

1/73

3ex

UNIVERSITE D'ALGER  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Departement de Genie Chimique

THESE DE FIN D'ETUDES

ETUDE DE LA COPOLYMERISATION  
RADICALEIRE  
DE L'ACETOXY - 1 BUTADIENE

المدرسة لوطنية للعلوم الهندسية  
- المكتبة -  
ECOLE NATIONAL POLYTECHNIQUE  
BIBLIOTHEQUE

Proposé par :

G. LEVESQUE Dr. Sc.

Etudie par :

A. ABBAS TURKI

ANNÉE 1972-73



# THESE

présentée

à L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

pour obtenir le titre

d'INGENIEUR  
(GENIE CHIMIQUE)

par

Abdelkrim ABBAS TURQUI

---

## ETUDE DE LA COPOLYMERISATION RADICALAIRE DE L'ACETOXY-1BUTADIENE

---

soutenue le 21 Juin 1973, devant la commission du jury :

MM. G. LEVESQUE, Président

A. BENINI

A.M. BORHAM

J.C. GRESSIER

} Examineurs

*Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie Organique et Macromoléculaire du département Génie Chimique de l'École Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Monsieur le Professeur LEVESQUE.*

*Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'aide qu'il n'a cessé de m'apporter.*

*Monsieur BENINI, chef du laboratoire de la SONAREM et Monsieur BORHAM, expert de l'UNESCO m'ont fait l'honneur de participer au Jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je tiens à remercier Monsieur GRESSIER pour les conseils qu'il m'a prodigués et je suis particulièrement heureux qu'il ait accepté de juger ce travail.*

*L'aide amicale que j'ai rencontrée chez mes collègues de laboratoire, Maitres-Assistants, Assistants et Etudiants m'a été précieuse. Qu'ils veuillent trouver ici l'expression d'une amitié sincère*

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u> .....	1
<u>CHAPITRE I.</u> : <u>Synthèse et homopolymérisation</u> <u>de l'acétoxy - 1 butadiène</u>	
Partie théorique .....	4
Partie expérimentale .....	7
Partie spectrale .....	9
<u>CHAPITRE II.</u> : <u>Copolymérisation de l'acétoxy - 1</u> <u>butadiène</u>	
Partie théorique .....	12
Partie expérimentale .....	25
Partie spectrale .....	40
<u>CHAPITRE III.</u> : <u>Interprétation des résultats</u>	
Validité des résultats .....	49
Comparaison entre les deux études..	50
Bibliographie .....	54
<u>CONCLUSION</u> .....	55

## INTRODUCTION

Les composés macromoléculaires sont constitués par la répétition d'un ou de plusieurs motifs monomères. On les appelle "Hauts polymères" ou plus simplement "Polymères".

La chimie macromoléculaire est l'une des plus passionnantes parmi les différentes chimies. La science des molécules géantes peut satisfaire le physicochimiste épris de mécanismes réactionnels et de structures. Elle offre au minéraliste des aperçus nouveaux sur la matière à l'état solide, à l'organicien elle donne des possibilités de synthèse de polymères d'une diversité étonnante. Aux biochimistes, elle découvre des horizons nouveaux dans le domaine le plus mystérieux de la connaissance, celui de la vie. Pour le technicien, elle est une source de matériaux nouveaux, d'une variété quasi-illimitée, construits sur mesure pour des applications innombrables : matières plastiques, fibres synthétiques (textile), élastomères, colles et adhésifs, peintures et vernis, isolants électriques, phoniques et thermiques, échangeurs d'ions, verres de sécurité, etc...

Parmi les différentes méthodes de synthèse des polymères, la polymérisation radicalaire reste la plus utilisée, particulièrement dans le domaine industriel (90 % de la pratique).

Dans une réaction de polymérisation, la croissance d'une macromolécule se produit uniquement par fixation d'un monomère par addition sur un centre actif (radical). Il y a formation d'un nouveau centre actif, pouvant fixer une nouvelle molécule de monomère et ainsi de suite.

Les copolymérisations résultent de l'union régulière ou non, de plusieurs motifs monomères différents. La copolymérisation radicalaire a été jusqu'à présent beaucoup plus étudiée que les copolymérisations ioniques, aussi bien expérimentalement que théoriquement.

.../...

Le fait d'introduire dans la même macromolécule deux ou plusieurs motifs monomères, permet d'obtenir une gamme de produits de propriétés extrêmement variées.

C'est ce qui a été fait par l'Institut Technologique LENSOVIET de LENINGRAD pour l'acétoxybutédiène, mais sous forme de mélange de deux isomères -1 et -2 dans le rapport molaire de 1/2,3.

Il a été montré que l'introduction d'une faible quantité de ce mélange dans les chaînes de polystyrène et de polyméthacrylate de méthyle provoque une amélioration nette des propriétés, en particulier une meilleure adhésion et une meilleure résistance au choc, par rapport aux homopolymères styrène et méthacrylate de méthyle.

Cependant les résultats obtenus par l'Institut ne permettent pas de prévoir la contribution de chaque isomère sur la réactivité du mélange et l'influence de chacun sur les propriétés résultantes. D'où l'intérêt d'étudier l'un des isomères, à savoir l'acétoxy-1butadiène, qui apporte à la fois insaturation dans le motif, donc possibilité de réticulation (et par là, variation des propriétés) et présence d'un groupement fonctionnel qui peut être exploité du point de vue chimique.

Par l'étude de la copolymérisation radicalaire en solution de l'acétoxy-1butadiène avec différents monomères, nous avons atteint le but qui nous a été assigné, c'est-à-dire la détermination des paramètres relatifs à cet isomère.

CHAPITRE I. :

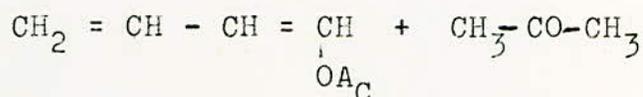
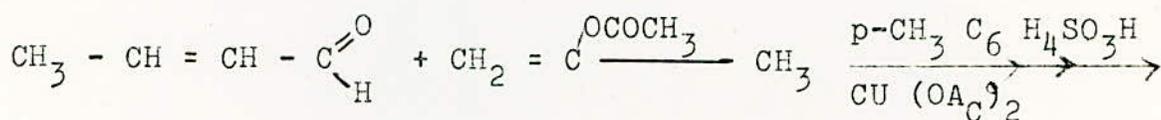
SYNTHESE DE L'ACETOXY-1 BUTADIENE



On a pu dans cette méthode de synthèse mettre en évidence la présence de deux isomères géométriques : trans (60 %) et cis (40 %).

b) - Avec l'acétate d'isopropényle :

C'est la synthèse qui a été retenue, car elle permettait d'obtenir plus facilement et avec un rendement meilleur un monomère pur. Nous obtenons pratiquement que l'isomère trans. (réaction de transestérification de l'énol du crotonaldéhyde).



II. - HOMOPOLYMERISATION. -

L'étude de l'homopolymérisation de l'acétoxy-1 butadiène en solution benzénique et en masse conduit aux résultats suivants :

le taux de conversion croît avec les concentrations en monomère, en amorceur et avec la température. Ainsi avec 1 % de moles de peroxyde de benzoyle, la polymérisation en masse à 95°C atteint 80 % de polymère en cinq heures.

Les masses molaires obtenues sont comprises entre 3 000 et 5 000 et augmentent lorsque la vitesse de polymérisation diminue.

La structure du polymère a été étudiée en RM.N et IR.. Trois structures sont possibles théoriquement (formes 1 - 2, 1 - 4, et 3 - 4). L'absence en I.R de bandes d'absorption à 3 000 - 3 100 cm<sup>-1</sup> et 900 cm<sup>-1</sup> permet d'éliminer la forme 1 - 2. Ce résultat est confirmé par les spectres R.M.N. qui permettent en outre de donner comme composition :

.../...

80 % de structure 1-4 et 20 % de structure 3-4. Enfin, on peut remarquer que la double liaison est essentiellement de la forme trans : absorption I.R. à  $970\text{ cm}^{-1}$ , absence de pics vers  $725\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la forme cis.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été réalisés sur un appareil PERKIN-ELMER R.12.B avec le tétraméthylsilane (T.M.S.) comme référence.

Les spectres dans l'infrarouge ont été obtenus avec un appareil PERKIN-ELMER 457.

Les masses moléculaires moyennes en nombre ( $\bar{M}_n$ ) ont été déterminées par tonométrie en solution dans le benzène au moyen d'un tonomètre PERKIN-ELMER 115.

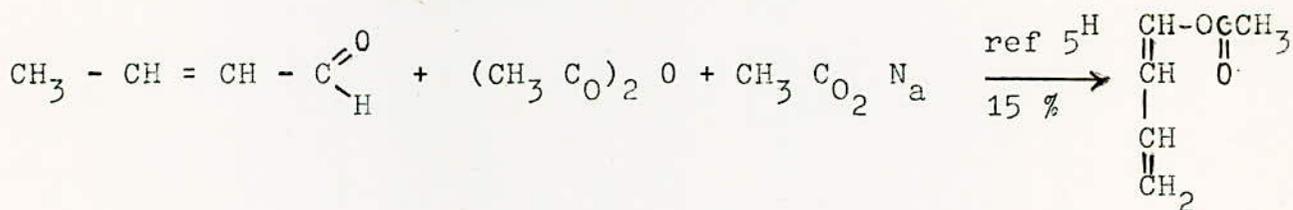
I. - SYNTHESES. -

1. - Synthèse en phase vapeur :

Cette synthèse n'a pas été reproduite.

