



ÉTUDÉ CINÉTIQUE DE COPOLYMÉRISATION DE L'ACRYLONITRILE ET DE L'ACÉTATE DE VINYLE DANS UN SOLVANT MIXTE

N. JOCHESKA^{1*} et G. PETROV²

OHIS, Département de Recherche, Prvomajska bb, Skopje et ²Faculté technique, Bitola, République de Macédoine

(Reçu le 1 décembre 1993; version finale acceptée le 25 juillet 1994)

Résumé—On a étudié la solubilité de l'acrylonitrile (AN), de l'acétate de vinyle (AV) et de leurs mélanges dans un solvant mixte. On a suivi la cinétique de polymérisation de l'AN et la copolymérisation de l'AN et de l'AV et on a défini les coefficients de transfert de chaîne de l'activité du solvant et de l'AV. On a trouvé que la réactivité de l'AV dans un solvant binaire augmentait.

Abstract—The solubility of acrylonitrile (AN), vinyl acetate (VA) and their mixtures in a mixed solvent has been investigated. The kinetics of polymerization of AN and the AN and VA copolymerization has been studied. The chain transfer to the solvent and to the VA has been determined. Increase of the vinyl acetate reactivity in the binary solvent has been found.

INTRODUCTION

La copolymérisation de l'AN et de l'AV a été étudiée en masse [1] en émulsion [2–4], dans des solvants organiques tels que le DMF [5, 6], le DMSO et le carbonate d'éthylène [2], ainsi que dans des solvants des sels inorganiques (ZnCl₂) [7].

Au cours de la polymérisation de l'AN dans différents solvants, il a été constaté que, pour une durée identique de polymérisation, la conversion était plus élevée dans des solutions aqueuses de NaSCN, que dans des solvants organiques [8].

Les premiers essais de copolymérisation de l'AN et de l'AV ont été faits par Dorokhina et Kilmenkov dans des solutions aqueuses de NaSCN [9]. La faible solubilité de l'AV dans ce solvant, la faible concentration de tous les monomères dans le milieu réactionnel et le faible taux de conversion rendent ce système peu favorable.

Le but de cette étude était la cinétique de copolymérisation de l'AN et de l'AV dans un solvant mixte de NaSCN–H₂O–CH₃COCH₃ [10].

jusqu'à l'obtention de deux couches indiquant que le mélange est dissout.

La copolymérisation a été réalisée de la façon suivante: on introduit tous les composants du mélange réactionnel dans des éprouvettes munies de bouchons rodés maintenues à une température définie dans un bac thermostaté. On en retire successivement les éprouvettes à intervalle de temps défini et on fait une précipitation. Ce procédé de précipitation permet de déterminer la teneur en copolymère de la solution. La plupart des polymérisations ont été conduites dans les conditions suivantes: température 80°C, solvant mixte (NaSCN 38%, acétone 5% et eau 57% en poids) et 16% en poids de mélange monomères [(AN:AV = 70:30 en poids)—AIBN (0,3% en poids par rapport aux monomères)]. Pour d'autres conditions, les données sont précisées au-dessus des figures.

Les viscosités du solvant mixte et du mélange de polymérisation ont été déterminées à l'aide de viscosimètre Höppler.

La viscosité intrinsèque du copolymère a été déterminée dans le DMF à 25°C à l'aide d'un viscosimètre type Ubbelodhe. Le calcul de la masse moléculaire moyenne de polyacrylonitrile a été fait selon la formule d'Onyon [11]:

$$[\eta] = 3,92 \cdot 10^{-4} M_n^{0,75}$$

PARTIE EXPERIMENTALE

L'AN a été débarrassé de son inhibiteur par une solution de NaOH à 2%, lavé à l'eau jusqu'à la neutralisation, séché avec P₂O₅ et redistillé sous vide avant usage. L'AV est purifié selon un processus analogue à celui utilisé pour l'AN.

On a employé le NaSCN et l'acétone sans purification.

La solubilité des monomères a été déterminée de la façon suivante: on introduit une quantité déterminée de monomère ou de mélange de monomères de composition connue (par ex: 70/30 AN/AV en poids) dans une quantité de 100 g de solvant de composition connue (par exemple: 38 g de NaSCN, 5 g d'acétone et 57 g d'eau sous agitation constante

RESULTATS ET DISCUSSION

L'addition d'acétone dans la solution aqueuse de NaSCN améliore la solubilité de l'AN, de l'AV et de leur mélange et plus la quantité de l'acétone est importante, plus la solubilité des monomères est améliorée (Figs 1 et 2). L'acétone augmente également la viscosité du solvant mixte de NaSCN–acétone et celle du mélange de polymérisation contenant des monomères (Tableau 1).

