

INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LA COPOLYMERISATION DU VINYL-1-IMIDAZOLE AVEC LE STYRENE ET L'ACRYLONITRILE

A. CHAPIRO et Z. MANKOWSKI
C.N.R.S. 94320-Thiais, France

(Reçu le 10 avril 1990)

Résumé—La copolymérisation du vinyl-1-imidazole (VI) avec le styrène (St) et l'acrylonitrile (AN) est perturbée par les anomalies qu'on observe déjà dans l'homopolymérisation du VI et qui sont dues aux associations de ce monomère avec lui-même et avec le comonomère. On a mis en évidence des associations du VI avec le St et avec le AN par des mesures d'indices de réfraction. Les courbes de conversion de la plupart des mélanges sont auto-accelérées. Ce résultat est attribué à un "effet de matrice". Le VI présente une très faible réactivité en copolymérisation dans tous les systèmes examinés. Ses copolymères renferment toujours moins de VI que les mélanges de monomères dont ils sont issus. Les copolymères avec le St sont soit solubles dans le méthanol soit dans le benzène selon leur composition. Certains copolymères avec le AN sont solubles dans le DMF d'autres sont insolubles dans tous les solvants, même à température élevée. La composition de certains copolymères issus de solutions dans le DMF indique une tendance à la formation de copolymères alternés.

INTRODUCTION

Dans une étude récente [1] nous avons montré que la cinétique de polymérisation du vinylimidazole (VI) est fortement influencée par les associations moléculaires de ce monomère avec lui-même et avec les solvants. Il se produit un "effet de matrice" qui se manifeste par des courbes de conversion auto-accelérées pour des polymérisations conduites tant en milieu homogène qu'en milieu précipitant. Par ailleurs, le polymère formé dans certaines conditions expérimentales est réticulé (gel) et nous avons montré que l'addition des macroradiciaux (chaînes croissantes) sur les doubles liaisons du cycle imidazole, responsable de la formation de ce gel, ne se produisait que lorsque le monomère se trouvait en présence d'une forte concentration de polymère. Nous n'avons trouvé aucune indication permettant de supposer que cette addition sur les doubles liaisons du cycle imidazole était "désactivante", comme cela avait été supposé dans plusieurs publications antérieures [2, 3].

L'étude de la copolymérisation du VI a été entreprise dans le but d'examiner l'influence que les "anomalies", observées lors de l'homopolymérisation de ce monomère, pouvaient exercer sur les quatre réactions compétitives mettant en jeu l'addition des chaînes croissantes terminées par l'un ou l'autre motif monomère sur les doubles liaisons de chacun des monomères. On sait que l'influence des solvants sur le cinétique des copolymérisations radicalaires et en particulier sur les rapports de réactivité est en général très faible, sauf si l'un au moins des deux monomères est polaire et peut former des associations moléculaires avec lui-même ou avec le solvant. Dans ce dernier cas on peut observer des variations importantes de la composition des copolymères selon la nature et la concentration du solvant. De telles situations ont été observées avec l'acide acrylique, l'acide

méthacrylique, l'acrylamide et l'acrylonitrile (AN) [4].

Dans le présent travail nous avons étudié la copolymérisation du VI avec le styrène (St), considéré comme monomère de référence non polaire et avec l'acrylonitrile (AN), exemple de monomère polaire.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Réactifs

Le VI (BASF) et le St ont été distillés sous pression réduite, l'AN a été distillé à la pression atmosphérique. Tous les autres solvants, de qualité "Normapur", étaient distillés avant l'emploi.

2. Conduite des polymérisations

Les mélanges réactionnels (20 ml du mélange des monomères avec le solvant) étaient dégazés, puis scellés sous le vide d'une pompe à diffusion de mercure dans des ampoules de pyrex de 20 mm de diamètre. Ces ampoules étaient ensuite placées dans un vase de Dewar thermostaté et exposées aux rayons gamma de la source de cobalt-60 du laboratoire sous des intensités comprises entre 0,41 et 3,4 Gy/mn. La plupart des expériences ont été conduites à 60°, seules quelques mélanges VI-AN ont été irradiés à 20°. A la fin de l'irradiation les ampoules étaient ouvertes à l'air et leur contenu versé soit dans un mélange éther diéthylique/hexane (70/30) (copolymères VI-St), soit dans l'acétone (copolymères VI-AN). Les polymères étaient ensuite filtrés sur verre fritté n° 4, lavés et séchés sous vide à poids constant.

