

# POLYMÉRISATION ET COPOLYMÉRISATION RADIOCHIMIQUE DU BROMURE DE VINYLE

A. CHAPIRO et Z. MANKOWSKI

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire sous Rayonnement C.N.R.S.  
94320 Thiais, France

(Received 19 January 1982)

**Résumé**—On a étudié la cinétique de la polymérisation radiochimique du bromure de vinyle (Br V) en masse et en solution dans l'acétonitrile ainsi que sa copolymérisation avec l'acrylonitrile. Toutes ces réactions se déroulent en milieu précipitant. En masse, les courbes de conversion sont faiblement accélérées et l'ordre par rapport à la vitesse d'amorçage est de 0.78. La masse moléculaire du polymère formé était comprise entre 110.000 et 120.000; elle variait très peu avec la vitesse d'amorçage. Ce fait ainsi que les très grandes valeurs calculées pour le rendement radiolytique de l'amorçage indiquent un transfert de chaîne élevé au monomère.

L'acétonitrile provoque une diminution de la vitesse et l'apparition de courbes de conversion auto-retardées. On admet que cet effet est dû à la formation d'un radical peu réactif résultant de l'addition d'une chaîne croissante sur la fonction nitrile. La vitesse de copolymérisation du Br V avec l'acrylonitrile présente un minimum pour le mélange renfermant une fraction molaire de 0.88 de Br V. On a déterminé les rapports de réactivité et les solubilités des différents copolymères obtenus.

## I. INTRODUCTION

Bien que le bromure de vinyle et son polymère soient connus depuis le 19e siècle [1] peu d'études ont été consacrées à ce sujet. Un article de mise au point [1] signale la plupart des travaux parus à ce jour. On sait d'après ces travaux que le poly(bromure de vinyle) est insoluble dans son monomère; la polymérisation en masse s'effectue donc en milieu précipitant et les caractères cinétiques de la réaction sont semblables à ceux de la polymérisation du chlorure de vinyle.

Dans le présent travail nous avons étudié la polymérisation radiochimique du bromure de vinyle en masse et en solution dans l'acétonitrile et nous avons examiné sa copolymérisation avec l'acrylonitrile.

## II. CONDITIONS EXPERIMENTALES

### 1. Réactifs

Le bromure de vinyle (Ethyl Corporation, Bâton Rouge, Louisiane, U.S.A.) est stocké dans une bouteille en acier inoxydable, d'où il est prélevé directement par distillation à la pression atmosphérique ( $T_{et} = 15,8^\circ$ ) et condensé dans un ballon taré. L'acrylonitrile (Société Ugilor) est distillé deux fois à la pression atmosphérique ( $T_{et} = 78^\circ$ ) et stocké à basse température. La cyclohexanone et l'acétonitrile, produits "R.P." de Prolabo et tous les autres solvants ont été distillés avant utilisation.

### 2. Conduite des expériences

Des quantités déterminées de bromure de vinyle, ou du mélange monomère-solvant, d'un volume total de 5 à 6 ml étaient introduites dans un ballon. Celui-ci était fixé sur un appareil de remplissage à trois branches et son contenu dégazé sous vide après congélation. Le monomère pur ou le mélange étaient ensuite distillés dans un piège intermédiaire puis fondus, homogénéisés et transvasés dans un dilatomètre préalablement calibré. Après congélation dans l'azote liquide, le dilatomètre était scellé sous le vide d'une

pompe à diffusion de mercure ( $10^{-4}$  mm Hg). Toutes ces opérations étaient effectuées à l'abri de la lumière. Ensuite le dilatomètre était irradié à l'aide des rayons  $\gamma$  d'une source de cobalt-60 sous des intensités de 10, 23.5 et 101 rad  $mn^{-1}$ . La chute du ménisque dans le capillaire, due à la polymérisation, était mesurée avec un cathétomètre. Pour cela le dilatomètre préalablement irradié à  $20^\circ$  pendant un temps variable (entre 15 et 60 mn) était placé dans un thermostat maintenu à une température constante de  $23^\circ$ . Le temps de la mesure était de 30 mn environ. Puis le dilatomètre était de nouveau irradié, mesuré et ainsi de suite. Pendant la nuit et pendant les fins de semaines le dilatomètre était placé dans le thermostat à  $23^\circ$ . On étudiait la post-polymérisation pendant ces périodes de repos. A la fin de l'expérience le dilatomètre était ouvert et son contenu versé dans le méthanol. Le polymère séparé sous forme de poudre fine était lavé au méthanol, séché sous vide jusqu'à poids constant et pesé.

La conversion était calculée à partir de la contraction du milieu réactionnel en prenant pour densités du monomère et du polymère les valeurs suivantes [2]:

$$d_{\text{monomère}} = 1.51$$

$$d_{\text{polymère}} = 2.075$$

La conversion finale, déduite du poids de polymère formé, était comparée à la valeur correspondante déduite de la dilatométrie. Ces deux valeurs différaient au plus de  $5^\circ$ .

### 3. Indices de viscosité limite

Les viscosités des solutions de poly(bromure de vinyle) dans la cyclohexanone étaient mesurées à  $25^\circ$  à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbelohde. Pour chaque échantillon on déterminait les viscosités relatives de 5 solutions dont les concentrations variaient de  $4 \times 10^{-2}$  à  $3 \times 10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup>. Les masses moléculaires moyennes  $\bar{M}_n$  étaient déduites des indices de viscosité limite à l'aide de la formule [3]:

$$[\eta] = 3.28 \times 10^{-2} \times \bar{M}_n^{0.55} : [\eta] - \text{cm}^3 \times \text{g}^{-1}$$

Cette formule a été établie pour des fractions de poly(bromure de vinyle). Les valeurs des masses moléculaires moyennes qu'on obtient pour les polymères non-fractionnés sont donc entachées d'une certaine erreur.