Ce comportement du système résulte vraisemblablement des procédés de solvation. Il est connu [12] que les molécules d'eau créent une réticulation d'espace très labile. En introduisant des électrolytes

*A qui toute correspondance doit être adressée.

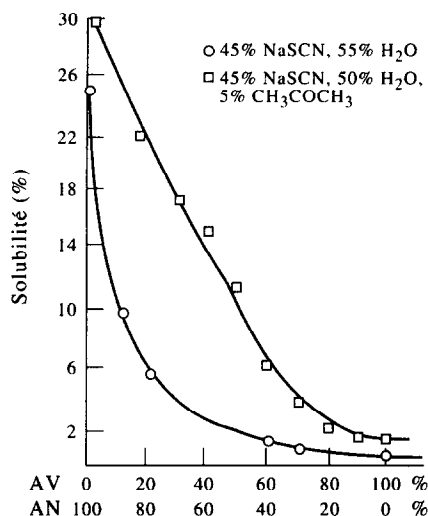


Fig. 1. Solubilité de l'AN, de l'AV et de leurs mélanges dans un solvant mixte.

dans le système, on arrive à une recombinaison de système quasi-cristallin, accompagnée d'une répartition des liaisons hydrogène. Dans des solutions relativement diluées, les procédés de solvation des cations et des anions sont indépendants. En augmentant la concentration des sels inorganiques, dissous dans l'eau, le degré de dissociation est faible. A une concentration du sel dissous trop élevée, on peut parler d'une solvation des molécules de sel [13].

Au cours de la dissolution de NaSCN dans l'eau, celui-ci complexe l'eau dans le système et à une certaine concentration de NaSCN il n'y a probablement plus d'eau libre. Dans ces conditions, l'introduction du monomère ayant des groupements actifs (aptés à prendre part à la solvation) provoque une apparition de réseaux de solvation mixtes où sont présents la fonction CN de l'AN ou la fonction

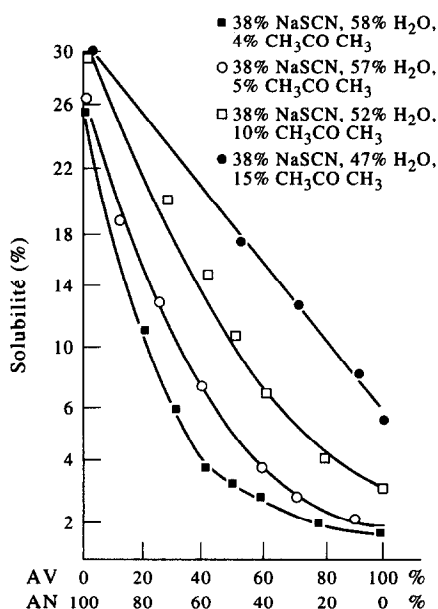


Fig. 2. Solubilité de l'AN, de l'AV et de leurs mélanges dans un solvant mixte.

Tableau I. Viscosité du solvant mixte et du mélange de polymérisation

NaSCN (%)	Acétone (%)	Eau (%)	Monomères* (%)	Viscosité (mPa · sec)
38	0	62	0	2,35
38	4	58	0	3,85
38	5	57	0	3,90
38	10	52	0	4,95
38	15	47	0	5,05
38	20	42	0	6,10
38	5	43	14	3,10
38	10	38	14	3,55
38	15	33	14	4,10
45	0	55	0	3,85
45	4	51	0	6,50
45	5	50	0	7,20
45	4	37	14	5,05
45	5	36	14	5,50

*Monomères (AN:AV = 70:30 en poids).

CO de l'AV. Et plus l'affinité chimique des fonctions des monomères avec le solvant est forte, plus ces groupements dans les réseaux de solvation sont rigides. On peut supposer que, dans ce solvant mixte, il y a une solvation sélective. Probablement, l'AN est plus solvato par les combinaisons de NaSCN, tandis que l'AV est plus solvato par l'acétone ce qui se traduit, à la fin, par une augmentation de la solubilité de l'AN et de l'AV. Ainsi, par exemple, dans un solvant composé de 12,5% de NaSCN, 6,5% d'acétone et 85% d'eau, l'AN se dissout à 67%, tandis que dans un solvant de 45% de NaSCN et de 55% d'eau, il ne se dissout qu'à 25%. En ce qui concerne, l'AV, il s'en dissout 1% dans un solvant composé de 45% de NaSCN et 55% d'eau et 16% dans un solvant composé de 32% de NaSCN, de 17% d'acétone et de 51% d'eau.