2. - Synthèse en phase liquide :

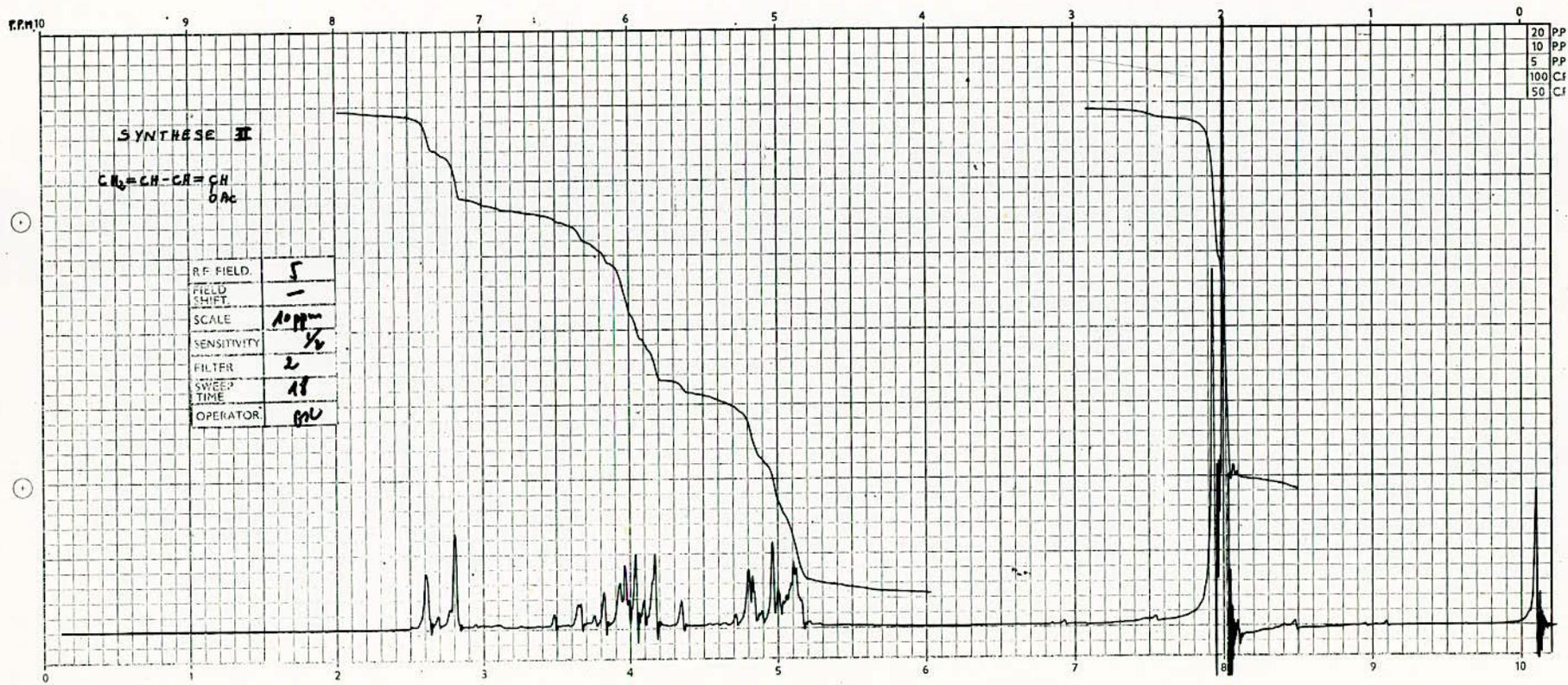
a) - avec l'anhydride acétique :

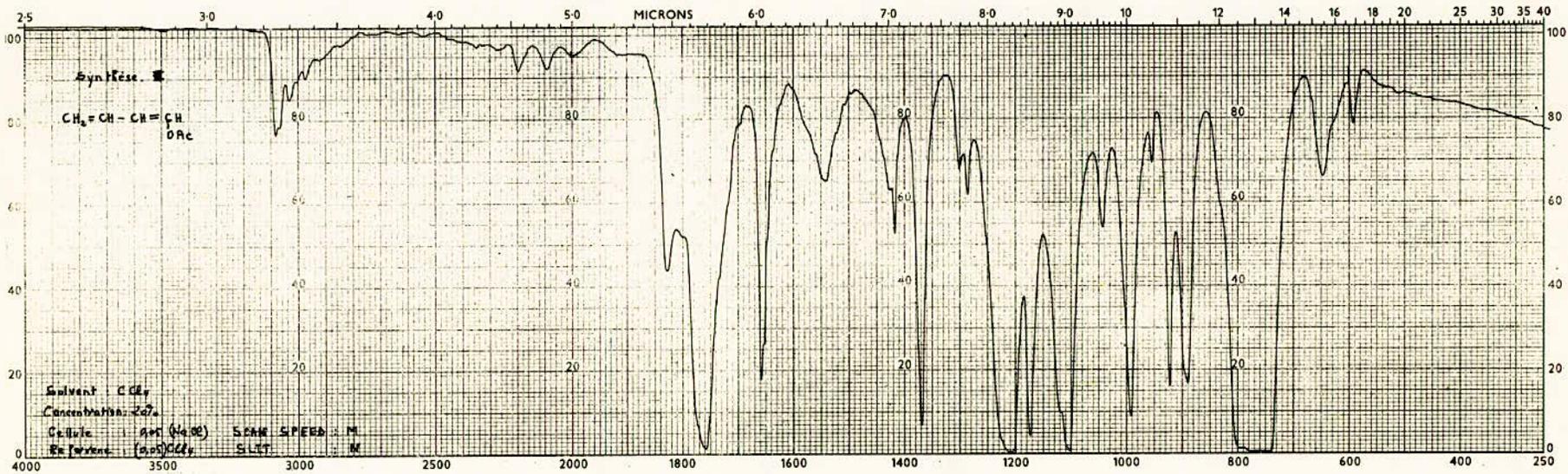


Dans un ballon à mono col surmonté d'un réfrigérant, on introduit du crotonaldéhyde, de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium et on laisse à reflux pendant 5 heures. Après plusieurs distillations successives, on obtient un mélange d'acétoxy - 1 - butadiène cis et trans dont le rapport déterminé par analyse spectrale nous donne en pourcentage 40 % en cis et 60 % en trans. Le rendement étant de 15 % en produit pur (littérature : 38 %).

.../...







CHAPITRE II. :

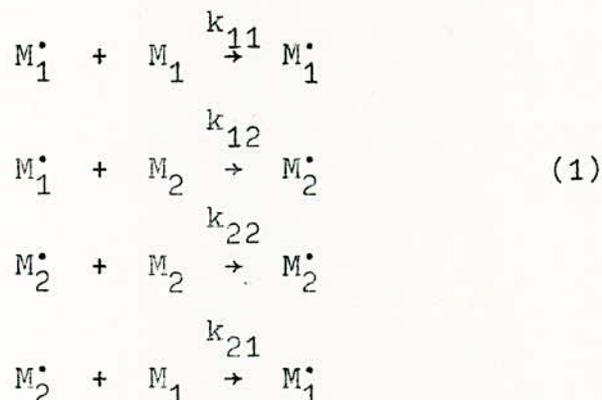
COPOLYMERISATION RADICALEIRE DE L'ACETOXY - 1 -  
BUTADIENE. -

PARTIE THEORIQUE

Le but de cette étude est de déterminer les coefficients de réactivités  $r_1$  et  $r_2$  des couples de monomères dans les copolymères relatifs à l'acétoxy - 1 butadiène ainsi que ses facteurs de réactivités propres  $e$  et  $Q$ . Ceci nous permettra de prévoir la composition de ces polymères et d'en déduire ainsi leur champ d'application.

Pour cela, il est donc indispensable de présenter un résumé de la théorie de la copolymérisation.

Soient  $(M_1)$  et  $(M_2)$  les concentrations des monomères  $M_1$  et  $M_2$  au début de la polymérisation. Une chaîne macromoléculaire en croissance présentant à son extrémité un groupe actif  $M_1^\bullet$  ou  $M_2^\bullet$  peut continuer à se développer par fixation d'une molécule monomère  $M_1$  ou  $M_2$ . La copolymérisation peut être décrite schématiquement par des réactions que caractérisent les constantes de vitesse  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{22}$ ,  $k_{21}$  :



On peut admettre, avec une approximation suffisante que les vitesses de réactions d'amorçage et de terminaison sont négligeables devant les vitesses des réactions de propagation.

En régime stationnaire, la vitesse de formation des groupes actifs est égale à leur vitesse de disparition. On peut donc écrire :

$$k_{12} (M_1^{\bullet}) (M_2) = k_{21} (M_2^{\bullet}) (M_1) \quad (2)$$

Les vitesses de disparition de  $M_1$  et  $M_2$  sont données par les relations :

$$\frac{d (M_1)}{dt} = k_{11} (M_1^{\bullet}) (M_1) + k_{21} (M_2^{\bullet}) (M_1) \quad (3)$$

$$\frac{d (M_2)}{dt} = k_{12} (M_1^{\bullet}) (M_2) + k_{22} (M_2^{\bullet}) (M_2)$$

Après avoir éliminé les concentrations molaires des groupes actifs  $M_1^{\bullet}$  et  $M_2^{\bullet}$  à partir de l'équation (2) (3), on obtient :

$$\frac{d M_1}{d M_2} = \frac{(M_1)}{(M_2)} \frac{r_1 (M_1)}{r_2 (M_2)} + \frac{(M_2)}{(M_1)} \quad (4)$$

avec  $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$  et  $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$  qui sont appelés "rapports de

réactivité" des monomères et sont en fait la mesure de la préférence d'un centre actif pour l'addition d'un monomère de son type par rapport à l'autre type.

1. - METHODE DE DETERMINATION DES REACTIVITES DES MONOMERES. -

Plusieurs méthodes ont été préconisées pour la détermination de  $r_1$  et  $r_2$ . MAYO et LUIS<sup>2</sup> ont utilisé la forme intégrée de l'équation (4). Cette méthode bien qu'élégante est d'une application difficile. Aussi, il est plus simple de se limiter à de faibles taux de conversion, ce qui permet d'assimiler le rapport  $d(M_1) / d(M_2)$  à celui des quantités de monomères  $m_1$  et  $m_2$  contenues dans les copolymères. L'équation (4) devient alors :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{(M_1) r_1 (M_1) + (M_2)}{(M_2) r_2 (M_2) + (M_1)} \quad (5)$$

Il est possible d'obtenir une forme plus pratique de l'équation (5), en introduisant les fractions molaires :

$$f_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = 1 - f_2 \quad \text{et} \quad F_1 = \frac{M_1}{M_1 + M_2} = 1 - F_2$$

on aboutit à l'égalité :

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{F_1}{F_2} \times \frac{r_1 F_1 + F_2}{r_2 F_2 + F_1} \quad (6)$$

En faisant tendre  $F_2$  ou  $F_1$  vers le zéro, la relation (6) conduit à :  $\frac{1}{f_1} = \frac{f_2}{F_2}$  quand  $F_2 \rightarrow 0$  et  $\frac{1}{f_2} = \frac{f_1}{F_1}$  quand  $F_1 \rightarrow 0$

L'analyse directe des courbes représentatives de la composition du copolymère en fonction du mélange initial des monomères peut fournir les constantes  $r_1$  et  $r_2$  en calculant simplement les pentes finales des courbes.

Mais cette méthode ne donne pas une précision suffisante (trop grande incertitude sur le tracé exact des courbes pour les faibles valeurs de  $F_1$  et  $F_2$ ).