Le rendement radiolytique de l'amorçage  $G_{am}$  était calculé à l'aide de la relation:

$$G_{am} = \frac{P \cdot N \cdot 100}{P_{in} \cdot M_n \cdot D} \quad (I)$$

où  $P$  est le poids de polymère formé pour la dose  $D$  (exprimée en eV) dans  $P_{in}$  grammes du mélange.  $N$  est le nombre d'Avogadro. On admet que la réaction de terminaison se fait par un processus monomoléculaire.

#### 4. Détermination de la composition des copolymères

Les dosages élémentaires de C, H, N et Br étaient effectués par le Service de Microanalyse du C.N.R.S. à Verrières, sur les copolymères en poudre.

#### 5. Gonflement des films de poly(bromure de vinyle)

Des films ont été préparés en évaporant une solution de poly(bromure de vinyle) à 0,5% dans le tétrahydrofurane à la surface d'un bain de mercure. Ces films étaient soumis à une extraction prolongée par le méthanol. Des films séchés à poids constant ( $P$ ) étaient plongés dans un tube renfermant soit le monomère soit un solvant et placés dans un thermostat. Le poids du film gonflé ( $P_g$ ) était déterminé à intervalles de temps définis ( $t$ ). Pour cela le film était rapidement extrait du liquide, essuyé entre deux feuilles de papier filtre et pesé dans un vase à tarer bouché. Les films doivent être traités avec extrême précaution car ils sont très fragiles et cassants. Le taux de gonflement ( $T_g$ ) au temps ( $t$ ) est donné par la relation:

$$T_g = \frac{P_g - P}{P} \times 100$$

#### 6. Mesures des indices de réfraction de mélanges binaires

Le but de cette étude était de déceler et de caractériser des complexes d'associations entre le bromure de vinyle et un solvant. Étant donné la grande volatilité du bromure de vinyle nous avons remplacé ce dernier par son homologue saturé: le bromure d'éthyle. Les indices de réfraction ( $n$ ) des mélanges: bromure d'éthyle-acrylonitrile et bromure d'éthyle-acétonitrile à différentes compositions étaient mesurés à 25° à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe.

#### 7. Mesures de solubilité des copolymères

Des tubes contenant les solutions des copolymères dans le diméthylformamide étaient placés dans un thermostat à 20°. Le précipitant était progressivement ajouté à l'aide d'une micropipette. Les valeurs des  $\gamma$  (concentrations limites correspondant à l'apparition du lichen persistant) étaient déterminées pour une concentration initiale de 0,5% du polymère. Les  $\gamma$  de précipitation sont définis par la relation:

$$\gamma = \frac{V_p}{V_p + V_s}$$

(où  $V_p$  est le volume de précipitant et  $V_s$  le volume de solvant).

### III. RESULTATS

#### 1. Associations du bromure de vinyle

Le caractère polaire du bromure de vinyle est à l'origine de l'existence d'associations moléculaires par interaction dipolaire entre les molécules de monomère ou entre celles du monomère et d'un solvant [4]. A l'état liquide on observe surtout des associations comprenant deux molécules [5]. De telles associations sont connues dans les nitriles [6].

Nous avons cherché à mettre en évidence des associations entre le bromure d'éthyle et des nitriles par des mesures d'indices de réfraction. La Fig. 1 représente la variation du carré de l'indice de réfraction

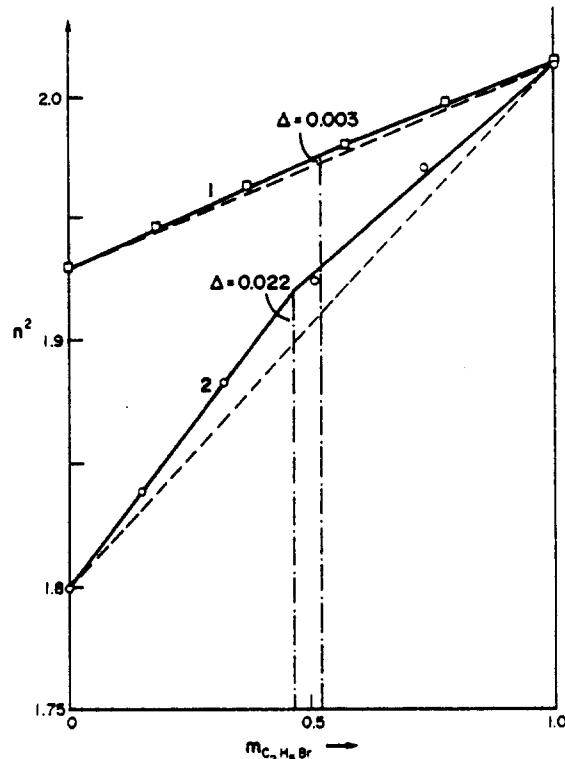


Fig. 1. Variation des carrés des indices de réfraction des mélanges binaires avec le bromure d'éthyle en fonction de la fraction molaire des composants. (Température 25°). Courbe 1: acrylonitrile; courbe 2: acétonitrile.

( $n^2$ ) en fonction de la fraction molaire de bromure d'éthyle ( $m_{C_2H_5Br}$ ) dans l'acrylonitrile (courbe 1) et dans l'acétonitrile (courbe 2) à 25°. L'apparition d'une cassure sur la courbe indique la présence d'un complexe d'association. On peut caractériser l'importance de la fluctuation d'indice mise en jeu par la différence des ordonnées au point de cassure ( $\Delta$ ) entre la valeur expérimentale de  $n^2$  et l'ordonnée de la droite (en tirets) qui relie les valeurs  $n^2$  des deux composants seuls. On voit que la valeur de  $\Delta$  est plus élevée en présence d'acétonitrile ( $\Delta = 0,022$ ) que d'acrylonitrile ( $\Delta = 0,003$ ). On peut encore noter que la cassure sur les courbes des indices de réfraction s'observe au voisinage de la composition équimoléculaire. Il est probable que le bromure de vinyle forme des complexes d'association analogues à ceux du bromure d'éthyle.