La réactivité d'un tel système, composé du solvant mixte et des monomères, a été étudiée au cours de l'homopolymérisation de l'AN (Fig. 3). On a utilisé

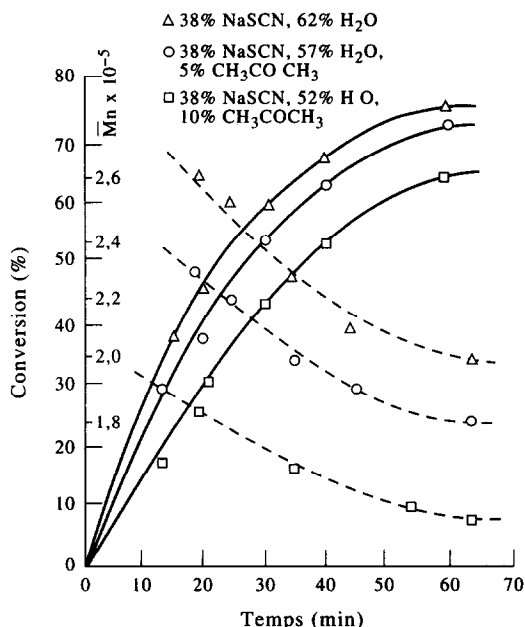


Fig. 3. Influence de la composition du solvant sur la conversion (—) et la masse moléculaire (---) au cours d'une homopolymérisation d'AN.

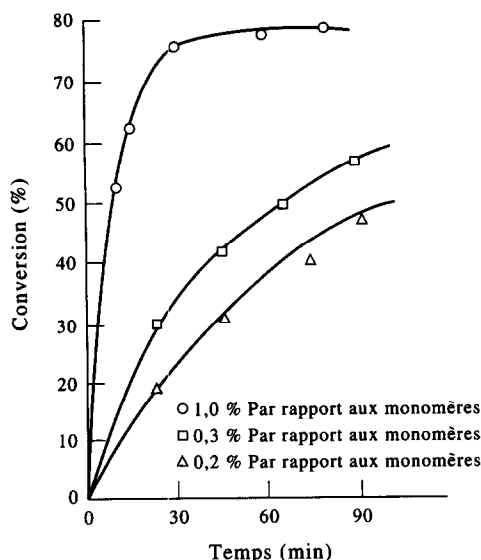


Fig. 4. Influence de la concentration de l'amorceur sur la conversion au cours de la copolymérisation de l'AN et de l'AV.

l'initiateur AIBN—très connu—générateur de radicaux libres. On a observé qu'en augmentant la concentration de l'acétone, la conversion et la masse moléculaire diminuaient, ce qui résultait du transfert à l'acétone produisant des radicaux de plus faible réactivité. Pour calculer la constante de transfert de chaîne à l'acétone, nous avons utilisé la relation simplifiée:

$$1/\bar{P}_n = 1/\bar{P}_0 + C_s \cdot [S]/[M]$$

où: \bar{P}_n est le degré de polymérisation moyen, \bar{P}_0 est la somme des constantes de transfert de chaîne à l'AN, à l'amorceur et au polymère, C_s est un coefficient du transfert de l'activité de l'acétone, $[S]$ est la concentration de l'acétone et $[M]$ est la concentration de l'AN.

On n'a pas trouvé dans la littérature de données relatives au transfert de chaîne sur les solutions aqueuses de NaSCN. Le transfert de chaîne à l'AN est négligeable, $1,14 \cdot 10^{-4}$ (déterminé dans un solvant composé de 38% de NaSCN et de 62% d'eau). Dans

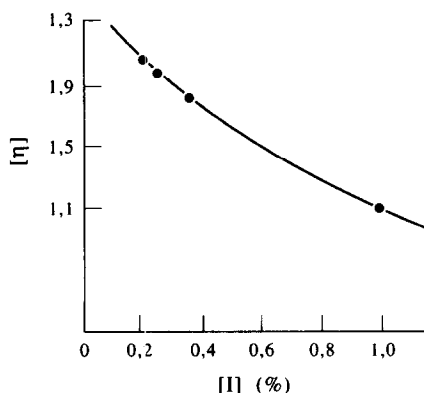


Fig. 5. Influence de la concentration de l'amorceur sur la conversion au cours de la copolymérisation de l'AN et de l'AV.