3. Détermination de la composition des copolymères

La composition des copolymères était déterminée par analyse élémentaire C, H et N au Service de Microanalyse du C.N.R.S. Pour éviter les erreurs dues à l'absorption d'eau par ces produits hygroscopiques, tous les échantillons étaient séchés sous vide et conservés dans des tubes de verre scellés jusqu'au moment du dosage.

La teneur en AN dans les copolymères a aussi été déterminée par des dosages en i.r. en mesurant la densité optique de la bande à 2245 cm^{-1} (—CN) par rapport à celle à 2950 cm^{-1} (—CH—CH—) (des dosages ont été effectués par Madame Périchon que nous tenons à remercier ici). L'accord entre les deux méthodes était satisfaisant.

4. Examen des associations moléculaires

La présence d'associations moléculaires entre les monomères était mise en évidence par la mesure des indices de réfraction des mélanges. Des mesures de viscosité (temps d'écoulement dans un viscosimètre de type Ubbelhode) permettaient de suivre les variations de dimensions des agrégats polymoléculaires.

RESULTATS

1. Associations moléculaires

Les courbes 1 et 2 de la Fig. 1 représentent la variation des carrés des indices de réfraction en fonction de la composition des mélanges St-VI (courbe 1) et AN-VI (courbe 2). On voit que les indices des mélanges se placent toujours au dessus des droites en tirets qui représentent l'effet d'une simple dilution. La densité des mélanges est donc supérieure à la densité moyenne; le mélange s'accompagne d'une contraction du volume. Cet effet est beaucoup plus marqué pour les mélanges AN-VI que pour les mélanges St-VI. La cassure sur la courbe 2 se produit au voisinage du mélange équimoléculaire, ce qui suggère la présence d'un complexe 1-1.

Les courbes de la Fig. 2 représentent la variations des temps d'écoulement à travers un capillaire des mélanges de ces mêmes monomères en fonction de la composition des mélanges. Ici tous les points expérimentaux se placent au dessous des droites en tirets qui représentent la loi des simples mélanges. Cela indique en particulier que tant le St (monomère non polaire) que le AN (monomère polaire) dissocient partiellement les agrégats plurimoléculaires du VI.

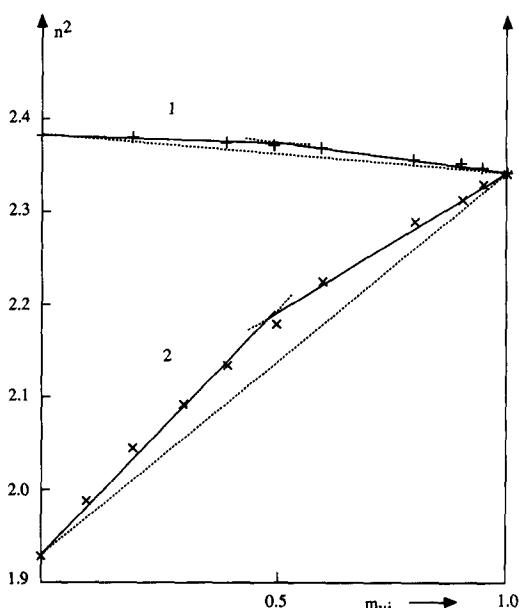


Fig. 1. Variation des carrés des indices de réfraction des mélanges VI-St (courbe 1) et VI-AN (courbe 2) en fonction de la fraction molaire du VI dans le mélange. $T = 25^\circ$.

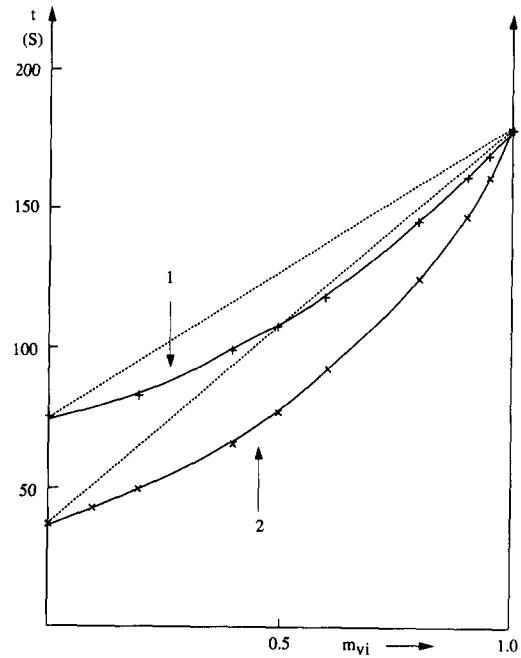


Fig. 2. Variation du temps d'écoulement à travers un capillaire des mélanges VI-St (courbe 1) et VI-AN (courbe 2) en fonction de la fraction molaire du VI. $T = 25^\circ$.