#### 2. Polymérisation du bromure de vinyle en masse

*Courbes de conversion.* La Fig. 2 représente les courbes de conversion de la polymérisation du bromure de vinyle pur à 20° sous trois intensités de rayons gamma: 10, 23,5 et 101,3 rad mn<sup>-1</sup>. On voit que toutes les courbes sont auto-accélérées, comme cela avait déjà été observé par Burnett et coll. [7] dans la polymérisation thermique de ce monomère, amorcée par le 2,2'-azobisisobutyronitrile. La représentation des courbes de conversion en coordonnées bilogarithmiques donne des droites dont les pentes " $\beta$ " (coefficients d'auto-accélération) sont rassemblées dans le Tableau 1. On voit que les valeurs de  $\beta$  sont supérieures à 1,0.  $\beta$  est de 1,3 à 10 et à 23,5 rad mn<sup>-1</sup> et sa valeur tombe à 1,15 à la plus forte intensité. Le

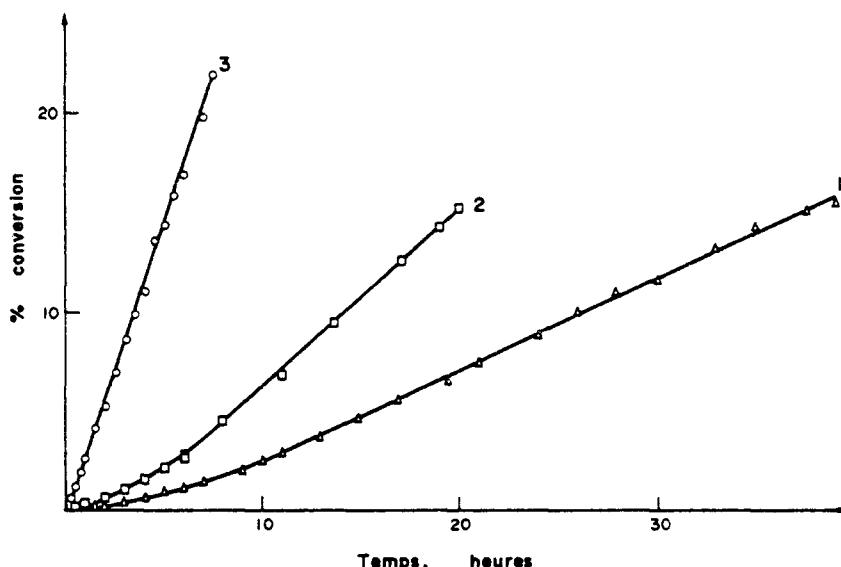


Fig. 2. Courbes de conversion de la polymérisation du bromure de vinyle en masse à 20° à différentes intensités des rayons gamma. 1:  $I = 10 \text{ rad mn}^{-1}$ ; 2:  $I = 23.5 \text{ rad mn}^{-1}$ ; 3:  $I = 101.3 \text{ rad mn}^{-1}$ .

poly(bromure de vinyle) précipite sous forme d'une poudre blanche qui se colore en violet après exposition à la lumière. Les polymères conservés à l'abri de la lumière restent blancs.

*Influence de l'intensité des rayons gamma.* La Fig. 3 représente, en coordonnées bilogarithmiques, la variation des vitesses de polymérisation en fonction de l'intensité du rayonnement. Les expériences ont été effectuées entre 10 et 101,3 rad  $\text{mn}^{-1}$  à 20°. Les vitesses pseudostationnaires ( $V_{st}$ ) ont été déduites des portions linéaires des courbes de conversion entre 5 et 10%. On obtient ainsi une droite dont la pente  $\alpha = 0.78$ .  $\alpha$  est l'exposant de l'intensité dans la relation:  $V$  (vitesse) =  $KI^\alpha$ .

*Masses moléculaires, rendements radiolytiques d'amorçage et constante de transfert.* Les valeurs des masses moléculaires des polymères ( $\bar{M}_n$ ) rassemblées dans le Tableau 1 montrent que l'intensité du rayonnement n'a qu'une très faible influence sur ces masses. Les rendements radiolytiques d'amorçage ( $G_{am}$ ) calculés à partir des ces résultats à l'aide de la relation 1 sont anormalement élevés. Ces deux résultats indiquent l'existence d'un important transfert de chaîne

au monomère comme dans le cas du chlorure de vinyle. A partir de ces données nous avons calculé la "constante de transfert". On trouve ainsi:  $C_{tr}$  à 20° =  $7,75 \times 10^{-4}$ . A titre de comparaison rappelons que la constante de transfert dans la polymérisation du chlorure de vinyle en masse à 30° est de  $C_{tr} = 6,25 \times 10^{-4}$  [8].

*Post-polymérisation du bromure de vinyle.* La post-polymérisation est due aux radicaux de longue durée de vie, piégés au sein du polymère précipité. Nous avons étudié la post-polymérisation à différentes conversions en polymère. Les tubes irradiés étaient maintenus à l'obscurité pendant des périodes variables dans un bain thermostaté à 23°. Quelques résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2. On peut voir que quel que soit le taux de conversion initial, l'intensité et le temps de stockage, la post-polymérisation du bromure de vinyle en masse est extrêmement faible.

*Gonflement des films de poly(bromure de vinyle) dans le monomère et dans quelques solvants.* Le gonflement du polymère par son monomère joue un rôle important dans les polymérisations en milieu précipitant. Le

Tableau 1. Valeurs des coefficients d'auto-accélération " $\beta$ " des masses moléculaires " $\bar{M}_n$ " et des rendements radiolytiques d'amorçage " $G_{am}$ " observés dans différents systèmes