Une autre méthode consiste à écrire l'équation (5) sous la forme :

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[ \frac{m_2}{m_1} (1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1) - 1 \right]$$

qui exprime  $r_2$  comme une fonction linéaire de  $r_1$ . A chaque résultat d'expérience va correspondre une droite  $r_2 = f(r_1)$ , et le point d'intersection de deux droites donne les valeurs de  $r_1$  et  $r_2$  pour le système. On trace en réalité un plus grand nombre de droites correspondant chacune à une expérience. Elles ne se croisent pas exactement au même point, mais délimitent une surface et le choix de  $r_1$  et  $r_2$  est un peu aléatoire.

Nous avons préféré appliquer une technique simple due à FINEMAN et ROSS<sup>3</sup>.

$$\text{En posant : } f = \frac{m_1}{m_2} \quad \text{et } F = \frac{M_1}{M_2}$$

L'équation (5) devient :

$$f = F \frac{r_1 F + 1}{r_2 + F}$$

qui peut s'écrire encore :

$$\frac{F}{f} (f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2 \quad (d)$$

$$\text{ou } \frac{f-1}{F} = -r_2 \frac{f}{F^2} + r_1 \quad (d')$$

Nous obtenons deux relations, sous la forme d'une équation linéaire :

$$Y = r_1 X + r_2$$

Y et X sont fonction des compositions du mélange initial et du copolymère et peuvent être calculés pour chaque expérience.

En traçant la droite correspondant à cette équation, l'ordonnée à l'origine donne  $r_2$  et la pente donne  $r_1$  (voir détails du calcul en partie expérimentale).

## 2. - METHODE DE DETERMINATION DES FACTEURS DE REACTIVITE e ET Q. -

La polarité d'une double liaison est déterminée par la structure des substituants. Le caractère polaire d'un radical ou du monomère correspondant sera caractérisé par une valeur de  $e$ . Une valeur positive de  $e$  s'interprète comme un retrait d'élection de la double liaison.

La réactivité spécifique d'un monomère est déterminée par l'effet de résonance, et cet effet est caractérisé par une valeur de  $Q$ . Si le radical résultant de l'addition du monomère sur le radical initial est fortement stabilisé par résonance,  $Q$  correspondant à ce monomère est très grand.

ALFREY et PRICE<sup>4</sup> ont proposé une relation entre les rapports de réactivité et les facteurs de réactivité propres pour un couple de monomères. Ils expriment les constantes de vitesses du type  $k_{12}$  par la relation :

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp. (-e_1 e_2)$$

pour laquelle on pose que :

$P_1$  est proportionnel à la réactivité du radical  $M_1^*$

$Q_2$  est proportionnel à la réactivité du monomère  $M_2$

$e_1$  est proportionnel à la polarité du radical ou du monomère  $M_1$

$e_2$  est proportionnel à la polarité du radical ou du monomère  $M_2$ .

Les rapports de réactivité  $r_1$  et  $r_2$  auront pour valeur :

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{\exp(-e_1 e_1)}{\exp(-e_1 e_2)} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \\ r_2 &= \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \frac{\exp(-e_2 e_2)}{\exp(-e_2 e_1)} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \end{aligned} \right\} (7)$$

en faisant le produit, on a :

$$r_1 r_2 = \exp[-(e_1 - e_2)^2] \quad (8)$$

en passant au logarithme, il vient que :

$$e_1^2 - 2e_1 e_2 + (e_2^2 - 2,3 \log r_1 r_2) = 0 \quad (9)$$

$e_1$  est l'inconnue, c'est le facteur de réactivité propre à l'acétoxy-1-Butadiène pour donner un certain copolymère ayant pour coefficients de réactivité  $r_1, r_2$ .

La valeur de  $e_2$  est donnée par une table -

On résoud l'équation du second degré (9), pour 2 ou plusieurs couples de monomères, et la solution commune sera prise comme valeur de  $e_1$ .

Une fois que  $e_1$  a été déterminé, on détermine la valeur de  $Q_1$  à partir de l'une des deux équations (7) du système d'équations.

$Q_2$  est donnée par une table<sup>5</sup>.

TABLEAU DONNANT LES FACTEURS DE REACTIVITES DE Q ET e, DES MONOMERES UTILISES. -

Monomères	e	Q
STRYRENE base du système (convention)	(-0,80)	(1,00)
Acétate de vinyle	- 0,22	0,026
Acrylonitrile	1,20	0,60
Méthacrylate de méthyle	0,40	0,74

3. - RESULTATS. -

1°) -  $r_1$  et  $r_2$

Nous avons appliqué la méthode de FINEMAN et ROSS en nous plaçant dans les conditions de copolymérisation ne permettent qu'un faible taux de conversion (20 % au maximum).

.../...

Les réactions ont été réalisées en solution dans le benzène avec une concentration en amorceur ( $Bz_2O_2$ ) de 0,2 % par mole de monomère, à une température de 80°C. Les rapports des concentrations des monomères entrant dans la composition des copolymères ont été déterminés à partir des spectres de RM.N des produits obtenus.

a) - Avec le styrène :

Nous nous sommes basés sur les pics représentant les protons vinyliques et tertiaires relatifs à l'acétoxy-1 Butadiène ( $\delta$  entre 4 et 6,5 ppm) et les protons méthyliques et méthyléniques (entre 0,6 et 4 p.p.m). Les valeurs obtenues étaient vérifiées par comparaison avec les pics de résonance des protons aromatiques (entre 6 et 7,8 p.p.m).

b) - avec le méthacrylate de méthyle : (M.M.A.)

Pics relatifs à  $-O-CH_3$  de (M.M.A)  $\delta$  entre 3 et 4 ppm

Pics relatifs à  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-CH_3$  et  $-CH_2-(Ac B_1)$   
 $\delta$  entre 0,6 et 3 p.p.m.

Vérification : pics relatifs à  $-CH = CH - \overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$   $\delta$  entre 4 et 7 p.p.m.  
et  $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$

c) - Avec l'acétate de vinyle (Ac.r) :

Pics relatifs à  $-CH = CH -$   
et  $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$

$\delta$  entre 3,5 et 6,5 p.p.m

Pics relatifs à  $O - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - CH_3$   
et  $-CH_2 -$

$\delta$  entre 0,6 et 3,5 p.p.m

.../...

Pics relatifs à  $\begin{array}{c} - \text{CH} = \text{CH} - \\ | \\ \text{H} \end{array}$   $\delta$  entre 3,5 et 6,5 p.p.m  
 et  $\begin{array}{c} - \text{C} - \\ | \\ \text{OAc} \end{array}$

Pics relatifs à  $\begin{array}{c} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{array}$  et  $\begin{array}{c} - \text{CH}_2 - \\ | \\ \text{CN} \end{array}$   $\delta$  entre 0,6 et 3,5 p.p.m  
 et  $\begin{array}{c} - \text{C} - \\ | \\ \text{CN} \end{array}$

Le tableau I. donne les valeurs  $f$  et  $F$ , calculées dans les différents cas étudiés.

Les constantes  $r_1$  et  $r_2$  ont été calculées à l'aide des équations (d) et (d') en utilisant la méthode des moindres carrés. Les valeurs des constantes  $r_1$  et  $r_2$  sont résumées dans le tableau II.

2°) -  $e$  et  $Q$  :

Nous trouvons une valeur de  $e = -1,2$ , qui est une des solutions de l'équation au second degré pour les différents couples de monomères considérés.

Copolymérisation radicalaire de l'acétoxy-1 Butadiène ( $M_2$ ) avec différents monomères ( $M_1$ ) (Styrène, M.M.A., Ac.V, AN.) en solution Benzénique

(Durée : 2 heures, initiateur :  $Bz_2O_2$  : 0,2 % mole/monomère)

(L'expérience 1.4. et 2.4. n'a pas pu être exploitée car la concentration Acrylonitrile étant importante, il n'a pas pu être possible de solubiliser le copolymère correspondant dans un solvant adéquate).

ACETOPXY - 1 BUTADIENE	Numéro de Référence	$F = \frac{M_1}{M_2}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$		Rendement en %
	<u>Avec Styrène</u>				
	1.1.	40	14,0 ±	1,0	19,85
	2.1.	20	9,7 ±	0,9	19,30
	3.1.	10	7,9 ±	0,8	16,50
	4.1.	5	4,6 ±	0,5	9,12
	5.1.	1	1,2 ±	0,1	10,50
	6.1.	0,1	0,63 ±	0,06	10,71
<u>Avec M.M.A.</u>					
	1.2.	40	5,2 ±	0,5	43,5
	2.2.	20	4,5 ±	0,4	29,67
	3.2.	10	2,0 ±	0,2	19,03
	4.2.	5	1,9 ±	0,2	18,97
	5.2.	1	0,71 ±	0,07	10,71
	6.2.	0,5	0,52 ±	0,05	9,47

.../...

	Numéro de Référence	$F = \frac{M_1}{M_2}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	Rendement en %
BUTADIENE - 1 - ACETOXY	<u>Avec Ac.V</u>			
	1.3.	40	2,1 ± 0,2	3,63
	2.3.	20	1,7 ± 0,2	4,71
	3.3.	10	0,59 ± 0,06	4,45
	4.3.	5	0,33 ± 0,03	4,62
	5.3.	1	0,19 ± 0,02	6,73
	6.3.	0,5	0,04 ± 0,004	10,00
	<u>Avec AN</u>			
	3.4.	10	1,5 ± 0,2	10,7
	4.4.	5	1,4 ± 0,1	10,2
	5.4.	1	0,82 ± 0,08	9,3
	6.4.	0,5	0,58 ± 0,06	8,4

Par contre, la valeur de  $Q$  qui a été retenue est celle qui vérifie le système d'équation (7) seulement pour le copolymère avec le styrène et celui avec le méthyle méthacrylate, soit  $Q = 3,5$ , car à partir des deux autres cas (Ac.V et A.N.), il est impossible d'avoir une valeur de  $Q$  ayant une signification :

- Avec l'acétate de vinyle : la méthode s'applique mal, étant donné que les rendements ont été très faibles, malgré des durées de polymérisation augmentées (certainement des réactions secondaires ont lieu).

- Avec l'acrylonitrile : le produit  $r_1 r_2$  étant très faible (tendance à l'alternance très marquée), la différence entre  $e_1$  et  $e_2$  est très grande à plus forte raison  $(e_1 - e_2)^2$ , par conséquent le facteur pré-exponentiel  $\left(\frac{Q_1}{Q_2}\right)$  n'est pas appréciable, d'où une très forte erreur sur  $Q$ .

Nota : Nous avons éliminé les valeurs expérimentales 1.2. et 2.2., pour lesquelles un rendement supérieur à 20 % a été enregistré.

TABLEAU II.