Dans le cas du AN on peut penser également qu'il se forme dans le mélange des agrégats mixtes dont la taille est plus petite que celle des agrégats du VI.

L'étude des spectres i.r. des mélanges n'a pas permis de déceler l'apparition de bandes d'absorption nouvelles par rapport aux bandes des monomères purs. Cependant dans les mélanges équimoléculaires AN-VI nous avons observé de faibles déplacements de certaines bandes. C'est ainsi que la bande à 3111 cm^{-1} du VI est déplacée à 3116 cm^{-1} dans le mélange et que la bande à 970 cm^{-1} du AN est déplacée à 962 cm^{-1} .

2. Copolymérisation du VI avec le St

(A) *Cinétique de la réaction.* La copolymérisation du VI avec le St en masse à 60° se déroule toujours en milieu homogène, sauf pour les mélanges qui renferment plus de 95 mol % de VI. Avec ces mélanges on observe une précipitation du polymère au cours de sa formation comme dans l'homopolymérisation du VI [1]. Les courbes de conversions, auto-accélérées pour les mélanges riches en VI, deviennent linéaires pour des teneurs en St supérieures à 20% (en mol). Pour évaluer le degré d'auto-accélération nous avons tracé, comme dans nos études précédentes [1, 4-6], les courbes de conversion en coordonnées bilogarithmiques. La Fig. 3 montre qu'on obtient ainsi des droites. Les pentes " β " de ces droites mesurent le degré d'auto-accélération ("coefficients d'auto-accélération"). La courbe 1 de la Fig. 4 représente la variation de " β " en fonction de la fraction molaire du VI dans le mélange. Nous avions trouvé dans notre travail précédent [1] que l'addition au VI d'un solvant aromatique comme le benzène ou le toluène produisait une diminution de la taille des agrégats du VI. Le St produit un effet analogue (Fig. 2). Ces résultats sont à rapprocher de

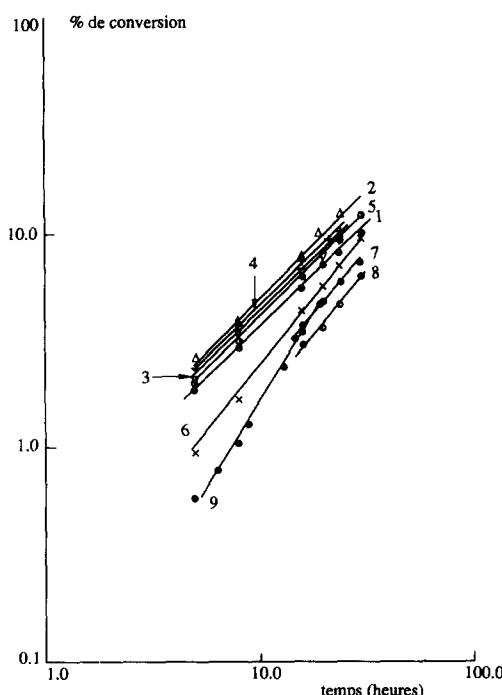


Fig. 3. Représentation en coordonnées bilogarithmiques des courbes de conversion de la copolymérisation du VI avec le St pour les fractions molaires suivantes de VI dans les mélanges: courbe 1—0; courbe 2—0,20; courbe 3—0,40; courbe 4—0,50; courbe 5—0,60; courbe 6—0,80; courbe 7—0,90; courbe 8—0,95; courbe 9—1,0. $T = 60^\circ$; $I = 3,4 \text{ Gy/mn}$.

nos études antérieures sur la polymérisation de l'acide acrylique [5] qui ont montré que les solvants aromatiques dissocient les agrégats du monomère et font en même temps disparaître l'auto-accélération. Cependant, avec l'acide acrylique nous avons pu montrer

que l'auto-accélération était liée à la présence d'agrégats linéaires du monomère ("oligomères"), tandis que pour le VI nous ne connaissons pas la structure des agrégats.