Système	$I$ rad $\text{mn}^{-1}$	$\beta$	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	$G_{am}$
Bromure de vinyle en masse	10,0	1,30	1,2	54,8
Bromure de vinyle en masse	23,5	1,30	1,185	46,6
Bromure de vinyle en masse	101,3	1,15	1,106	39,4
Bromure de vinyle 89,9 mole%-acrylonitrile 10,2 mole%	23,5	1,30		
Bromure de vinyle 79,7 mole%-acrylonitrile 20,3 mole%	23,5	1,25		
Bromure de vinyle 57,5 mole%-acrylonitrile 42,5 mole%	23,5	1,20		
Bromure de vinyle 37,4 mole%-acrylonitrile 62,6 mole%	23,5	1,10		
Bromure de vinyle 21,3 mole%-acrylonitrile 78,7 mole%	23,5	1,15		
Bromure de vinyle 0 mole%-acrylonitrile 100 mole%	23,5	1,30		
Bromure de vinyle 100 mole%-acetonitrile 0 mole%	23,5	1,30	1,185	46,6
Bromure de vinyle 75,5 mole%-acetonitrile 24,5 mole%	23,5	1,0	1,214	3,9
Bromure de vinyle 58,1 mole%-acetonitrile 41,9 mole%	23,5	0,58	1,179	2,0
Bromure de vinyle 33,6 mole%-acetonitrile 66,4 mole%	23,5	0,58	0,901	1,7

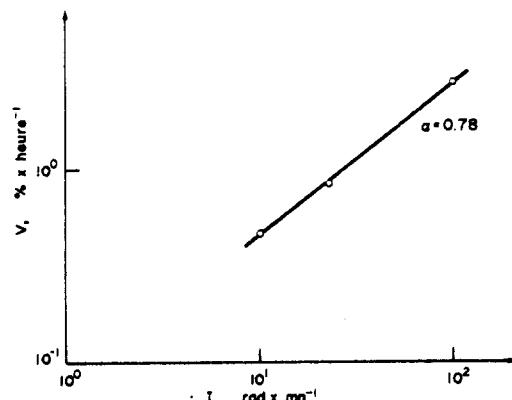


Fig. 3. Diagramme bilogarithmique de la variation des vitesses de polymérisation du bromure de vinyle en fonction de l'intensité des rayons gamma.  $V_u$ , "vitesse pseudo-stationnaire" mesurée entre 5 et 10% de conversion dans la partie linéaire des courbes de conversion. Température 20°.

fait que le poly(bromure de vinyle) précipite en poudre fine au cours de sa formation laisse supposer un faible gonflement dans le monomère. Les résultats du Tableau 3 montrent que le polymère gonfle de façon non négligeable dans les trois composés étudiés et que le gonflement correspond à l'adsorption de 0,3 à 0,45 molécules de solvant par motif de monomère. Rappelons que le gonflement d'un film de poly(acrylonitrile) dans son monomère est beaucoup plus faible, 0,14 molécule par motif monomère [6].

### 3. Polymérisation du bromure de vinyle en présence d'acétonitrile

*Courbes de conversion.* L'acétonitrile est un précipitant du poly(bromure de vinyle) aussi la polymérisation se déroule-t-elle en milieu précipitant comme dans le monomère pur. La Fig. 4 montre quelques courbes de conversion obtenues à 20°. On voit que l'autoaccélération disparaît lorsqu'on dilue le monomère dans ce solvant (voir aussi le Tableau 1). On observe par ailleurs un ralentissement de la réaction après une certaine conversion. Cet effet est plus nettement illustré sur la Fig. 5 qui est une représentation des courbes précédentes en coordonnées bilogarithmiques. Les pentes des courbes obtenues sont inférieures à 1 lorsque la concentration de l'acétonitrile dépasse 25% (courbes auto-retardées). Les valeurs des coefficients " $\beta$ " correspondants sont rassemblées dans le Tableau 1.

*Variation des vitesses de polymérisation et des masses moléculaires des polymères en fonction de la concentration du monomère.* La Fig. 6 représente la variation des vitesses instantanées mesurées à trois conversions: 0,75% (courbe 1); 1% (courbe 2) et 3% (courbe 3) en fonction de la concentration du bromure de vinyle. On voit que l'addition de petites quantités d'acétonitrile produit une importante diminution des vitesses. Les trois courbes se coupent à la concentration 24,5% d'acétonitrile pour laquelle  $\beta = 1$  (voir Tableau 1). Les masses moléculaires des polymères obtenus sont rassemblées dans le Tableau 1. Ces masses varient très peu. Au contraire, les rendements radiolytiques de l'amorçage  $G_{am}$  sont beaucoup plus petits et ont des valeurs plus normales qu'en masse.

Tableau 2. Post-polymérisation à 23° pour différents taux de conversion initiaux (à 20°) du bromure de vinyle et de différents mélanges

Tableau 3. Gonflement des films de poly(bromure de vinyle) à 23°

Agent de gonflement	Temps de gonflement (hr)	Taux de gonflement (% en poids)	Nombre de molécules d'agent de gonflement absorbées par motif de bromure de vinyle
Bromure de vinyle	24	34,2	0,34
	95	36,6	0,37
	24	21,9	0,44
Acrylonitrile	48	22,5	0,45
	72	22,8	0,46
Acétonitrile	4	11,8	0,31
	24	12,9	0,34

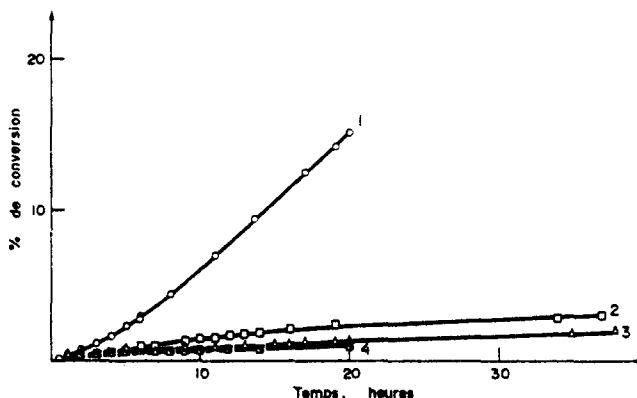


Fig. 4. Courbes de conversion de la polymérisation du bromure de vinyle en solution dans l'acétonitrile. Température 20°;  $I = 23,5 \text{ rad mn}^{-1}$ . 1: bromure de vinyle pur; 2: 24,5 mol% d'acétonitrile; 3: 41,9 mol% d'acétonitrile; 4: 66,4 mol% d'acétonitrile.