VALEURS DES CONSTANTES DE COPOLYMERISATION POUR LES DIFFERENTS COUPLES. -

Spectres R.M.N. du n° au n°	Monomères	$r_1$ (Ac B <sub>1</sub> )	$r_2$ (monomère)	$r_1 r_2$
1.1. à 6.1. ---	Styrène	2,5 ± 0,4	0,32 ± 0,03	0,80 ± 0,1
3.2. à 6.2.	M.M.A.	0,64 ± 0,04	0,17 ± 0,02	0,11 ± 0,02
1.3. à 6.3.	Ac. V	8 ± 1	0,040 ± 0,005	0,32 ± 0,02
3.4. à 6.4.	A. N.	0,08 ± 0,02	0,05 ± 0,01	0,004 ± 0,001

PARTIE EXPERIMENTALE

I. - COPOLYMERISATION. -

Toutes les copolymérisations ont été effectuées sous atmosphère inerte d'azote. Les solvants ainsi que les monomères ont été distillés juste avant utilisation.

L'étude de l'avancement de la copolymérisation du styrène avec l'acétoxy-1 Butadiène dans les conditions suivantes :

T = 80°C, initiateur : 0,2 % par mole/monomère,  $\frac{M_1}{M_2} = 1$

solvant total = 4 ml par gr de monomère.

a permis d'évaluer à deux heures le temps de réaction, afin que le taux de conversion n'excède jamais 20 %.

1.1. - Mode opératoire :

En limitant à six le nombre d'expériences par comonomère, on a pu choisir des rapports  $\frac{M_1}{M_2}$  de telle sorte qu'on

ait une meilleure répartition des points expérimentaux, on a opéré alors de la même façon pour les différents couples de monomères.

On introduit dans un ballon de 50 ml un poids connu d'acétoxy-1 Butadiène ( $M_2$ ) à l'aide d'une sringue. La quantité désirée de monomères ( $M_1$ , successivement : styrène, M.M.A., Ac.V et A.N.) est introduite à l'aide d'une autre seringue. Tout ceci a été déterminé par pesée.

On calcule la quantité d'initiateur nécessaire pour que sa concentration soit de 0,2 % par mole de monomère. Le volume désiré d'une solution benzénique de peroxyde de benzoyle ( $Bz_2O_2$ ) est injecté et on ajoute du benzène de telle sorte que la quantité totale de solvant corresponde à 4 ml pour 1 gr de monomère.

L'opération est répétée en faisant varier les rapports comonomère . Les ballons (série de trois) sont équipés de réfrigérants et mis sous azote. Ils sont chauffés dans le même bain-marie pendant 2 heures à 80°C.

Les solutions de fin de réaction, sont évaporées à sec, puis redissoutes dans le chloroforme et précipités dans l'éther de pétrole, ce qui permet d'éliminer l'amorceur n'ayant pas réagi.

Après décantation (24 h), les copolymères sont lavés à l'éther de pétrole plusieurs fois puis placés sous vide dans un dessiccateur contenant  $\text{CaCl}_2$  pendant 48 heures.

Pour la préparation des tubes pour R.M.N., nous avons utilisé comme solvant  $\text{CCl}_4$  pour le copolymère styrène - Ac.B<sub>1</sub>, avec comme référence une solution de 10 % de T.M.S. dans du  $\text{CCl}_4$ , pour les autres copolymères, nous avons utilisé comme solvant et en même temps comme référence  $\text{DCCl}_3$ , car ceux-ci sont très peu solubles dans  $\text{CCl}_4$ .

Les propositions  $m_1/m_2$  de comonomère et Ac.B<sub>1</sub> contenus dans les copolymères sont déterminés à l'aide des spectres R.M.N. (voir partie spectrale).

1.2. Copolymère styrène ( $M_1, m_1$ ) et AcB<sub>1</sub> ( $M_2, m_2$ )  
(voir tableau III.a)

1.3. Copolymère M.M.A ( $M_1, m_1$ ) et AcB<sub>1</sub> ( $M_2, m_2$ )  
(voir tableau III.b)

1.4. Copolymère Ac.V ( $M_1, m_1$ ) et AcB<sub>1</sub> ( $M_2, m_2$ )  
(voir tableau III.c)

1.5. Copolymère A.N. ( $M_1, m_1$ ) et AcB<sub>1</sub> ( $M_2, m_2$ )  
(voir tableau III.d).

.../...

II. - CALCUL DES COEFFICIENTS DE REACTIVITE  $r_1$  et  $r_2$

2.1. - La méthode de FINEMAN et ROSS non conduit à calculer les équations de droites  $y = ax + b$

Nous pouvons utiliser l'une ou l'autre des deux équations :

$$\frac{F}{f} (f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2 \quad (d) \quad \text{ou} \quad \frac{f-1}{F} = -r_2 \frac{f}{F^2} + r_1 \quad (d')$$

Nous avons posé :

$$y = (f-1) \frac{F}{f} \quad \text{et} \quad x = \frac{F^2}{f}$$

$$\text{ou} \quad y' = \frac{f-1}{F} \quad \text{et} \quad x' = \frac{f}{F^2}$$

TABLEAU III.a

## COPOLYMERE STYRENE - ACETOXY - 1 - BUTADIENE -

Référence n°	$M_1$ (mM)	$M_2$ (mM)	$M_1 + M_2$ (gr)	Solvant total (ml)	Solution Benzénique de $Bz_2O_2$ à 2 % (ml)	Benzène (ml)	Poids du copoly- mère (gr)	$\frac{M_1}{M_2} = F$	$\frac{m_1}{m_é} = f$	Rendement %
1.1.	40	1	4,272	17,2	4,2	13,0	0,847	40	14,30	19,9
2.1.	40	2	4,384	17,6	4,5	13,1	0,846	20	9,70	19,3
3.1.	40	4	4,608	18,4	5,0	13,4	0,740	10	7,92	16,5
4.1.	40	8	5,056	20,2	5,1	15,1	0,818	5	4,65	9,1
5.1.	10	10	2,160	8,7	2,2	6,5	0,227	1	1,20	10,5
6.1.	5	10	1,640	6,5	1,5	5,0	0,176	0,5	0,63	10,7

TABLEAU IIIb

Volume n°	$M_1$ (mM)	$M_2$ (mM)	$M_1+M_2$ (gr)	Solvant total (ml)	Solution Benzénique de $Bz_2O_2$ à 2 % <sup>2</sup> (ml)	Benzène (ml)	Poids du copoly- mère (gr)	$\frac{M_1}{M_2} = F$	$\frac{m_1}{m_2} = f$	Rendement (%)
1.2.	40	1	4,112	16,5	4,1	12,4	1,790	40	5,24	43,5
2.2.	40	2	4,224	16,9	4,2	12,7	1,252	20	4,5	29,67
3.2.	40	4	4,448	17,8	4,5	13,3	0,845	10	2	19,0
4.2.	40	8	4,896	19,5	5	14,5	0,920	5	1,94	18,9
5.2.	10	10	2,120	8,5	2,1	6,4	0,227	1	0,714	10,7
6.2.	5	10	1,620	6,5	1,5	5	0,153	0,5	0,522	9,5

COPOLYMERE M.M.A. - Ac.B<sub>1</sub>

TABLEAU III.c

COPOLYMERE Ac.r - Ac.B<sub>1</sub> -

Référence N°	M <sub>1</sub> (mM)	M <sub>2</sub> (mM)	M <sub>1</sub> + M <sub>2</sub> (gr)	Solvant total (ml)	Solution Benzénique de Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à 2 % <sup>2</sup> (ml)	Benzène (ml)	Poids du copoly- mère (gr)	$\frac{M_1}{M_2} = F$	$\frac{m_1}{m_2} = f$	Rendement %
1.3.	40	1	3,552	14,2	3,5	10,7	0,129	40	2,12	3,6
2.3.	40	2	3,664	14,7	3,6	11,1	0,136	20	1,71	3,7
3.3.	40	4	3,888	15,6	3,8	11,8	0,134	10	0,59	4,4
4.3.	40	8	4,336	17,4	4,4	13,0	0,200	5	0,33	4,6
5.3.	10	10	1,980	8,0	2,0	6,0	0,133	1	0,19	6,7
6.3.	5	10	1,555	6,2	1,5	4,7	0,155	0,5	0,04	10,0

TABLEAU N° III d

Référence n°	$M_1$ (mM)	$M_2$ (mM)	$M_1 + M_2$ (gr)	Solvant total (ml)	Solution Benzénique Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à 2 % (ml)	Benzène (ml)	Poids du copoly- mère (gr)	$\frac{M_1}{M_2} = F$	$\frac{m_1}{m_2} = f$	Rendement (%)
3.4.	40	4	2,445	10,0	2,5	7,5	0,264	10	1,53	10,7
4.4.	40	8	2,896	11,6	3,0	8,6	0,295	5	1,43	10,2
5.4.	20	20	3,240	12,8	3,2	9,6	0,315	1	0,82	9,3
6.4.	10	20	2,740	11,0	3,0	8,0	0,230	0,5	0,58	8,4

COPOLYMERE - AN - Ac B<sub>1</sub> -

Les valeurs de  $y$ ,  $x$  et  $y'$ ,  $x'$  calculées sont résumées dans le tableau suivant :

Références	$y$	$x$	$y' \times 10^2$	$x' \times 10^2$
1.1.	37,2	11,2	33,3	0,89
2.1.	17,94	41,3	43,5	2,42
3.1.	8,24	12,62	69,2	7,92
4.1.	3,93	5,48	73,0	18,6
5.1.	0,167	0,834	20,0	120,0
6.1.	- 0,287	0,394	- 73,2	254,0
2.2.	15,55	88,80	17,5	1,13
3.2.	5,00	50,00	10,0	2,0
4.2.	2,42	12,88	18,8	8,7
5.2.	- 0,40	1,40	- 28,6	71,4
6.2.	- 0,468	0,48	- 95,7	208,0
1.3.	21,10	755	2,80	0,132
2.3.	8,30	234	3,55	0,427
3.3.	- 6,96	170	- 4,10	0,59
4.3.	- 10,45	75,80	- 43,80	1,32
5.3.	- 4,26	5,26	- 81,0	1,90
6.3.	- 12,00	6,25	- 192,0	1,60
3.4.	3,46	66,40	5,3	1,50
4.4.	1,50	17,50	8,6	5,70
5.4.	- 0,22	1,22	- 18,0	82,0
6.4.	- 0,36	0,43	- 84,0	232,0

2.2. - Méthode des moindres carrés :

Soit l'équation  $y = Ax + B$ , dans laquelle les valeurs  $y$  et  $x$  peuvent être déterminées expérimentalement, la méthode utilisée consiste à minimiser par rapport à  $A$  et  $B$  le carré des différences

$$Q = \sum_{i=1}^n (y_i - Ax_i - B)^2$$

Nota :  $\sum x_i$  = somme de  $x_i$ , de  $i = 1$  à  $i = n$

On aura  $A = a$   
 $B = b$  paramètres qui rendent minimum la quantité  $Q$ .