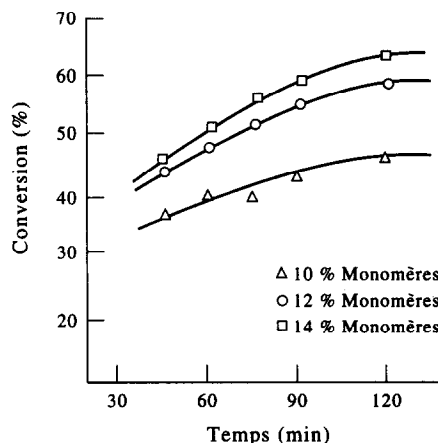


Fig. 6. Influence de la concentration de tous les monomères dans le mélange réactionnel sur la conversion.

ce système le coefficient de transfert de chaîne à l'acétone est $1,2 \cdot 10^{-4}$ et est en conformité avec les données de la littérature, $1,13 \cdot 10^{-4}$ [14].

Au cours de la copolymérisation de l'AN et de l'AV, l'augmentation de la concentration de l'amorceur donne des résultats attendus: la conversion augmente et la viscosité intrinsèque diminue ce qui est conforme aux principes de polymérisation par radicaux libres (Figs 4 et 5).

En augmentant la concentration de tous les monomères dans le mélange de polymérisation, la réactivité du système augmente, provoquant un accroissement de la conversion et de la viscosité intrinsèque (Figs 6 et 7). Nous avons trouvé un ordre de réaction par rapport aux monomères de 1,57.

L'influence de l'AV dans le mélange de polymérisation a été analysée séparément. Ces analyses (Fig. 8) ont montré qu'en augmentant la concentration de l'AV dans le mélange réactionnel, la conversion et la viscosité intrinsèque baissaient.

Comme il est connu, l'AV donne lieu à du transfert et à partir de la Fig. 9, on a obtenu un coefficient de $20 \cdot 10^{-4}$, en accord avec les données de la littérature [15].

De même pour la copolymérisation de l'AN et de l'AV, l'augmentation de la quantité d'acétone dans le mélange de polymérisation diminue la conversion et

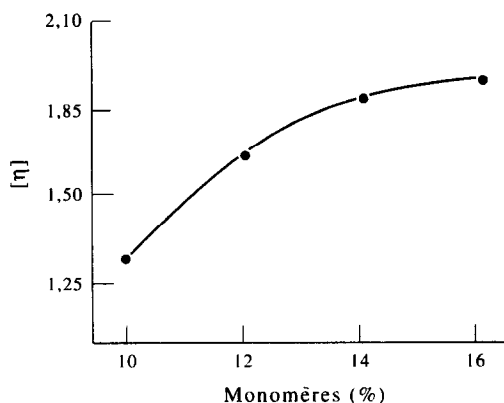


Fig. 7. Influence de la concentration de tous les monomères dans le mélange réactionnel sur la viscosité intrinsèque.

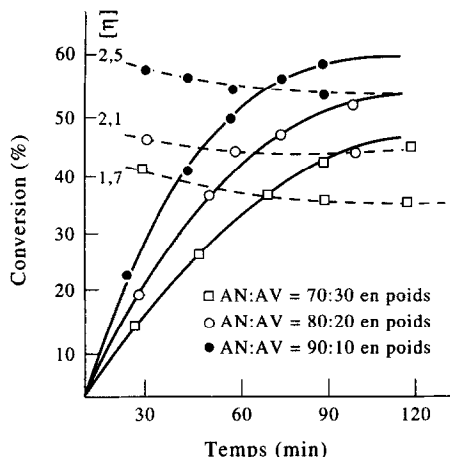


Fig. 8. Influence des moles de l'AV/AN dans le mélange réactionnel sur la conversion (—) et la viscosité intrinsèque (---).

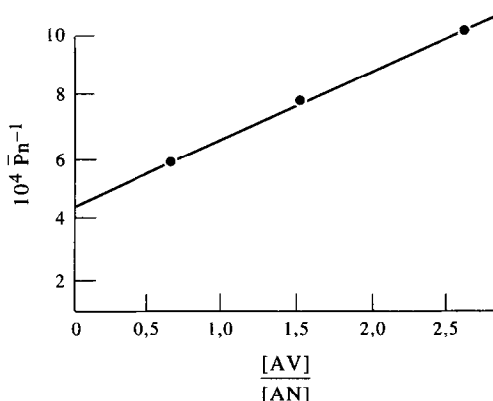


Fig. 9. Influence des moles de l'AV/AN dans le mélange réactionnel sur le degré de polymérisation.

la viscosité intrinsèque (Fig. 10). On dispose de peu de données relatives à la copolymérisation dans des solvants binaires. Pour ces systèmes, il est intéressant d'analyser l'influence du milieu de polymérisation sur la réactivité des monomères.