*Post-polymérisation.* Quelques résultats, rassemblés dans le Tableau 2 montrent que la post-polymérisation est pratiquement inexiste dans ce système.

#### 4. Copolymérisation du bromure de vinyle avec l'acrylonitrile en masse

*Courbes de conversion.* La copolymérisation a été conduite en masse à 20°. Ces deux monomères sont des précipitants pour leurs polymères respectifs ainsi que pour les copolymères. Aussi la réaction se dé-

roule-t-elle en milieu précipitant dans tous les mélanges. Les copolymères obtenus sont constitués par une poudre blanche très fine.

La Fig. 7 représente les courbes de conversion en coordonnées bilogarithmiques. Les pentes " $\beta$ " de ces droites sont rassemblées dans le Tableau 1. On constate que  $\beta$  diminue lorsqu'on ajoute l'acrylonitrile au bromure de vinyle de 1,3 à 1,1 pour 62,6 mol% d'acrylonitrile pour remonter ensuite jusqu'à 1,3 dans l'acrylonitrile pur.

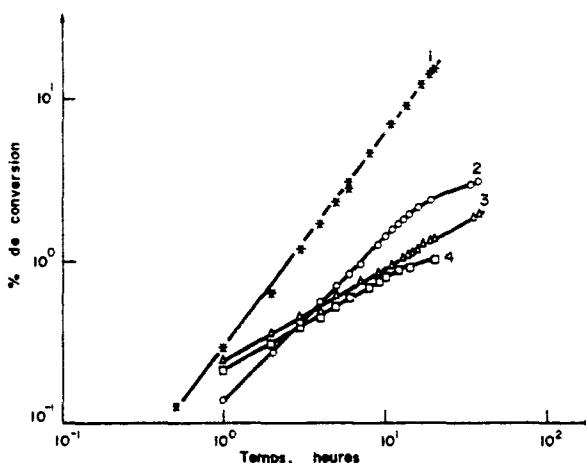


Fig. 5. Représentation en coordonnées logarithmiques des courbes de conversion de la polymérisation du bromure de vinyle en solution dans l'acétonitrile. Température 20°;  $I = 23,5 \text{ rad mn}^{-1}$ . 1: bromure de vinyle pur; 2: 24,5 mol% d'acétonitrile; 3: 41,9 mol% d'acétonitrile; 4: 66,4 mol% d'acétonitrile.

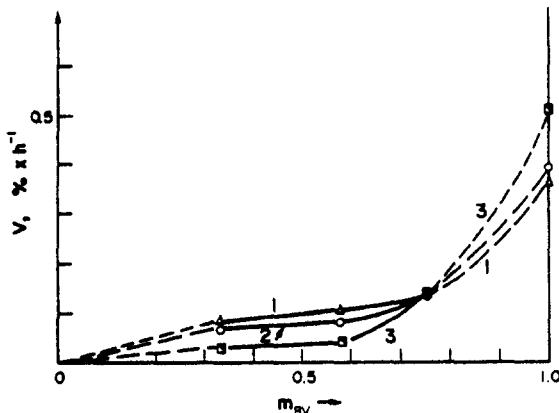


Fig. 6. Variation de la vitesse de polymérisation du bromure de vinyle en solution dans l'acetonitrile en fonction de la fraction molaire du monomère. Température 20°;  $I = 23,5 \text{ rad mn}^{-1}$ . 1: Vitesse "instantanée"  $V_{\text{inst}}$  à 0,75% de conversion; 2:  $V_{\text{inst}}$  à 1% de conversion; 3:  $V_{\text{inst}}$  à 3% de conversion.

*Variation des vitesses de copolymérisation en fonction de la composition des mélanges.* La Fig. 8 représente la variation des vitesses de copolymérisation en fonction de la composition du mélange des monomères. Nous avons considéré arbitrairement deux vitesses: la vitesse "initiale" ( $V_{\text{in}}$ ) mesurée à 1% de conversion dans la partie auto-accélérée des courbes (courbe 1) et la vitesse "pseudo-stationnaire" ( $V_{\text{st}}$ ) mesurée entre 3 et 10% de conversion dans la partie linéaire des courbes (courbe 2). Les résultats montrent que les vitesses d'homopolymérisation des deux monomères sont assez voisines mais la copolymérisation est plus lente et il apparaît un minimum pour une fraction

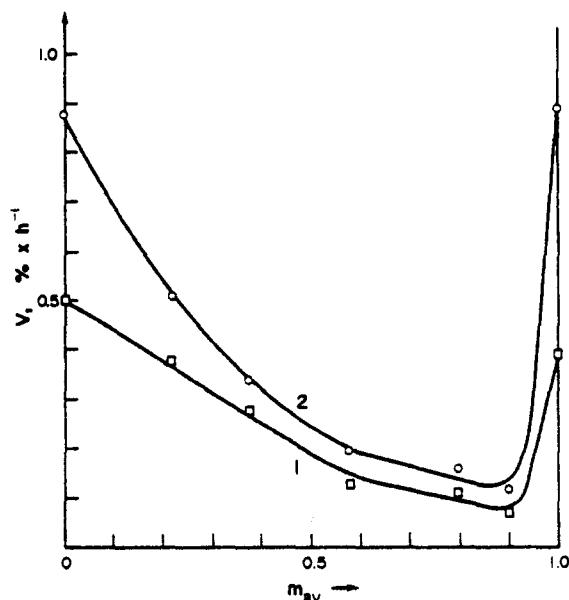


Fig. 8. Variation de la vitesse de copolymérisation du bromure de vinyle avec l'acrylonitrile en fonction de la fraction molaire du bromure de vinyle dans le mélange avec l'acrylonitrile. Température 20°;  $I = 23,5 \text{ rad mn}^{-1}$ . 1: Vitesse initiale à 1% de conversion; 2: Vitesse pseudo-stationnaire entre 3 et 10% de conversion.

molaire de 0,88 en bromure de vinyle. La chute des vitesses est accompagnée de la diminution du  $\beta$  que nous avons déjà signalée (Tableau 1).