Nous devons donc faire :

$$\frac{\delta Q}{\delta A} = -2 \sum x_i (y_i - B - Ax_i) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\delta Q}{\delta B} = -2 \sum (y_i - B - Ax_i) = 0 \quad (2)$$

$a$  et  $b$  apparaissent comme les racines du système, ce qui conduit aux équations :

$$a \sum x_i^2 + b \sum x_i - \sum x_i y_i = 0 \quad (1')$$

$$\sum b + a \sum x_i - \sum y_i = 0 \quad (2')$$

En remarquant que  $\sum b = nb$ ,  $\sum x_i = n\bar{x}$  et  $\sum y_i = n\bar{y}$ ,  $\bar{x}$  et  $\bar{y}$  étant les valeurs moyennes de  $n$  expériences, les équations (1') et (2') deviennent :

.../...

$$a x_i^2 + b n \bar{x} - x_i y_i = 0 \quad (1'')$$

$$\text{et } b + a \bar{x} - \bar{y} = 0 \quad (2'')$$

d'où l'on tire les valeurs de a et b, qui sont :

$$a = \frac{\bar{y} - b}{\bar{x}} \quad \text{et } b = \frac{\bar{y} \sum x_i^2 - \bar{x} \sum x_i y_i}{\sum x_i^2 - n \bar{x}^2}$$

2.3. - Calcul de r<sub>1</sub> et r<sub>2</sub>

Exemple de calcul de r<sub>1</sub> et r<sub>2</sub> pour le copolymère M.M.A. - Ac.B<sub>1</sub> à partir des équations (d) et (d').

P. n°	y <sub>i</sub>	x <sub>i</sub>	x <sub>i</sub> y <sub>i</sub>	x <sub>i</sub> <sup>2</sup>	y <sub>i</sub> '	x <sub>i</sub> 'x10 <sup>2</sup>	x <sub>i</sub> 'y <sub>i</sub> 'x10 <sup>2</sup>	x <sub>i</sub> ' <sup>2</sup> x10 <sup>4</sup>	y <sub>i</sub> -y <sub>i</sub> '*
3.2.	15,55	88,80	1 380	7 900	0,175	1,12	0,197	0,12	0,28
4.2.	5,00	50,00	250	2 500	0,100	2,00	0,20	0,40	0,17
5.2.	2,42	12,88	31,10	166	0,188	8,70	1,64	7,58	0,01
6.2.	- 0,40	1,40	- 0,56	1,96	-0,286	71,40	-20,40	510,0	0,09
Σ	22,57	153,08	1 660,54	10567,96	0,177	83,23	-18,36	518,7	0,55
	<u>ȳ = 5,67</u>	<u>x̄ = 38,27</u>			<u>ȳ' = 0,044</u>	<u>x̄' = 0,208</u>			
		<u>n x̄<sup>2</sup> = 5840</u>				<u>n x̄'<sup>2</sup> = 0,173</u>			

(\*) y calculé à partir de y = ax + b

A partir de l'équation (d) on a :

$$a = 0,640 \quad \text{et} \quad b = -0,176$$

De même l'équation (d') nous conduit à :

$$a' = -0,170 \quad b' = 0,674$$

Les valeurs de  $r_1$  et  $r_2$  sont : (le calcul d'erreur étant fait sur les ordonnées à l'origine, en prenant 20 % erreur sur la détermination de f).

$$r_1 = 0,64 \pm 0,04 \quad \text{et} \quad r_2 = 0,17 \pm 0,02$$

Pour les autres copolymérisations, à partir de l'équation (d), nous obtenons :

- pour le styrène - AcB<sub>1</sub>

$$r_1 = 2,5 \pm 0,4 \quad \text{et} \quad r_2 = 0,32 \pm 0,03$$

- pour Ac.V - AcB<sub>1</sub>

$$r_1 = 8,0 \pm 1,0 \quad \text{et} \quad r_2 = 0,040 \pm 0,005$$

- pour A.N - AcB<sub>1</sub>

$$r_1 = 0,08 \pm 0,02 \quad \text{et} \quad r_2 = 0,05 \pm 0,01$$

#### 2.4. - Calcul des valeurs propres au monomère Q - e

Les valeurs de Q et e ont été définies arbitrairement pour un certain nombre de monomères de base (styrène : e = - 0,80 , Q = 1,0), et les valeurs pour les autres monomères ont été calculées d'après les valeurs de  $r_1$  et  $r_2$  grâce aux équations suivantes :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp(-e_1(e_1 - e_2))$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp(-e_2(e_2 - e_1))$$

Pour obtenir les valeurs de  $Q$  et  $e$  d'un certain monomère il suffit de déterminer au préalable les valeurs de  $r_1$  et  $r_2$  avec deux ou trois monomères de référence. Dans notre cas, nous avons considéré quatre monomères de référence.

2.4.1. - Calcul de  $e$  :

Le produit des deux équations écrites plus haut, permet de calculer  $e$ , connaissant  $e_2$  et le produit  $r_1 r_2$ . Nous obtenons une équation du second degré. La solution  $e_1$ , qui sera prise en considération est celle qui sera en même temps (à quelques erreurs près), solution des différentes équations (1 équation par couple de monomère).

Couple styrène AcB<sub>1</sub> :

L'expression du produit est la suivante :

$$r_1 r_2 = \exp \left( -(e_1 - e_2)^2 \right)$$

avec  $e_2 = -0,80$  et  $r_1 r_2 = 0,81$

il vient après calcul :

$$e_1^2 + 1,6e_1 + 0,428 = 0$$

d'où  $\Delta = 0,85 \quad \rightarrow \quad \sqrt{\Delta} = 0,92$

$$e_1^I = \frac{-1,6 + 0,92}{2} = -0,34$$

$$e_1^{II} = \frac{-1,6 - 0,92}{2} = -1,26$$

$$\underline{e_1^{II} = e_1 = -1,26}$$

Couple M.M.A. - AcB<sub>1</sub>

$$e_2 = 0,40 \quad \text{et} \quad r_1 r_2 = 0,17$$

d'où l'équation :

$$e_1^2 - 0,80e_1 - 2,05 = 0$$

$$e_1' = \frac{0,8 + 2,98}{2} = 1,79$$

$$e_1'' = \frac{0,8 - 2,98}{2} = - 1,1$$

$$\underline{e_1'' = e_1 = - 1,1}$$

Couple Ac.V - AcB<sub>1</sub>

$$e_2 = - 0,22 \quad r_1 r_2 = 0,332$$

Après calcul, on obtien :

$$\underline{e_1 = - 1,25}$$

Couple AN - AcB<sub>1</sub>

$$e_2 = 1,20 \quad r_1 r_2 = 0,085$$

Après calcul, on obtient :

$$\underline{e_1 = - 1,1}$$

Finalement, on prend pour valeur de  $e_1$ , la valeur obtenue en faisant la moyenne arithmétique de toutes les valeurs :

$$\text{soit } e_1 = - 1,2$$

2.4.2. - Calcul de Q :

Connaissant  $Q_2$ ,  $e_1$ ,  $e_2$ ,  $r_1$  et  $r_2$ , nous pouvons calculer  $Q_1$  soit à partir de l'expression de  $r_1$  ou celle de  $r_2$ .

Couple styrène AcB<sub>1</sub> :

à partir de  $r_1$  :

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp(-e_1(e_1 - e_2))$$

avec  $r_1 = 2,53$ ,  $Q_2 = 1$ ,  $e_1 = -1,25$  et  $e_2 = -0,80$

après calcul, on a :

$$Q_1 = 4,44$$

à partir de  $r_2$  :

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp(-e_2(e_2 - e_1))$$

avec  $r_2 = 0,32$

On trouve alors :

$$Q_1 = 4,48$$

Couple M.M.A. - AcB<sub>1</sub> :

à partir de  $r_1$ , on trouve :

$$Q_1 = 2,48$$

et à partir de  $r_2$ , on trouve :

$$Q_1 = 2,40$$

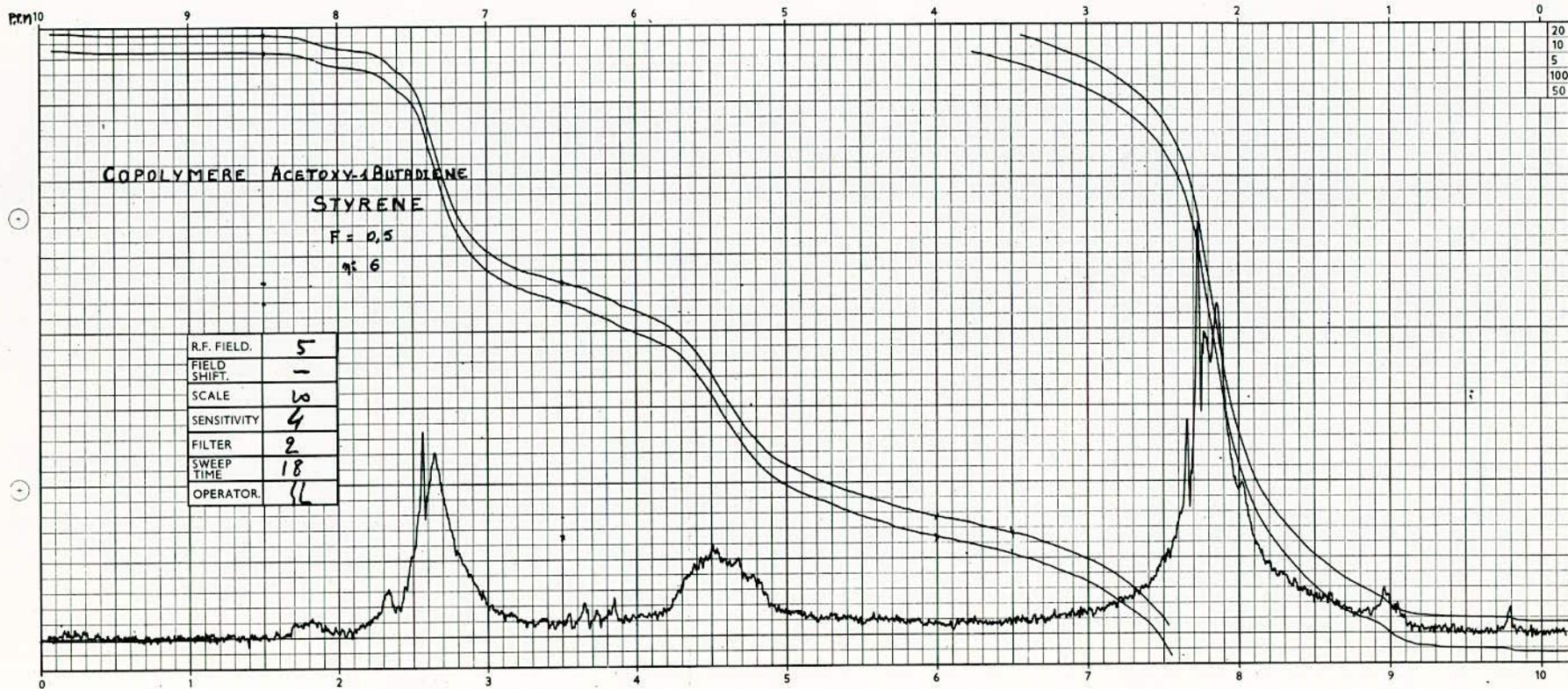
.../...

