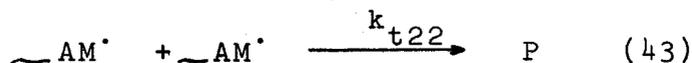
$$F_{\max} = 0,5 - \frac{B}{2AK} \cdot \frac{1}{T} \quad (41)$$

La relation obtenue est identique à la relation (32). Nous allons vérifier si l'approximation effectuée est justifiée ou non :

Si  $(k_6 + k_{tr6}) K |AM| \gg k_1, k_4, k_{tr1}, k_{tr4}$ , la concentration en radicaux " anhydride maléique " donnée par la relation (36) dépend peu de la concentration en anhydride maléique du mélange réactionnel. Par contre la concentration en radicaux " acétate de vinyle " en dépend (équation 37). Si la réaction de terminaison croisée est prédominante par rapport aux autres réactions de terminaison l'équation (37) devient :

$$|AV'| = \left\{ f k_d |I| \right\}^{1/2} \left\{ k_{t12} \left( \frac{k_6 + k_{tr6}}{k_1 + k_{tr1}} \right) K |AM| \right\}^{-1/2} \quad (42)$$

et dans ces conditions la relation (40) n'est plus vérifiée. Si la réaction de terminaison du type :



est prédominante par rapport aux autres équations de terminaison, l'équation (37) se met sous la forme :

.../...

$$|AV'| = \left\{ f k_d |I| \right\}^{1/2} \left\{ k_{t22} \left( \frac{k_6 + k_{tr6}}{k_1 + k_{tr1}} \cdot K |AM| \right)^2 \right\}^{-1/2} \quad (44)$$

soit :

$$|AV'| = \left\{ f k_d |I| \right\}^{1/2} \left[ \frac{D}{|AM|} \right] \quad (45)$$

$$\text{où } D = \left[ k_{t22} \left\{ \frac{k_6 + k_{tr6}}{k_1 + k_{tr1}} K \right\}^2 \right]^{-1/2}$$

et dans ces conditions la relation (40) est bien vérifiée.

Ce n'est donc qu'en admettant l'hypothèse supplémentaire de la prédominance de la réaction de terminaison (43) que les calculs de TSUCHIDA et Coll permettent d'expliquer la variation du maximum de la vitesse de copolymérisation en fonction de l'inverse de la concentration totale en comonomères.

Dans notre cas cela revient à admettre que deux radicaux anhydride maléique se recombinent facilement ensemble. Cette réaction de terminaison peut se faire soit par recombinaison, soit par disproportionnement. Nous pensons que cette seconde possibilité est plus probable. Les spectres UV des polymères obtenus révèlent d'ailleurs la présence de doubles liaisons absorbant à la même longueur d'onde que l'anhydride maléique monomère.

## VII CONCLUSION.

Des différents mécanismes envisagés, deux semblent rendre compte des résultats expérimentaux exposés précédemment. Cependant dans ces deux cas, des expériences supplémentaires sont nécessaires pour confirmer ou infirmer les schémas réactionnels correspondants.

Le schéma réactionnel n°4 nécessite une étude de la copolymérisation dans la zone de copolymérisation non alternée.

Le schéma réactionnel n°5 nécessite une étude structurale détaillée du copolymère obtenu.

.../...

C O N C L U S I O N

Dans le but d'étudier le mécanisme détaillé de la copolymérisation de l'anhydride maléique et de l'acétate de vinyle, nous avons été amenés à mettre au point une méthode d'étude des complexes à transfert de charge en tenant compte du fait que le solvant peut éventuellement lui aussi donner un complexe avec l'accepteur d'électrons.

Ensuite, à partir des résultats expérimentaux de copolymérisation alternée, nous avons discuté la validité de quelques mécanismes possibles en tenant compte du comportement particulier de l'anhydride maléique.