*Composition des copolymères.* La Fig. 9 représente le diagramme carré des compositions des copolymères en fonction de la composition du mélange initial des monomères (courbe 1). On constate que le copolymère formé est toujours plus riche en acrylonitrile que le mélange des monomères dont il est issu. A partir des compositions des copolymères nous avons calculé les rapports de réactivité des deux monomères

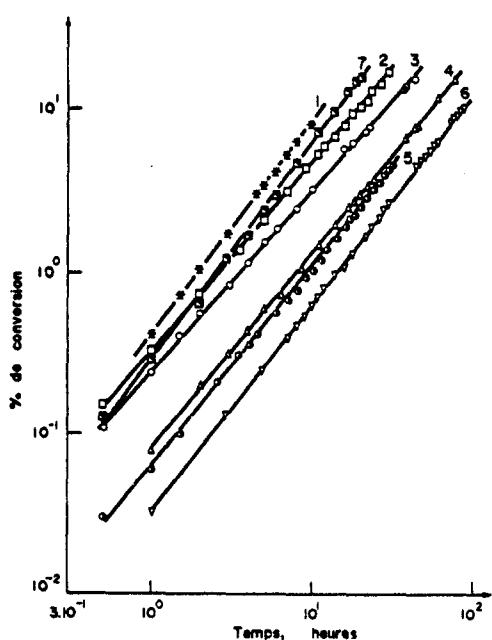


Fig. 7. Représentation en coordonnées logarithmiques des courbes de conversion de la copolymérisation du bromure de vinyle avec l'acrylonitrile en masse. Température 20°;  $I = 23,5 \text{ rad mn}^{-1}$ . 1: AN pur; 2: 78,7 mol% AN; 3: 62,6 mol% AN; 4: 42,5 mol% AN; 5: 20,3 mol% AN; 6: 10,2 mol% AN; 7: bromure de vinyle pur.

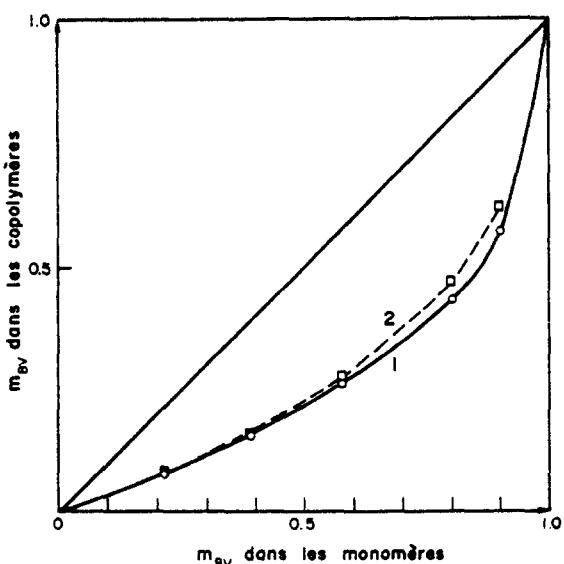


Fig. 9. Diagramme carré de la composition des copolymères bromure de vinyle-acrylonitrile préparés en masse. Courbe 1: Présent travail; Courbe 2: Résultats de Mullik et coll. [11].

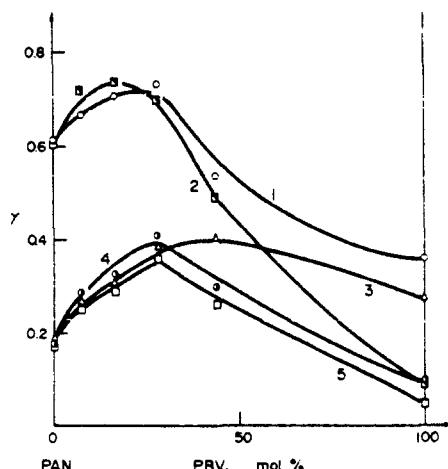


Fig. 10. Variation du  $\gamma$  de précipitation en fonction de la composition des copolymères bromure de vinyle-acrylonitrile dans des solutions initiales à 0,5% dans le diméthylformamide. Précipitants: 1: acétone; 2: acétonitrile; 3: chloroforme; 4: méthanol; 5: acide acétique.

par la méthode de Fineman et Ross [9] et corrigés selon des indications de Kelen et Tüdös [10]. Les valeurs obtenues sont respectivement: pour le bromure de vinyle,  $r_1 = 0.09$  (F.R.) ou 0,085 (K.T.) et pour l'acrylonitrile  $r_2 = 2.6$  (F.R.) ou 2,9 (K.T.). Elles sont en bon accord avec les rapports de réactivité obtenus antérieurement pour le même système [11]:  $r_1 = 0,14$  et  $r_2 = 2,8$ . La courbe 2 de la Fig. 9 qui représente les compositions des copolymères obtenus par ces auteurs montre que celles-ci sont effectivement très proches de celles obtenues dans le présent travail.

*Post-polymérisation.* Quelques résultats concernant la post-polymérisation dans ce système sont rassemblés dans le Tableau 2. Rappelons qu'une importante post-polymérisation a été observée antérieurement dans l'acrylonitrile pur à 25° [6] tandis que dans le bromure de vinyle la post-polymérisation est pratiquement nulle. Lorsqu'on ajoute de l'acrylonitrile au bromure de vinyle la post-polymérisation croît en importance avec la teneur en acrylonitrile dans le mélange.