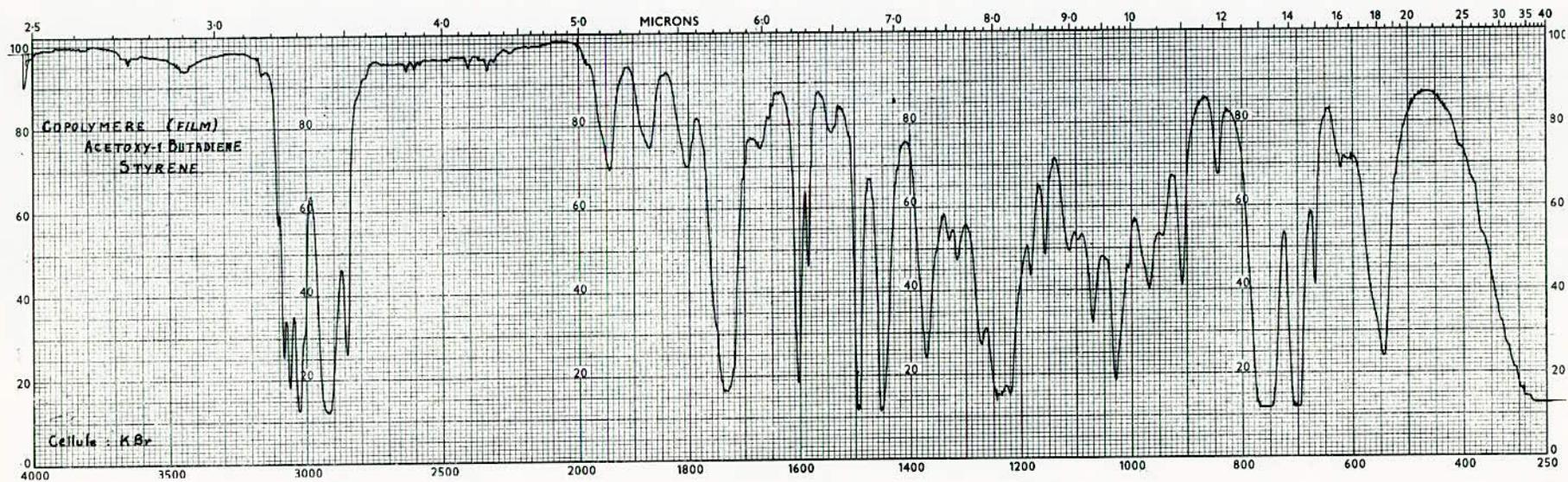
Pour les deux autres couples restants, le calcul est sans intérêt, la méthode utilisée ne s'appliquant pas (voir interprétation des résultats).

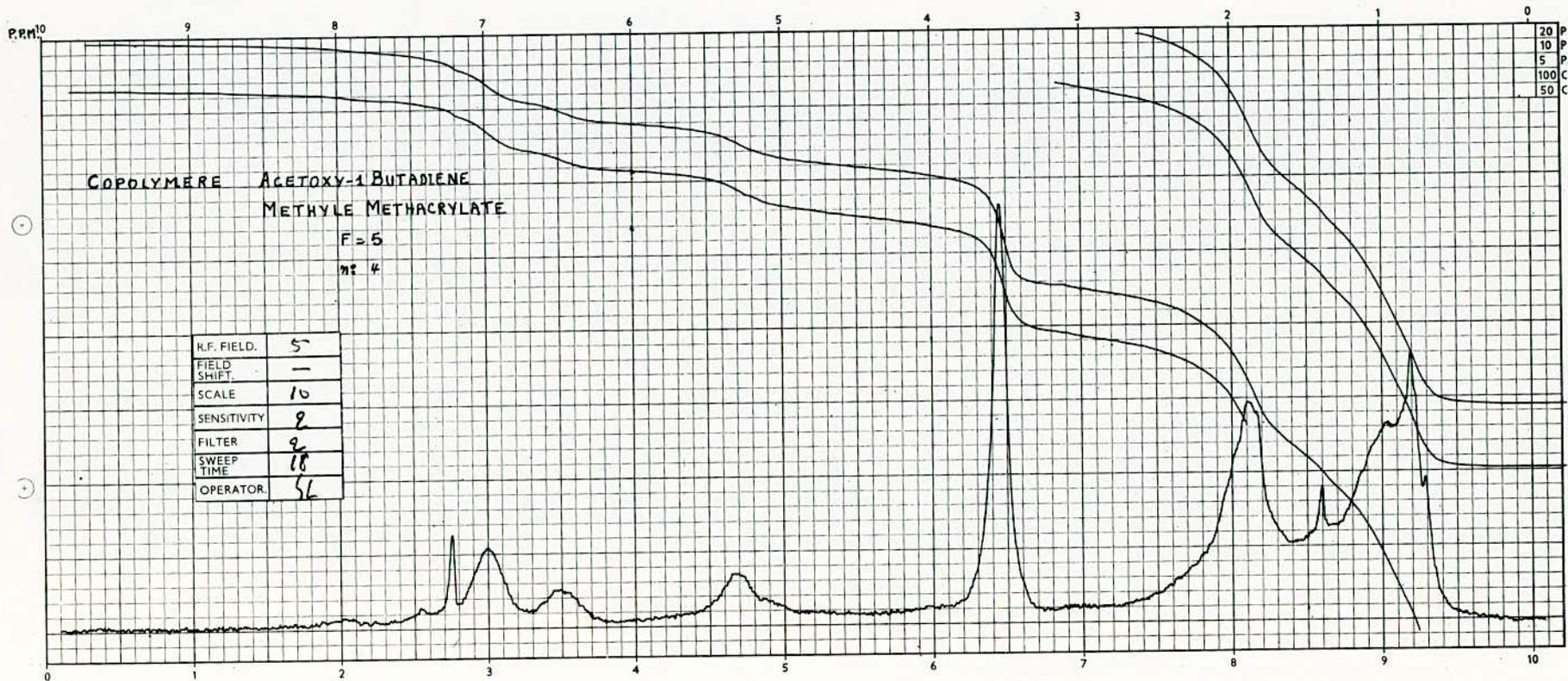
III. - MASSES MOLECULAIRES MOYENNES EN NOMBRE ( $\bar{M}_n$ )

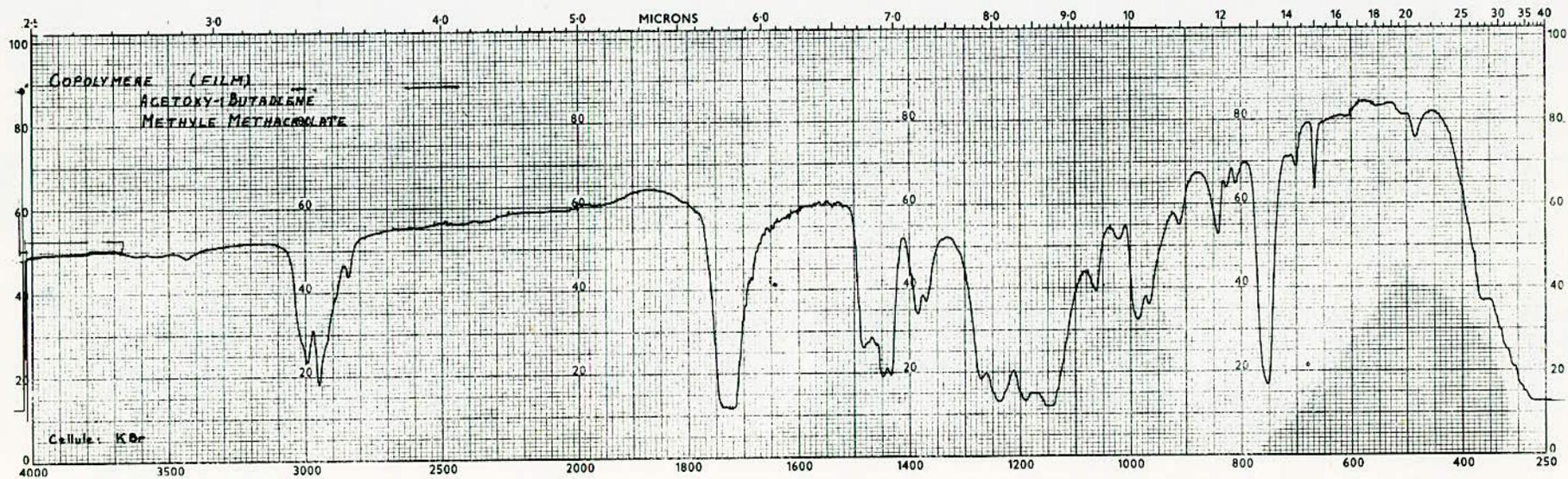
Les copolymères Ac.V - AcB<sub>1</sub> et AN - AcB<sub>1</sub> étant très peu solubles dans le benzène, leur  $\bar{M}_n$  n'a pas pu être déterminée.