La variation des vitesses de copolymérisation en fonction de la fraction molaire du VI dans les mélanges avec le St en masse est représentée sur la courbe 1 de la Fig. 5. On a porté ici les vitesses instantanées, mesurées à 5% de conversion. On peut noter que la vitesse est plus élevée pour le St pur que pour le VI pur. On observe un maximum pour une teneur de 0,2 m et un minimum pour 0,95 m de VI. Le minimum correspond au passage de la polymérisation en milieu homogène à une réaction en milieu précipitant. Nous avions trouvé dans notre travail précédent [1] que l'addition de 0,2 m de benzène au VI ne modifiait pratiquement pas la vitesse de polymérisation. Dans ce système, le polymère précipitait au cours de sa formation dans tous les mélanges. Le minimum pourrait donc être lié à la modification de la nature de milieu réactionnel. La cause du maximum ne peut pas être expliquée pour le moment.

(B) *Solubilité des copolymères.* Les copolymères issus des mélanges riches en VI (0,90 et 0,95 m) sont solubles dans le méthanol, mais insolubles dans l'eau. Nous verrons ci-dessous que ces copolymères renferment déjà une forte proportion de St (Fig. 6). Lorsque la teneur en VI dans le mélange des monomères est inférieure à 0,4 m, les copolymères formés sont insolubles dans le méthanol mais solubles dans le benzène.

(C) *Composition des copolymères.* La Fig. 6 représente le diagramme carré des compositions. On voit que les copolymères sont toujours plus riches en St que les mélanges dont ils sont issus. On sait que le St est moins réactif en copolymérisation que la plupart des monomères usuels [6]. Les résultats ci-dessus, qui montrent que le VI est encore moins réactif que le St, sont conformes aux résultats obtenus par d'autres

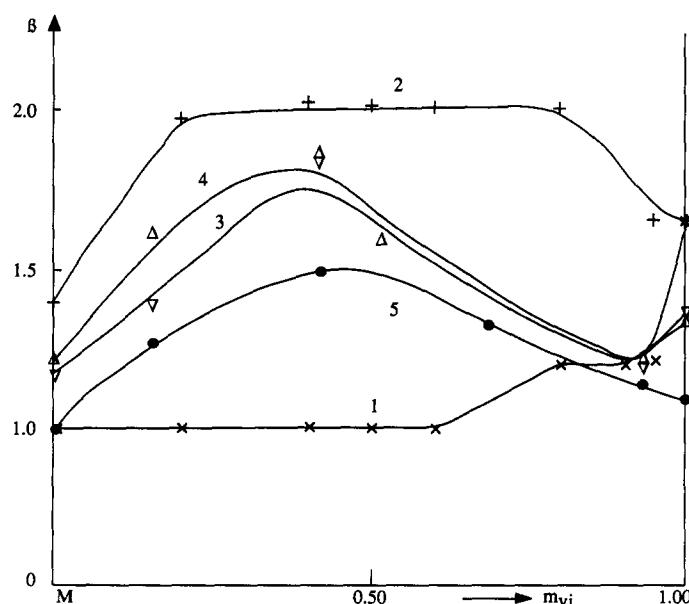


Fig. 4. Variation du coefficient d'auto-accélération " β " de la copolymérisation du VI. Courbe 1—VI-St en masse; courbe 2—VI-AN en masse; courbe 3—VI-AN à 3,0 mol/l dans le méthanol; courbe 4—VI-AN à 6,0 mol/l dans le méthanol; courbe 5—VI-AN à 6,0 mol/l dans le DMF.

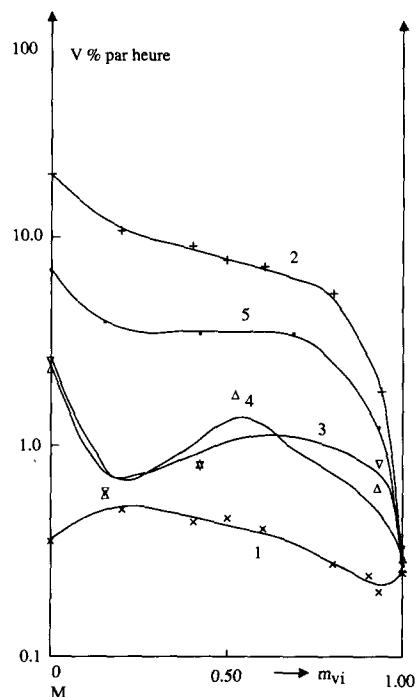


Fig. 5. Variation des vitesses instantanées de copolymérisation, mesurées à 5% de conversion, en fonction de la fraction molaire du VI dans le mélange des monomères.