*Solubilité des copolymères.* Nous avons déterminé les limites de solubilité des copolymères bromure de vinyle-acrylonitrile dans le diméthylformamide en

partant d'une solution à 0,5% et en ajoutant différents précipitants. La Fig. 10 représente la variation des  $\gamma$  de précipitation en fonction de la composition des copolymères pour l'acétone (courbe 1), l'acétonitrile (courbe 2), le chloroforme (courbe 3), le méthanol (courbe 4) et l'acide acétique (courbe 5). On voit que le polyacrylonitrile et la plupart des copolymères sont plus solubles que le poly(bromure de vinyle). Sauf en présence de chloroforme où le poly(bromure de vinyle) est plus soluble que le polyacrylonitrile. Toutes les courbes présentent la même allure, un maximum apparaît pour une certaine composition du copolymère. A titre d'illustration nous avons rassemblé dans le Tableau 4 les paramètres de solubilité  $\delta$  des solvants utilisés corrigés d'après Hansen [12] ainsi que les valeurs des  $\delta$  des deux homopolymères tirés de la littérature [13]. De plus, nous avons calculé les paramètres de solubilité des copolymères et des mélanges critiques DMF-précipitant aux différents  $\gamma$  de précipitation déterminés ci-dessus. Ces valeurs figurent dans les différentes colonnes du Tableau.

#### IV. DISCUSSION

##### 1. Polymérisation du bromure de vinyle en masse

Comme dans la plupart des polymérisations en milieu précipitant on observe avec le bromure de vinyle des anomalies cinétiques. Les courbes de conversion sont auto-accélérées, le "coefficent d'auto-accélération"  $\beta$  étant de 1,3, valeur voisine de celle observée pour l'acrylonitrile en masse à 20° [6, 14]. Cependant contrairement à ce qu'on observe avec ce dernier monomère la post-polymérisation est pratiquement négligeable ce qui indique que peu de chaînes croissantes sont occluses dans le polymère précipité. Cette différence de comportement peut s'expliquer par deux causes: (a) le transfert par le monomère qui donne naissance à de petits radicaux mobiles; (b) le polymère gonfle davantage dans son monomère [0,37 molécule par motif dans le poly(bromure de vinyle) (voir Tableau 3); 0,14 molécules par motif dans le polyacrylonitrile [6]] ce qui favorise la mobilité des segments de chaînes. Ces deux causes ont pour effet d'augmenter la mobilité des radicaux et donc d'accélérer leur recombinaison.

L'auto-accélération observée dans ces systèmes dans lesquels il n'existe que très peu de radicaux occlus doit donc résulter d'un autre phénomène qui

Tableau 4. Paramètres de solubilité  $\delta$  des mélanges critiques ( $\gamma$  de précipitation) pour les copolymères: bromure de vinyle-acrylonitrile et les deux homopolymères. (Solutions initiales des polymères à 0,5% dans le DMF)

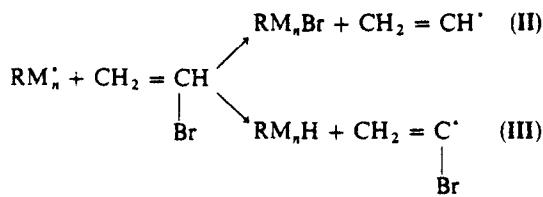
Solvants	Polymères	$\delta$ polymère	$\delta$ solvant				
			Chloroforme	Acétone	Acide acétique	Acétonitrile	Méthanol
Valeurs de $\delta$ au $\gamma$ de précipitation							
Poly(bromure de vinyle) (PBV)		9,55	11,14	11,27	12,05	12,10	12,28
Copolymères:							
43,75 mol% PBV-56,25 mol% PAN		11,21	10,69	10,83	11,28	11,64	12,64
27,5 mol% PBV-72,5 mol% PAN		11,7	10,76	10,38	11,44	11,91	12,87
16,8 mol% PBV-83,2 mol% PAN		12,0	11,0	10,47	11,56	11,9	12,70
8,9 mol% PBV-91,1 mol% PAN		12,24	11,13	10,52	11,64	11,9	12,63
Polyacrylonitrile (PAN)		12,5	11,44	10,66	11,80	11,91	12,42

pourrait être l'“effet de matrice” que nous avons déjà étudié dans le cas de l'acide acrylique [15] et de l'acrylonitrile [6, 14]. Le bromure de vinyle peut s'associer avec son polymère par couplage des dipôles C—Br du monomère et du polymère et une propagation de chaîne pourrait se produire si les molécules de monomère présentent une orientation favorable dans le complexe. Il faut noter cependant que l'ordre de la polymérisation par rapport à la vitesse d'amorçage est assez élevé:  $\alpha = 0.78$  valeur voisine de celle trouvée pour l'acrylonitrile [14]. Ce résultat, qui suggère une contribution significative d'une terminaison monomoléculaire par occlusion, semble être en contradiction avec ce qui précède. Il est donc difficile de préciser pour le moment les contributions effectives des effets “de matrice” et “d'occlusion” dans la polymérisation en masse du bromure de vinyle.

## 2. Polymérisation en solution dans l'acétonitrile

En présence de ce solvant on observe une diminution importante de l'auto-accelération, les courbes de conversion présentent même un caractère auto-retardé pour des concentrations de monomère inférieures à 75% ce qui suggère la formation d'un inhibiteur au cours de la réaction. Comme par ailleurs la masse moléculaire du polymère varie peu en présence d'acétonitrile et que le transfert de chaîne par le monomère s'estompe (cf. les faibles valeurs de  $G_{\text{am}}$  dans le Tableau 1) on peut penser que la terminaison des chaînes matérielles par transfert avec le monomère est remplacée par une réaction avec le solvant qui donne naissance à un radical peu réactif, incapable de réamorcer la polymérisation. La série des réactions suivantes pourrait rendre compte de cette observation.