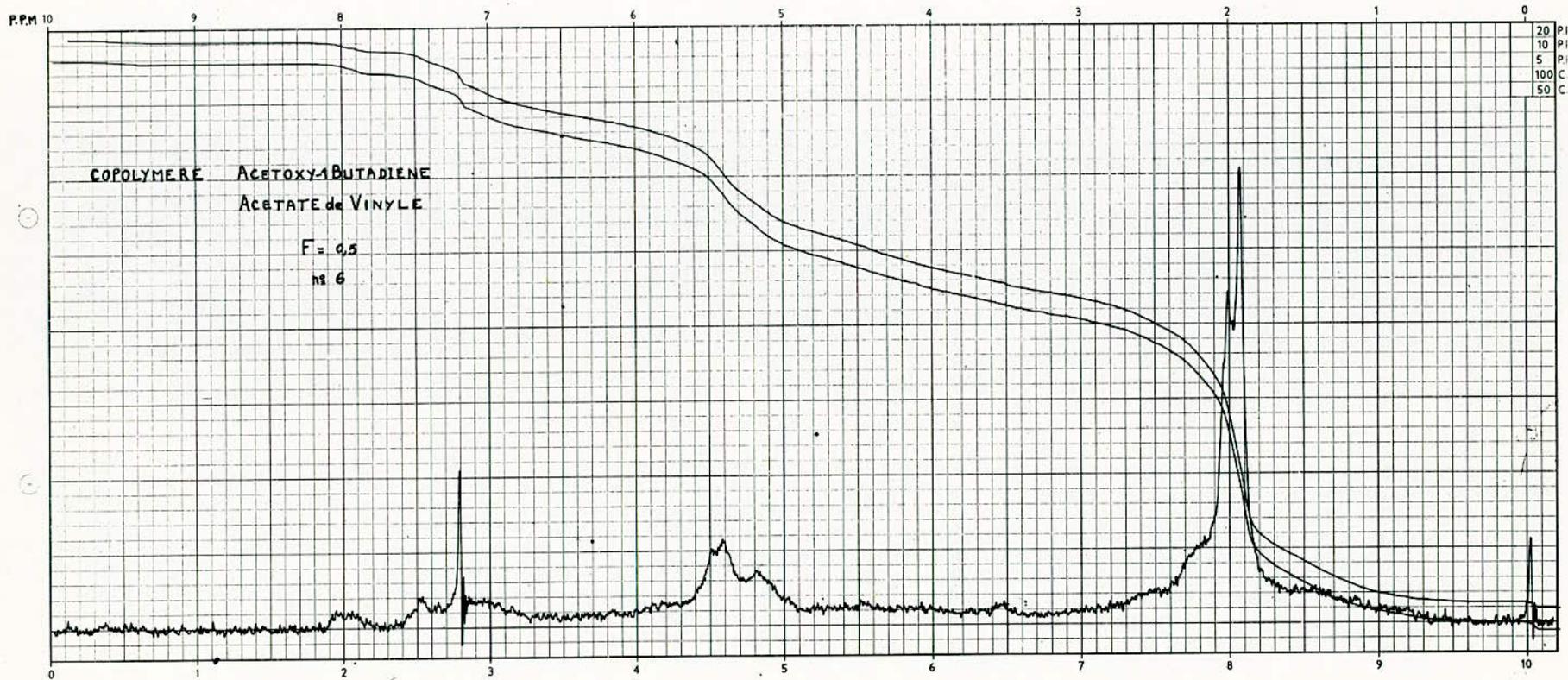
Les copolymères styrène - AcB<sub>1</sub> et M.M.A. - AcB<sub>1</sub> ont une  $\bar{M}_n > 30\ 000$  (30 000, limite supérieure détectable par l'appareil).

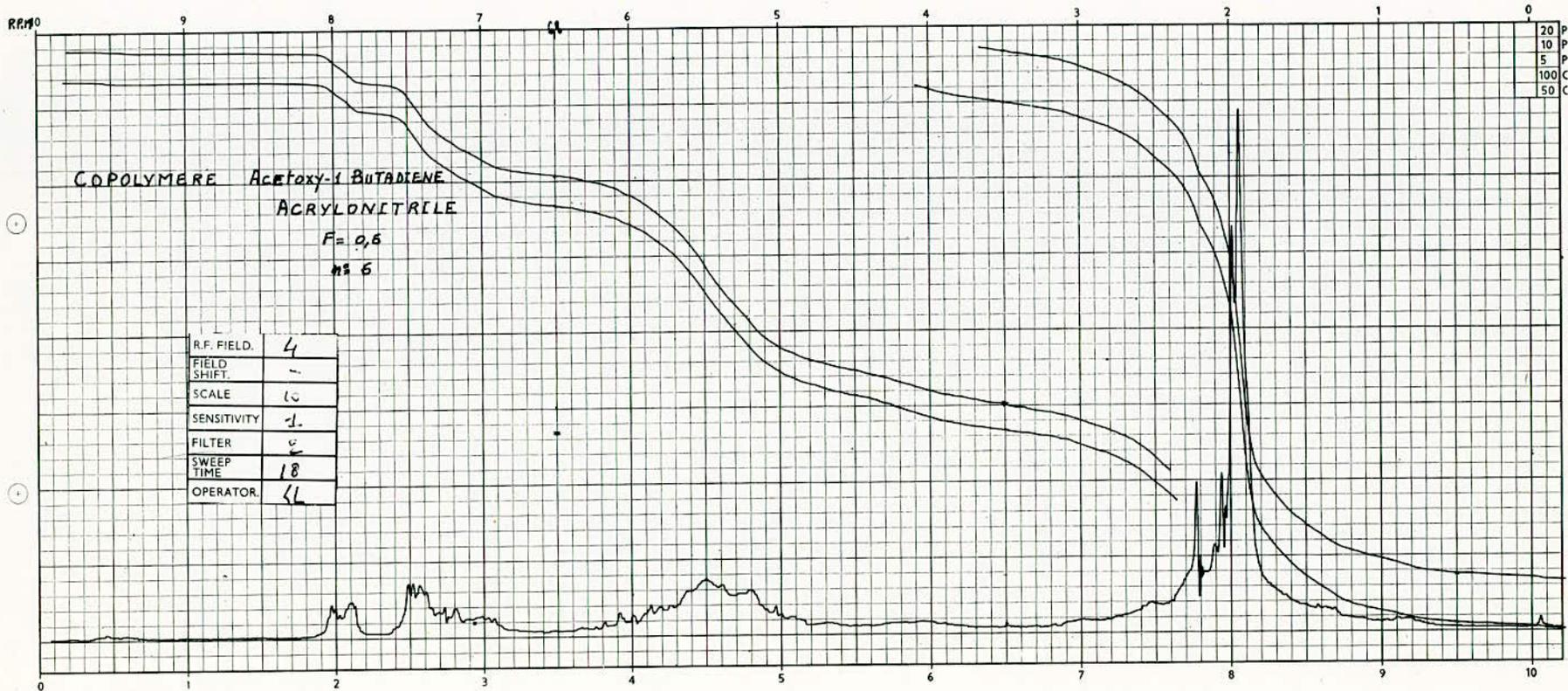


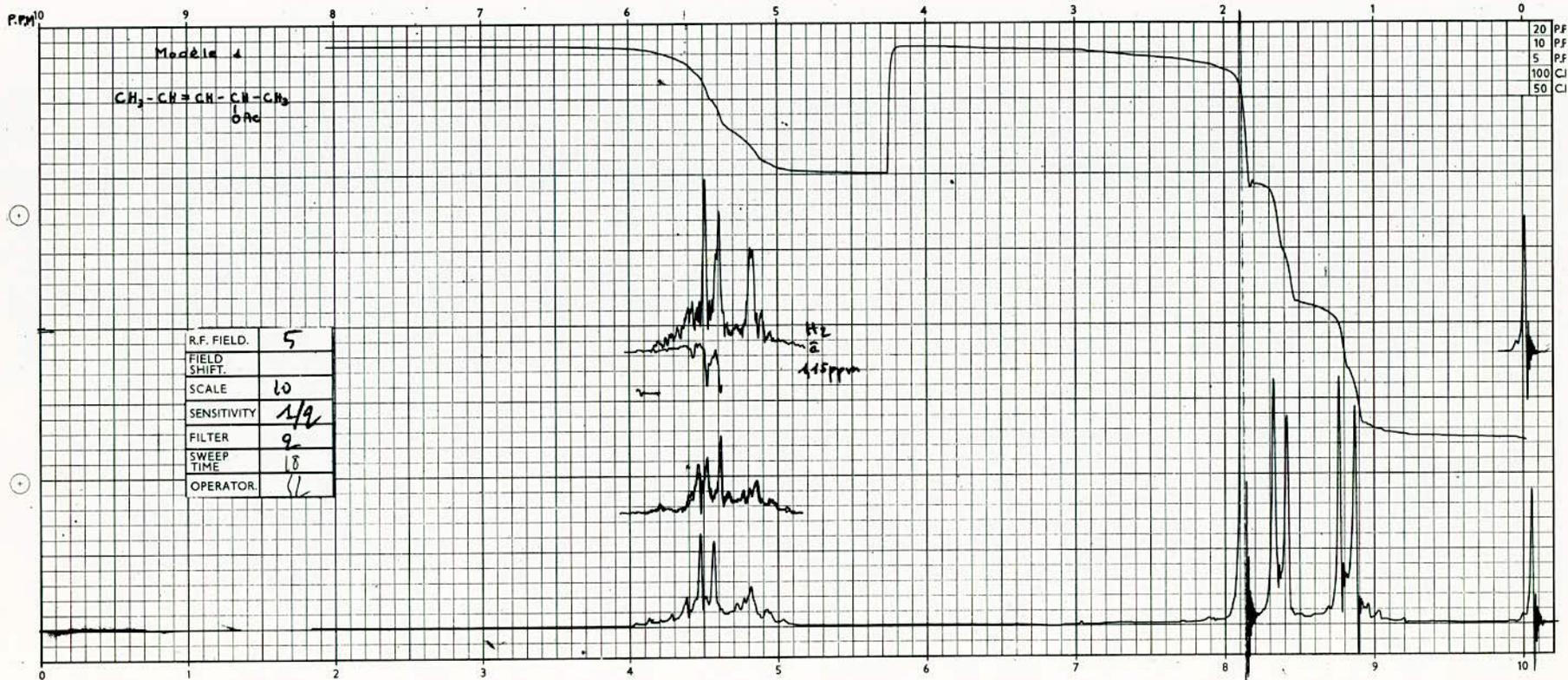


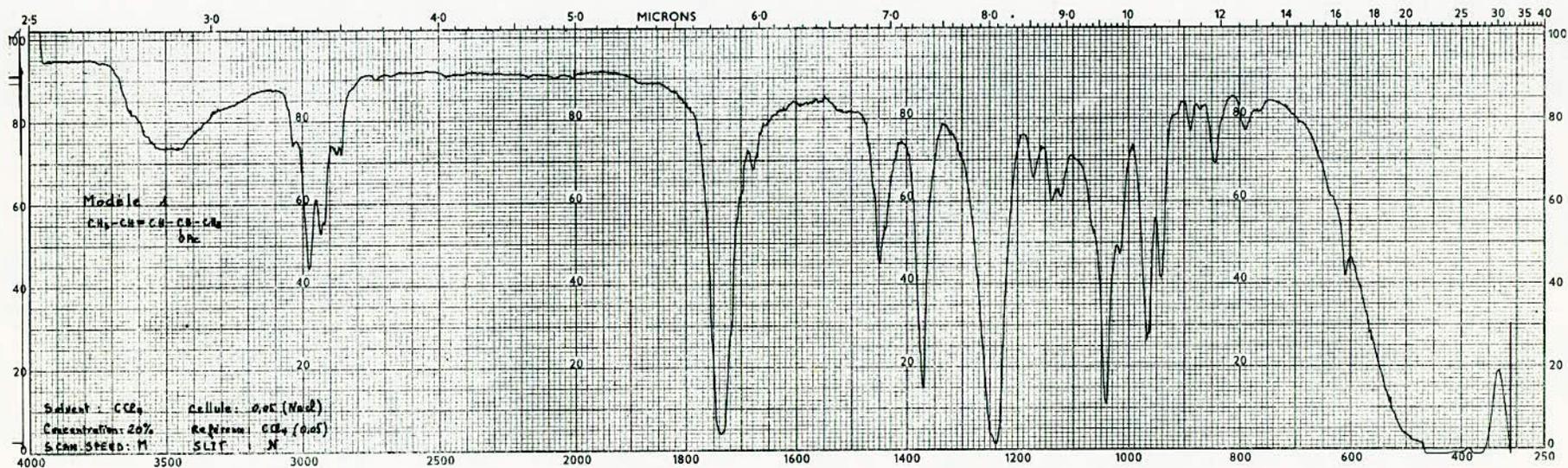












CHAPITRE III. :