Cependant il faut bien dire que nous ne sommes pas pleinement satisfaits. Cet état d'esprit nous a amené à considérer le problème d'un tout autre point de vue : lorsque la fraction molaire en anhydride maléique dans le mélange de départ varie, la constante diélectrique du milieu varie très sensiblement. Dans ces conditions il faut considérer la variation des deux constantes  $K_1$  et  $K_2$  de stabilité des complexes à transfert de charge AM/AV et AM/solvant en fonction de la constante diélectrique du milieu. Il est alors possible de calculer les concentrations respectives des deux complexes. Des calculs fondés sur des approximations grossières mais réalistes nous montrent que la concentration maximale en complexe entre comonomères est obtenue pour une fraction molaire en anhydride maléique inférieure à 0,5.

La suite de nos travaux sera consacrée pour une part à préciser l'influence de la variation de la constante diélectrique du milieu et en tenir compte dans chacun des mécanismes proposés au chapitre précédent; d'autre part nous avons l'intention d'étudier en détail les copolymérisations conduisant à des copolymères non alternés.

## B I B L I O G R A P H I E

- 1) C.C.PRICE, T.ALFREY.  
J.Polymer.Sci. (1946),1, 83.
- 2) C.WALLING, E.R.BRIGGS, K.B.WOLFSTIRN, F.R.MAYO.  
J.Amer.Chem.Soc. (1948), 70, 1537.
- 3) P.D.BARTLETT, K.NOZAKI.  
J.Amer.Chem.Soc. (1946),68, 1495.
- 4) T.KOKUBO, S.IWATSUKI, Y.YAMASHITA.  
Macromolecules (1968),1, 482.
- 5) E.TSUCHIDA, T.TOMONO.  
Makromol.Chem. (1971), 141, 265-298.
- 6) E.TSUCHIDA, T.TOMONO, H.SANO.  
Makromol.Chem. (1972), 151, 245-264.
- 7) M.C.DE WILDE, G.SMETS.  
J.Polymer.Sci. (1950), 253.
- 8) H.A.BENESSI, J.H.HILDEBRAND.  
J.Amer.Chem.Soc. (1949), 71, 2703.
- 9) R.L.SCOTT.  
Rec.Trav.Chim. (1956), 75, 787.
- 10) M.W.HANNA, A.L.ASHBAUGH.  
J.Phys.Chem. (1964), 68, 811.
- 11) C.CAZE, C.LOUCHEUX.  
J.Makromol.Sci.Chem. (1973), A7, 991-1005.

.../...

- 12) M.MATSUDA, K.ABE.  
J.Chem.Soc. Japan, Ind.Chem.Sect.  
( Kogyo Kagaku Zasshi) (1968), 71, 425.
- 13) E.R.GARRETT, R.L.GUILE.  
J.Amer.Chem.Soc. (1953), 75, 3958-60.
- 14) P.S.SHANTOROVICH, L.N.SOSNOVSKAYA.  
Izv.Akad.Nauk. SSSR. Serie Khimi (1970), 2, 358-362.
- 15) J.L.LANG, W.A.PALEVICH, H.D.CLAREY.  
J.Polymer.Sci. (1961), 55, 31.
- 16) B.LUSTIG, H.WACHTEL.  
Biochem.Z. (1938), 298, 330.
- 17) P.D.BARTLETT, K.NOZAKI.  
J.Amer.Chem.Soc. (1946), 68, 1495.
- 18) R.M.JOSHI.  
Makromol.Chem. (1962), 53, 33-45.
- 19) D.BRYCE-SMITH, A.GILBERT, B.VICKERY.  
Chem.Ind. (London) (1962), 2060-61.
- 20) V.I.STENBERG, R.J.PERKINS.  
J.Org.Chem. (1962), 27, 4111.
- 21) J.L.LANG, W.A.PALEVICH, H.D.CLAREY.  
J.Polymer.Sci. Pt A1, (1963), 1123-36.
- 22) ESSO Research. Brit. 933, 102.
- 23) C.N.R.S. BF 1400, 556.
- 24) Farbwerke Hoechst.A.G. Ger 1, 162, 083.

.../...