$I = 3,4 \text{ Gy/mn}$ (même code que sur la Fig. 4).

auteurs [7, 8]. Nous avons calculé à partir de ces données les rapports de réactivité des deux monomères. Les valeurs obtenues, qui figurent dans la Tableau I, sont en bon accord avec les valeurs publiées antérieurement [7, 8]. Rappelons que lorsque l'un au moins de deux monomères en copolymérisation est polaire et peut former des associations moléculaires, la composition des copolymères formés n'est pas seulement déterminée par les rapports de réactivité proprement dits, mais aussi par les équilibres complexes qui mettent en jeu ces associations. De plus, les concentrations locales des deux monomères

Tableau I. Rapports de réactivité "apparents" dans la copolymérisation du (VI) le St et l'AN en masse et dans différents solvants

Système	$r_1(\text{VI})$	r_2
VI-St en masse	0,12	9,17
VI-AN en masse	0,07	2,1
VI-AN dans le DMF	0,04	1,1
VI-AN dans le MeOH (6,0 mol/l)	0,013	1,4
VI-AN dans le MeOH (3,0 mol/l)	0,036	2,3

autour des chaînes croissantes peuvent être modifiées par adsorption préférentielle [4]. Aussi les rapports de réactivité ainsi calculées ne peuvent-ils représenter que des rapports "apparents" [4]. Nous verrons cependant que dans le cas du VI les rapports de réactivité ne varient que très peu avec les facteurs extérieurs.

3. Copolymérisation du VI avec l'AN

La réaction a été étudiée en masse et en solution, à deux concentrations dans le méthanol: 6,0 et 3,0 mol/l et dans le DMF à 6,0 mol/l. La réaction était conduite à 60°, sous une intensité de rayons gamma de 3,4 Gy/mn. Quelques expériences, conduites en masse, ont permis d'examiner l'influence de la température (entre 20 et 60°) et de l'intensité (entre 0,4 et 3,4 Gy/mn). Les copolymères formés en masse et en solution dans le méthanol précipitent au cours de leur formation. Dans le DMF, la réaction se déroule en milieu homogène.

(A) *Cinétique de la réaction.* Tous les systèmes étudiés présentent des courbes de conversion auto-accelérées, sauf l'homopolymérisation du AN dans le DMF. Les coefficients d'auto-accelération " β ", déduits des courbes de conversions linéarisées en coordonnées bi-logarithmiques, sont portés sur la Fig. 4 (courbes 2-5) en fonction de la fraction molaire du VI dans chaque mélange. On peut noter que les " β " varient dans le larges limites selon le système considéré, mais que les valeurs les plus élevées se manifestent dans la partie médiane du graphique, c'est à dire pour des mélanges renfermant des fractions comparables des deux monomères. En masse, " β " atteint sa valeur la plus élevée, soit 2,0, et ceci dans un large intervalle de fractions molaires de VI (0,2-0,8). Nous avons montré dans nos publications précédentes que l'auto-accelération, qui se manifeste à la fois dans la polymérisation du AN [9] et du VI [1], était due à un "effet de matrice". La très forte auto-accelération observée dans ces mélanges pourrait avoir pour origine le complexe équimoléculaire VI-AN dont la présence est suggérée par la cassure sur la courbe 2 de la Fig. 1.

Les résultats ci-dessus suggèrent que ce complexe favorise l'effet de matrice, c'est à dire qu'il favorise l'association du monomère et des chaînes croissantes avec le copolymère déjà formé.