INTERPRETATION DES RESULTATS

1. - VALIDITE DES RESULTATS. -

Que ce soit pour un même couple ou pour les différents couples de monomères, les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires, en particulier pendant la même durée et à la même température réactionnelle.

Ceci est une condition nécessaire qu'il a fallu satisfaire afin que la méthode utilisée soit applicable sans restriction.

Dans le cas de l'acétate de Vinyle, on a vu que les rendements étaient insuffisants, pour F assez grand. Dans ces conditions, il aurait été plus exact d'utiliser non pas la méthode de FINEMAN et ROSS, mais plutôt la différenciation de l'équation de composition. Ceci n'était pas possible car pour F moins important le rendement augmentait progressivement jusqu'à atteindre 10 %. On a doublé alors le temps de réaction mais le rendement n'a varié que de très peu.

Dans le cas du méthyle méthacrylate, on a éliminé les deux premiers points expérimentaux qui correspondaient à des taux de conversion plus grands que 20 %.

Ainsi, on a pu se trouver dans un domaine adéquate pour l'application de la méthode en question.

Le fait que le monomère soit un diène et qu'il présente un groupement fonctionnel en bout de chaîne (Acétoxy) entraîne que sa réactivité est supérieure aux réactivités des autres monomères en copolymérisation avec celui-ci. Ce qui est en accord avec les résultats obtenus ( $r_1 > r_2$ ).

A l'exception du cas où l'on a alternance (Acrylonitrile) l'acétoxy - 1 butadiène a une plus grande aptitude à la copolymérisation, que les autres monomères envisagés.

Dans le cas du styrène et du M.M.A, le radical  $M_1^{\cdot}$  ainsi que  $M_2^{\cdot}$  réagissent de préférence sur le monomère  $M_1$  (Acétoxy - 1 - butadiène).

La résolution des équations pour les différents couples nous a donné pratiquement une même valeur pour  $e$ , soit  $e = -1,2$ . Le calcul de  $Q$  à partir du styrène d'équation, nous a donné une même valeur de  $Q$ , pour un même couple.

Pour la valeur de  $Q$ , les seuls résultats retenus, sont ceux obtenus à partir des deux premières séries d'expériences (système, M.MA), car dans les deux autres cas, soit que la méthode s'applique mal (rendements trop faibles dans le cas de l'acétate de Vinyle : réactions secondaires importantes), ou ne s'applique pas du tout, c'est le cas de l'acrylonitrile (Alternance), où le calcul est dénué de sens. La valeur de  $Q$  qui a été prise en considération est celle obtenue en faisant la moyenne arithmétique des valeurs données par les deux premiers couples ; soit  $Q = 3,5$ .

## 2. - COMPARAISON ENTRE LES DEUX ETUDES. -

### a) - Coefficients de réactivité $r_1$ et $r_2$ :

Les résultats donnés par l'étude Russe (I.T.L.), concernant les coefficients de réactivité  $r_1$  et  $r_2$  pour les deux couples : PAB - Styrène et PAB - M.M.A ne sont pas en contradiction avec les résultats que nous avons obtenu pour les mêmes couples. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

.../...

	Copolymère Ac.B - Styrène -		Copolymère Ac.B - M.M.A. -	
	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$
Etude "I.T.L."	2,4	0,30	1,2	0,35
Notre étude	2,5	0,32	0,64	0,17

Pour le système styrène - AcB, nous trouvons pratiquement les mêmes valeurs, mais dans le cadre de leur étude, il était question d'un mélange d'isomères -1, -2, ce qui obligerait à admettre que chaque isomère joue le même rôle dans la copolymérisation, ce qui semble peu probable a priori étant donné que la réactivité spécifique d'un monomère est déterminée en particulier par l'effet de résonance: Or les formules limites que ~~la réactivité spécifique d'un monomère est déterminée en particulier par l'effet de résonance. Or les formules limites que l'on~~ peut écrire pour le centre actif sont très différentes pour les deux isomères, de structures différentes.

Pour le système M.M.A - Ac.B, nous trouvons des valeurs de  $r_1$  et  $r_2$  moitié de celles trouvées par "I.T.L.", cela nous conduit à prévoir une réactivité plus grande pour l'acétoxy - 2 - butadiène.

L'erreur sur les coefficients de réactivité étant directement proportionnelle à l'erreur commise sur la détermination de  $f$ , il est donc très important d'utiliser la meilleure méthode pour la détermination de cette valeur.

On peut donc en déduire une certaine insuffisance dans le cas de l'étude Russe, qui est basée sur l'analyse spectrale en I.R., méthode peu efficace en analyse quantitative, à moins d'effectuer un étalonnage rigoureux (et par conséquent très long).

.../...

b) - Système Q - e :Tableau des résultats relatif aux deux études :

	Ac.B		Butadiène*		Isoprène*	
	e	Q	e	Q	e	Q
Etude "I.T.L."	- 0,26	2,05	- 1,05	2,39	- 1,22	3,33
Notre étude	- 1,2	3,5	* valeurs données par la table <sup>5</sup>			

- e

Le caractère polaire d'un radical ou d'un monomère correspondant sera caractérisé par une valeur de e. Une valeur positive de e s'interprète comme un retrait d'électron de la double liaison.

La polarité d'une double liaison est déterminée par la structure des substituants. Un substituant électro-attractif polarisera positivement la double liaison, un substituant électro-répulsif la polarisera négativement.

L'acétoxy - 1 butadiène comme l'acétoxy-2 butadiène sont des diènes comme le butadiène, la seule différence avec celui-ci est la présence d'un groupement fonctionnel (-O Ac) (sur C<sub>1</sub> ont C<sub>2</sub> d'une double liaison).

Le substituant étant électro-attractif, il aura tendance d'élever la valeur de e du butadiène, mais le fait que dans notre cas nous avons deux doubles liaisons, l'effet mésomère répulseur l'emporte sur l'effet inductif attracteur ( $| + M | > | - I |$ ), et la valeur de e est abaissée. Ceci est en accord avec la valeur qu'on a trouvé soit  $e = - 1,2$ .

.../...

Dans le cas de l'isoprène, nous remarquerons le même effet, la valeur de  $e$  passe de  $e = - 1,05$  (Butadiène) à  $e = - 1,22$  (Isoprène).

On constate d'après la table<sup>5</sup> donnant les valeurs des facteurs de réactivités  $Q$  et  $e$ , quand on passe de l'éthylène de vinyle,  $e$  passe de  $e = - 0,20$  à  $e = - 0,22$  (diminution faible mais conjugaison peu étendue).

A partir de ce qu'il vient d'être dit, on peut en déduire que la valeur de  $e = - 0,26$  donnée par "I.T.L." est certainement erronée dans une mesure difficile à apprécier (les auteurs ne donnent pas l'erreur sur les différentes constantes calculées).

- Q :

Du fait que le radical relatif au butadiène est stabilisé par résonance (2 = conj), la valeur de  $Q$  correspondante est élevée ( $Q = 2,39$ ).

Le radical relatif à l'isoprène étant plus stabilisé par résonance, il lui correspond une valeur de  $Q$  plus élevée ( $Q = 3,33$ ). Le radical de l'acétoxy - 1 butadiène étant fortement stabilisé, il lui correspond certainement une valeur de  $Q$  plus élevée que celle du butadiène et plus élevée ou du même ordre que celle de l'isoprène ( $Q = 3,5$ ).

La valeur  $e = 2,05$  donnée par "I.T.L." est donc un peu faible, alors que celle que nous trouvons pour l'acétoxy - 1 - butadiène est du même ordre que celle donnée pour l'isoprène, ce qui semble logique.

BIBLIOGRAPHIE. -

- (1) - CA. MACAROV, LN. VOROLIOV, GM. TOMACHEVECKE, AF. NIKOLAEV,  
AA. PETROV, VYSKOMOL. SOEDIN, Ser. B, 13, (1971) p. 222.
  - (2) - F.R. MAYO et F.M. LEWIS J. Am. Chem. Soc, 66, 1594, (1944)
  - (3) - M. FINEMAN et S.D. ROSS, J. Polymer. Sci, 5, 295, 65, (1950)
  - (4) - T. ALFREY et C.C. PRICE, J. Polymer. Sci. 2, 101, (1947).
  - (5) - G.E. HAM, Copolymérisation, Interscience (1964)  
CHIMIE MACROMOLECULAIRE, Tome I, p : 259 (1970).
-

### CONCLUSION

Dans notre étude, nous avons montré que l'acétoxy - 1 butadiène est beaucoup plus réactif que les comonomères étudiés c'est-à-dire que le copolymère est toujours plus riche en AcB<sub>1</sub>, que le mélange de monomères utilisés.

La comparaison entre les résultats de l'étude réalisée par "I.T.L." et nos résultats a été faite sous toute réserve du fait qu'au départ, il ne s'agissait pas des mêmes données.

Le travail qui reste à faire est de déterminer les coefficients de l'acétoxy - 2 butadiène et surtout d'étudier la copolymérisation des deux isomères ; ceci permettra d'obtenir les valeurs propres aux monomères (2 isomères) et dans ce cas les critiques sur l'étude des mélanges seront fondées. Il serait aussi intéressant d'étudier les propriétés physico-chimiques des copolymères de l'acétoxy - 1 butadiène.