En masse, les chaînes sont terminées par transfert au monomère:



Les radicaux vinyle (formés dans II) et bromovinyle (formés dans III) réamorcerait une nouvelle chaîne matérielle. Au contraire, en présence d'acétonitrile on aurait une réaction telle que:



qui donne naissance à un produit d'addition du radical chaîne croissante sur la fonction  $-C \equiv N$ . Ce nouveau radical très encombré serait incapable d'amorcer une nouvelle chaîne. Il pourrait être l'inhibiteur responsable de la forme auto-retardée des courbes de conversion. La diminution de la vitesse observée en présence d'acétonitrile serait donc due à une terminaison effective des chaînes cinétiques par une réaction telle que IV. Cette dernière remplacerait la terminaison des chaînes matérielles par transfert (II ou III). Sur la base de ce qui précède on peut conclure en comparant les valeurs de  $G_{am}$  obtenues en masse et en présence d'acétonitrile qui sont rassemblées dans la

Tableau 5. Rapports de réactivités en copolymérisation du bromure de vinyle et de l'acrylonitrile au voisinage de 20°

Système	$r_1$	$r_2$	Référence
Bromure de vinyle (1)	0,085	2,9	présent travail
Acrylonitrile (2)	0,14	2,8	(11)
Bromure de vinyle (1)	0,05	20	(16)
MMA (2)			
Bromure de vinyle (1)	0,06	28	(16)
Styrène (2)			
Acrylonitrile (1)	0,15	1,65	(13, 17)
MMA (2)			
Acrylonitrile (1)	0,03	0,36	(18)
Styrène (2)			
Chlorure de vinyle (1)	0,04	4,0	(13, 19)
Acrylonitrile (2)			
(38°)			

dernière colonne du Tableau 1 qu'en masse chaque radical primaire donne naissance par transfert à 10-20 chaînes matérielles aux vitesses d'amorçage utilisées dans ce travail.

### 3. Copolymérisation avec l'acrylonitrile

La diminution du coefficient d'auto-accelération  $\beta$  (Tableau 1) et de la vitesse globale observée lorsqu'on ajoute de l'acrylonitrile au bromure de vinyle peut avoir les mêmes causes que dans le cas de l'acétonitrile. Cependant la diminution des  $\beta$  est moins prononcée. Les courbes de conversion restent auto-accelérées dans tout le domaine de concentrations. Cette observation résulte peut-être du fait que les radicaux encombrés formés dans une réaction de type IV, incapables de réamorcer la polymérisation du bromure de vinyle lui-même encombré, peuvent cependant réagir avec la double liaison de l'acrylonitrile plus accessible. Par ailleurs, l'addition de 10% d'acrylonitrile au bromure de vinyle produit une diminution de la vitesse plus brutale que l'addition de 10% d'acétonitrile (comparer les courbes des Figs 6 et 8). La plus forte diminution de vitesse en copolymérisation pourrait résulter de la contribution d'une terminaison "croisée" plus rapide.

Les courbes des compositions des copolymères (Fig. 9) et les valeurs de  $r_1$  et  $r_2$  qu'on en déduit montrent que l'acrylonitrile est plus réactif en copolymérisation que le bromure de vinyle. L'acrylonitrile est également plus réactif que le bromure de vinyle vis-à-vis du méthacrylate de méthyle et du styrène comme le montrent les rapports de réactivité tirés de la littérature [13] que nous avons rassemblés dans le Tableau 5. On voit également d'après ce tableau que la réactivité du bromure de vinyle vis-à-vis de l'acrylonitrile est comparable à celle du chlorure de vinyle bien qu'elle soit un peu plus élevée.

## BIBLIOGRAPHIE

1. K. C. Ramey et D. C. Lini, *Encycl. Polym. Sci. Technol.* **Tome 14**, 273-281 (1971).
  2. A. Adicoff et R. Yee, *J. appl. Polym. Sci.* **20**, 2473 (1976).
  3. A. Ciferri, M. Kryszewski et G. Weill, *J. Polym. Sci.* **27**, 167 (1958).
  4. G. Martin et M. L. Martin, *J. Chim. Phys.* **61**, 1222 (1964).
  5. J. Homer et A. R. Dudley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **69**, 1995 (1973).

6. A. Chapiro et Z. Mankowski. *Eur. Polym. J.* **17**, 457 (1981).
7. G. M. Burnett, F. L. Ross et J. N. Hay. *J. Polym. Sci. B* **5**, 271 (1967).
8. J. W. Breitenbach. *Makromolek. Chem.* **8**, 148 (1952).
9. M. Fineman et S. D. Ross. *J. Polym. Sci.* **5**, 259 (1950).
10. T. Kelen et Tüdös. *J. Macromol. Sci. Chem.* **A-9**, 1 (1975).
11. S. U. Mullik, S. A. Chishti et B. M. Kapadia. *Pak. J. Sci. Ind. Res.* **11**, 125 (1968). *C. A.* **70**, 4645g (1969).
12. C. M. Hansen et K. Skaarup. *J. Paint. Technol.* **39**, 511 (1967).
13. J. Brandrup et F. H. Immergut. *Polymer Handbook*. 2e Ed. Tableau 5, IV-354. Interscience New York (1975).
14. G. Burillo, A. Chapiro et Z. Mankowski. *J. Polym. Sci.* **18**, 327 (1980).
15. A. Chapiro et J. Dulieu. *Eur. Polym. J.* **13**, 563 (1977).
16. G. Blauer et L. Goldstein. *J. Polym. Sci.* **25**, 19 (1957).
17. S. Yugushi et M. Watanabe. *Kobunshi Kagaku* **15**, 129 (1958).
18. A. Chapiro et A.-M. Jendrychowska-Bonamour. *J. Polym. Sci. C* **1**, 1211 (1963).
19. Kh. U. Usmanov, A. A. Yulchibayev et Kh. Yuldasheva. *Uzb. Khim. Zh.* **11**, 41 (1967).

**Abstract**—The kinetics of the radiation induced polymerization of vinyl bromide (V Br) were investigated in bulk and in acetonitrile solutions. The reaction proceeds with precipitation. In bulk the conversion curves exhibit slight auto-acceleration and the order with respect to chain initiation is 0.78. The molecular weight of the resulting polymer lies between 110,000 and 120,000: it depends very little on the rate of initiation. This fact, as well as the very high values calculated for the radiolytic yield of chain initiation, indicate efficient chain transfer to the monomer. The addition of acetonitrile strongly reduces the polymerization rate and the conversion curves become auto-retarded. It is assumed that this effect is caused by an unreactive radical resulting from the addition of a growing chain to the nitrile group. The rate of copolymerization of V Br with acrylonitrile exhibits a minimum for a mole fraction of 0.88 of V Br. The reactivity ratios are calculated and the solubilities of the various copolymers are measured.