- 25) J.L.LANG, W.A.PAVELICH. U.S. 3, 186, 972 (C.L. 260-784).
- 26) Z.RACISZEWSKI.  
Chem.Ind. (London) (1966), 10, 418-19.
- 27) Z.RACISZEWSKI.  
J.Chem.Soc. B. (1967), 12, 1253-8.
- 28) S.D.HAMANN.  
Aust. J. Chem. (1967), 4, 605-9
- 29) S.D.HAMANN  
J.Polymer.Sci. Part.A1. (1967), 5, 2939-41.
- 30) L.V.BABARE, A.N.DREMIN, A.N.MIKHAILOV, V.V.YAKOVLEN.  
Vysokomol.Soedin. Ser B (1967), 8, 642-4.
- 31) BARKALOV, ADADUROV, A.DREMIN, GOL'DANSKÜ, IGNATOVICH, MIKHAILOV, TAL'ROZE, YAMPOLSKÜ.  
J.Polymer. Sci. Part C (1967), 5, 2597-600.
- 32) V.M.ZHAROV, KAPUSTYAN, A.A.EMIKOLOPYAN.  
Dokl. Akad. Nauk.SSSR (1968), 3, 627-8.
- 33) I.M.PAPISOV, E.S.GARINA, W.A.KABANOV, W.A.KARGIN  
Vysokomol.Soedin.B11 (1969), 614.
- 34) D.BRAUN, I.A.AZIZ EL SAYED, J.POMAKIS.  
Makromol.Chem. (1969), 124, 249.
- 35) I.SHOPOV.  
Makromol.Chem. (1970), 137, 293.
- 36) H.ZWEIFEL, J.LOLIGER, T.VOLKER.  
Makromol.Chem. (1972), 153, 125

.../...

- 37) K.SHIMA, Y.KAKUI, M.KINOSHITA, M.IMOTO.  
Makromol.Chem. (1972), 154, 247-253.
- 38) P.S SHANTAROVICH, L.N.SOSNOVSKAYA, T.P.POTAPOVA.  
Dokl. Akad. Nauk. SSSR (1970), 1, 100-102.
- 39) T.KOKUBO, S.IWATSUKI, Y.YAMASHITA  
Makromol.Chem. (1969), 123, 256-264.
- 40) G.B.BUTLER, J.T.BADGETT, M.SHARABASH.  
J.Macromol.Sci. A4, (1970), 1, 51-63.
- 41) M.L.HALLENSLEBEN.  
European Polymer. J. (1973), 9, 227-231.
- 42) N.L.ZUTTY, C.W.WILSON, G.H.POTTER, D.C.PRIEST,  
C.J.WHITWORTH.  
J.Polymer.Sci. A (1965), 3, 2781-2799.
- 43) W.G.BARB.  
Proc.Roy.Soc. London. A212 (1952), 66, 177-192.
- 44) S.N.NOVIKOV, L.I.DANILINA, A.N.PRAVEDNIKOV.  
Vysokomol. Soyed A 12 (1970), 8, 1751-1755.
- 45) B.TURCSANYI, F.TÜDÖS, J.LADIK  
European Polymer J. (1970), 6, 1321-1329.
- 46) M.L.HALLENSLEBEN.  
Makromol.Chem. (1971), 144, 267-281.
- 47) M.L.HALLENSLEBEN, I.LUMME.  
Makromol.Chem.(1971), 144, 261-266.
- 48) H.INOUE, T.OTSU.  
Makromol.Chem. (1972), 153, 21-36.

.../...

- 49) A.CARDON, E.J.GOETHALS.  
J.Macromol.Sci. A5 (1971), 6, 1021-1029.
- 50) C.CAZE, J.C.DECROIX, C.LOUCHEUX, A.NICCO.  
Bull.Soc.Chim.France. (sous presse).
- 51) L.J.BELLAMY.  
The infrared Spectra of complex molecules.  
Methven (New York) (1958).
- 52) G.C.LEVY, G.L.NELSON.  
Carbon 13 Nuclear Magnetic Resonance for organic  
Chemistry. Wiley Interscience (1972).
- 53) BAMFORD, BARB, JENKINS, ONYON.  
The kinetics of vinyl polymerization by radical  
mechanisms. Butterworths scientific Publications.  
London. (1958).
- 54) J.C.BEVINGTON.  
Trans-Faraday.Soc. (1955), 51, 1392.
- 55) L.M.ARNETT, J.H.PETERSON.  
J.Amer.Chem.Soc. (1952), 74, 2031.