Les valeurs de " β " les plus faibles sont observées avec les solutions dans le DMF (courbe 5 de la Fig. 4). Chacun des monomères conduit dans ce solvant à des courbes de conversion pratiquement linéaires avec un " β " de 1,0 pour le AN et 1,08 pour le VI. Le DMF étant un solvant très polaire, ce résultat s'explique si on admet qu'il forme avec les monomères des complexes relativement plus stables qui empêchent les associations monomère-polymer. Dans les mélanges VI-AN proches de

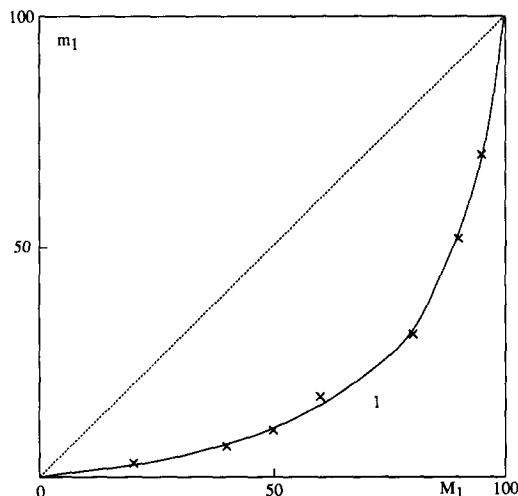


Fig. 6. Diagramme carré de la composition des copolymères VI(M_1)-St(M_2) obtenus en masse.

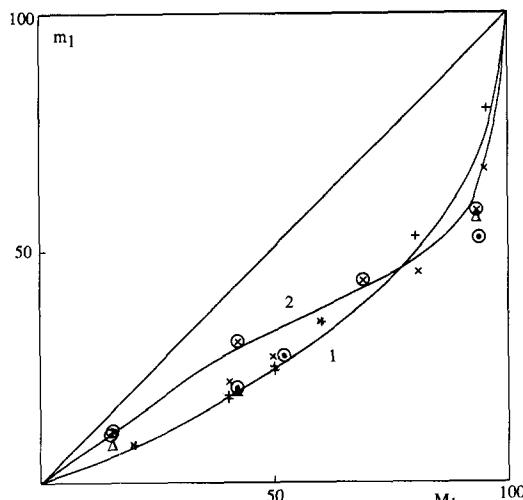


Fig. 7. Diagramme carré de la composition des copolymères VI(M_1)-AN(M_2); courbe 1—obtenus en masse et en solution à 3,0 at à 6,0 mol/l dans le méthanol; courbe 2—obtenus à 6,0 mol/l dans le DMF.

l'équimolécularité “ β ” atteint la valeur 1,5, qui correspond à un effet de matrice important, mais cependant moins marqué que dans les autres systèmes étudiés.

Les vitesses de copolymérisation observées dans les différents systèmes sont représentées sur la Fig. 5. La complexité de ces courbes traduit la complexité de ces réactions dont la cinétique est influencée par de nombreux facteurs. On constate que la vitesse est toujours sensiblement plus élevée dans le AN que dans le VI. En masse (courbe 2) la vitesse décroît de façon continue avec la quantité de VI ajoutée. Dans le DMF (courbe 5) la vitesse est pratiquement constante dans toute la partie centrale des compositions, où le complexe équimoléculaire est prépondérant. Nous verrons que dans ce système on observe une tendance vers une alternance de l'incorporation des deux monomères dans la chaîne (Fig. 7). Avec les deux solutions dans le méthanol on observe un minimum suivi d'un maximum des vitesses (courbes 3 et 4).

Pour la copolymérisation en masse du mélange équimoléculaire, nous avons effectué des expériences à deux températures, 20 et 60° et, pour la réaction à 60°, à des intensités de rayons gamma comprises entre 0,4 et 3,4 Gy/mn. Nous en avons déduit une énergie d'activation globale de 33,3 kJ/mol (7,94 kcal/mol), valeur “normale” pour une polymérisation radicalaire amorcée par rayonnement, et un ordre par rapport à la vitesse d'amorçage de 0,8, qui reflète une certaine complexité. Une valeur voisine est observée pour l'homopolymérisation du AN en masse à 60° [9] tandis que pour le VI nous avons trouvé un ordre de 0,2 [1].

(B) Solubilité des copolymères. Tous les copolymères issus de la réaction en masse sont insolubles à 20° dans les solvants suivants: méthanol, eau, HCl, DMF. Des essais de solubilisation, effectués à 140° dans le DMSO et le hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) se sont également révélés négatifs. Ces résultats confirment ceux de Tanaka *et al.* [7] qui n'ont trouvé aucun solvant pour ces copolymères.