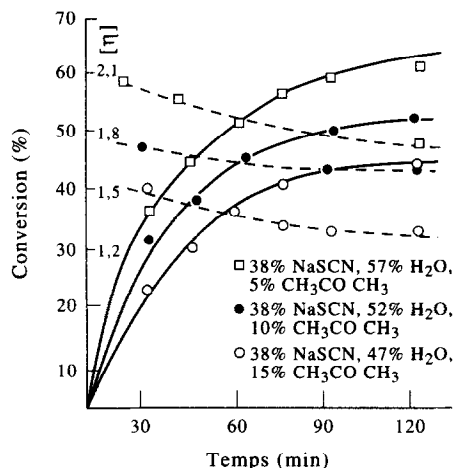


Fig. 10. Influence de la composition du solvant mixte sur la conversion (—) et la viscosité intrinsèque (---).

Tableau 2. Données nécessaires à la détermination des rapports de réactivité

Concentration des monomères (mol · dm ⁻³)			
Initiale		Non réagis	
[AN ₀]	[AV ₀]	[AN]	[AV]
1,50	0,23	0,87	1,17
1,51	0,23	0,85	0,19
1,32	0,35	0,41	0,23
1,32	0,35	0,63	0,27

Le calcul des rapports de réactivité a été fait d'après la formule intégrale de Mayo et Lewis [16, 17]. A partir des données du Tableau 2, f nous avons dressé un diagramme. Les rapports de réactivité de copolymérisation de l'AN (r_1) et de l'AV (r_2) dans un solvant mixte NaSCN-eau-acétone amorcée par l'AIBN sont:

$$r_1 = 2,93 \quad r_2 = 0,31.$$

Ces données diffèrent de celles de la littérature [18]; ce qui montre que la réactivité de l'AV du système de solvant mixte est augmentée.

CONCLUSION

Dans un solvant constitué par le mélange NaSCN-acétone-eau, la solubilité respective de l'AN, de l'AV et de leurs mélanges augmente en comparaison avec le système de NaSCN seul.

La solubilité plus élevée des monomères dans le milieu réactionnel, la teneur plus élevée du polymère dans la solution, la réactivité plus élevée de l'AV dans ce système démontrent l'intérêt de ce dernier par rapport à celui du solvant NaSCN-eau.

BIBLIOGRAPHIE

1. D. Semtchikov, A. B. Rjabov et N. Slavnickaya. *Vysokomolekul. Soedin.* **B13**, 1 (1971).
2. V. S. Klimenkov, I. S. Dorokhina et V. V. Bursikova. *Khim. Volokna*, **2**, 18 (1968).
3. D. Feldman, N. Simionescu et E. Calugaru. *Rev. Roumaine Chim.* **16**, 9 (1971).
4. C. Mateita. *Mater. Plast.* **6**, 3 (1969).
5. I. S. Dorokhina, A. D. Abkin et V. S. Klimenkov. *Vysokomolekul. Soedin.* **5**, 385 (1962).
6. I. S. Dorokhina, A. D. Abkin et V. S. Klimenkov. *Khim. Volokna*, **1**, 49 (1962).
7. C. Catherine et S. Hsia. *J. Polym. Chem. Ed.* **9**, 2109 (1976).
8. J. Ulbricht. *J. Polym. Sci. Part C* **16**, 3747 (1968).
9. I. S. Dorokhina et V. S. Klimenkov. *Khim. Volokna*, **2**, 5 (1963).
10. Yu. P. 41384.
11. E. P. Onyon. *J. Polym. Sci.* **22**, 100 (1956).
12. J. D. Bernal et R. H. Poweler. *J. Polym. Phys.* **1**, 515 (1933).
13. B. E. Geller et N. P. Eftina. *Khim. Volokna*, **4**, 10 (1961).
14. S. K. Das, S. R. Chatterjee et S. R. Palit. *Proc. R. Soc. A* **227**, 252 (1955).
15. G. P. Gladichev. *Polimerizacija Vinilnih Monomerov*, p. 125. Alma-Ata, Akademii nauk Kazahskoi S.S.R. (1964).
16. T. Alfrey, J. Bohrer et H. Mark. *Copolymerization, High Polymers*, Vol. III, p. 15. Interscience, New York (1952).
17. F. R. Mayo et F. M. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1954 (1944).
18. L. J. Yang. *J. Polym. Sci.* **54**, 60 (1961).