Cette insolubilité pouvant provenir d'une cristallinité de ces produits, nous avons pris des diagrammes de diffraction des rayons X sur une poudre du copolymère (diagramme Debye-Scherrer). Nous avons constaté la présence d'anneaux extrêmement faibles, de même diamètre que ceux observés dans le PAN pur et un important halo amorphe attribuable au copolymère. La cause de l'insolubilité de ces produits doit donc être recherchée dans l'enchevêtrement des macromolécules, encore renforcé par les très fortes interactions dipolaires des groupes latéraux des monomères.

Certains copolymères issus de la réaction en solution sont solubles dans le DMF. C'est le cas des copolymères issus des solutions méthanoliques renfermant 15 et 42 mol % de VI. Le copolymère issu de la solution à 93% de VI n'est que partiellement soluble dans le DMF; il est insoluble dans le méthanol. Tous les copolymères issus des solutions dans le DMF sont solubles dans ce même solvant. Ces résultats indiquent que les fortes associations intramoléculaires que se manifestent dans ces copolymères, et qui sont responsables de leur insolubilité, ne se forment pas en aussi grand nombre lorsque le copolymère a pris naissance dans un solvant polaire. Il serait évidemment intéressant d'examiner la solubilité de ces produits après traitement par différents solvants.

(D) Composition des copolymères. La Fig. 7 montre le diagramme carré des compositions. Ici encore on constate la faible réactivité relative du VI vis-à-vis du AN.

La courbe 1 de la figure correspond aux compositions des copolymères issus de la réaction en masse et des solutions dans le méthanol. Les écarts observés entre les points expérimentaux ne semblent pas être significatifs. La courbe 2, relative aux résultats obtenus dans les solutions dans le DMF, fait apparaître un enrichissement des copolymères en VI. La forme de cette courbe suggère une tendance vers une structure alternée du copolymère. Une telle structure pourrait effectivement résulter de l'incorporation simultanée des deux monomères associés dans le complexe équimoléculaire (voir ci-dessus). Il est intéressant de noter que cet effet se produit justement dans le solvant le plus polaire.

A titre d'indication et avec les réserves que nous avons déjà exprimées à propos du système précédent, nous présentons dans le Tableau 1 les rapports de réactivités apparentes calculés à partir de nos résultats. Nous tenons à réaffirmer que de telles valeurs ne sont pas représentatives des réactivités réelles des monomères en raison des multiples facteurs physiques qui compliquent la réaction dans ces systèmes associés. Malgré cela nous pouvons constater que la réactivité du VI est moins influencée par ces facteurs extérieurs que d'autres monomères polaires [5, 10].

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Chapiro et Z. Mankowski. *Eur. Polym. J.* **24**, 1019 (1988).
2. C. H. Bamford et E. Schofield. *Polymer* **22**, 1227 (1981).
3. M. G. Joshi et F. Rodriguez. *J. appl. Polym. Sci.* **29**, 1345 (1984).

4. A. Chapiro, J. Dulieu, Z. Mankowski et N. Schmitt. *Eur. Polym. J.* **25**, 879 (1989).
5. A. Chapiro et J. Dulieu. *Eur. Polym. J.* **13**, 563 (1977).
6. Reactivity ratios. Dans *Polymer Handbook* (édité par J. Brandrup et F. H. Immergut). Interscience, New York (1975).
7. J. Tanaka et A. Yamada. *J. macromolek. Sci. Chem. A-19*, 453 (1983).
8. K. L. Petrak. *J. Polym. Sci.; Polym. Lett.* **16**, 393 (1978).
9. G. Burillo, A. Chapiro et Z. Mankowski. *J. Polym. Sci.; Chem. Edn* **18**, 327 (1980).
10. A. Chapiro. *Eur. Polym. J.* **25**, 713 (1989).

Abstract—The copolymerizations of vinyl-1-imidazole (VI) with styrene (St) and acrylonitrile (AN) exhibit anomalies similar to those observed in the homopolymerization of VI. They are attributed to molecular associations of VI with itself and with the comonomer. The occurrence of associations of VI with St and with AN was demonstrated by refractive index measurements. In most systems, the conversion curves exhibit an auto-accelerated character attributed to a "matrix effect". The reactivity of VI in copolymerization is small. All copolymers contain less VI than the corresponding feed. Copolymers with St are either soluble in methanol or in benzene, depending on their compositions. Some copolymers with AN are soluble in DMF, others are insoluble in all solvents, even at elevated temperatures. The compositions of certain copolymers generated in DMF solutions indicate some tendency towards alternation.